



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110312954 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 201880012963.X	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2018.02.13	G02B 5/20 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 110312954 A	G08J 5/18 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.10.08	G08K 3/34 (2006.01)
(30) 优先权数据 2017-031751 2017.02.23 JP	G08K 3/16 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2019.08.20	G08L 83/05 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/JP2018/004863 2018.02.13	G08L 83/06 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02018/155253 JA 2018.08.30	G08L 83/07 (2006.01)
(73) 专利权人 东丽株式会社 地址 日本东京都	G09K 11/61 (2006.01)
(72) 发明人 石田丰 神崎达也 长濑亮	G09K 11/64 (2006.01)
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256 代理人 杨宏军 焦成美	G09K 11/66 (2006.01)
	H01L 33/50 (2010.01)
	G09K 11/67 (2006.01)
	(56) 对比文件
	WO 2015093329 A1, 2015.06.25
	JP 2013001792 A, 2013.01.07
	CN 103154146 A, 2013.06.12
	JP 2014022704 A, 2014.02.03
	JP 2014116587 A, 2014.06.26
	审查员 秦玉珍
	权利要求书2页 说明书67页 附图7页

(54) 发明名称

荧光体片材、使用其的LED芯片及LED封装件、LED封装件的制造方法、以及包含LED封装件的发光装置、背光模组及显示器

(57) 摘要

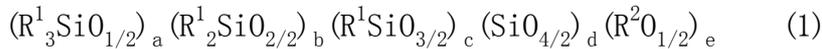
根据本发明,能够提供切断等加工性优异、与LED芯片的粘接性也良好的荧光体片材。本发明为包含荧光体及有机硅树脂的荧光体片材,所述荧光体片材的温度25℃时的储能弹性模量为0.01MPa以上,温度100℃时的储能弹性模量小于0.01MPa,并且,温度140℃时的储能弹性模量G'为0.05MPa以上。

1. 一种荧光体片材, 其为包含荧光体及有机硅树脂的荧光体片材, 所述荧光体片材的 25℃时的储能弹性模量 G' 为0.01MPa以上, 100℃时的储能弹性模量 G' 小于0.01MPa, 并且, 140℃时的储能弹性模量 G' 为0.05MPa以上,

其中, 所述有机硅树脂为至少包含下述的(A)~(D)成分 of 的交联性有机硅组合物的交联物,

(A) 平均单元式(1)表示的具有支链结构的有机聚硅氧烷,

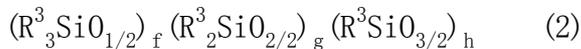
[化学式1]



平均单元式(1)中, R^1 为碳原子数1~14的一价烷基, 至少一个为芳基, 并且, 至少一个为碳原子数2~6的链烯基; R^2 为氢原子或碳原子数1~6的烷基; a 、 b 、 c 、 d 及 e 为满足 $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.6$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、且 $a+b+c+d+e=1$ 的数;

(B) 平均单元式(2)表示的具有支链结构的有机聚硅氧烷,

[化学式2]



平均单元式(2)中, R^3 为碳原子数1~14的一价烷基, 至少一个为芳基, 并且, 至少一个为碳原子数2~6的链烯基; f 、 g 及 h 为满足 $0.1 < f \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq g \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq h \leq 0.5$ 、且 $f+g+h=1$ 的数;

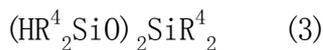
(C) 一分子中具有至少两个Si-H键、且与硅原子键合的有机基团中的12~70摩尔%为芳基的有机聚硅氧烷;

(D) 氢化硅烷化反应应用催化剂。

2. 如权利要求1所述的荧光体片材, 其中, 相对于所述(A)成分100重量份而言, 所述(B)成分的含量为10重量份以上且95重量份以下。

3. 如权利要求1或2所述的荧光体片材, 其中, (C)成分为平均单元式(3)表示的有机聚硅氧烷,

[化学式3]



平均单元式(3)中, R^4 为芳基、碳原子数1~6的烷基或环烷基; 其中, R^4 中的12~70摩尔%为芳基。

4. 如权利要求1或2所述的荧光体片材, 其中, 所述荧光体的含量为40重量%以上且90重量%以下。

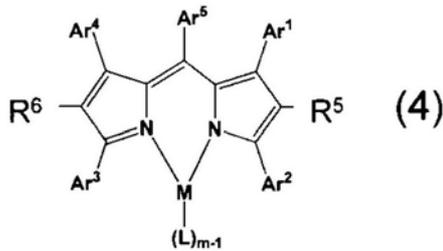
5. 如权利要求1或2所述的荧光体片材, 其中, 所述荧光体包含 β 型赛隆荧光体及通式 $A_2MF_6:Mn$ 表示的Mn活化复合氟化物荧光体,

通式 $A_2MF_6:Mn$ 中, A 为选自由Li、Na、K、Rb及Cs组成的组、且至少包含Na及/或K的一种以上的碱金属, M 为选自由Si、Ti、Zr、Hf、Ge及Sn组成的组中的一种以上的四价元素。

6. 如权利要求1或2所述的荧光体片材, 其特征在于, 所述荧光体为亚甲基吡咯化合物。

7. 如权利要求6所述的荧光体片材, 其特征在于, 所述荧光体为通式(4)表示的化合物,

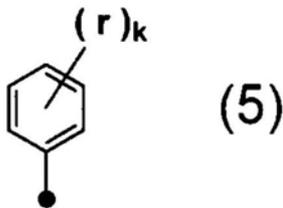
[化学式4]



R^5 、 R^6 、 $Ar^1 \sim Ar^5$ 及L可以相同也可以不同,选自氢、烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、环烯基、炔基、羟基、巯基、烷氧基、烷基硫基、芳基醚基、芳基硫基醚基、芳基、杂芳基、杂环基、卤素、卤代烷烃、卤代烯烃、卤代炔烃、氰基、醛基、羰基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基、硅氧烷基、与相邻取代基之间形成的稠合环及脂肪族环;M表示m价的金属,为选自硼、铍、镁、铬、铁、镍、铜、锌、铂中的至少一种。

8.如权利要求7所述的荧光体片材,其中,通式(4)的M为硼,L为氟或含氟芳基,m-1为2。

9.如权利要求7或8所述的荧光体片材,其中,通式(4)中, Ar^5 为通式(5)表示的基团,
[化学式5]



r选自氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、羟基、硫醇基、烷氧基、烷基硫基、芳基醚基、芳基硫基醚基、芳基、杂芳基、卤素、氰基、醛基、羰基、羧基、氧基羰基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基、硅氧烷基、硼烷基、氧化膦基组成的组;k为1~3的整数;k为2以上时,r各自可以相同也可以不同。

10.一种LED芯片,其具备权利要求1~9中任一项所述的荧光体片材或其固化物。

11.一种LED封装件,其具备权利要求1~9中任一项所述的荧光体片材或其固化物。

12.一种LED封装件的制造方法,其包括:

将权利要求1~9中任一项所述的荧光体片材裁切为单片的工序;及

将已裁切为单片的所述荧光体片材粘贴于LED芯片的工序。

13.如权利要求12所述的LED封装件的制造方法,其中,将所述荧光体片材粘贴于所述LED芯片的发光面的避开电极的部分。

14.一种LED封装件的制造方法,其包括:

将权利要求1~9中任一项所述的荧光体片材一并地粘贴于晶片上所形成的多个LED芯片的工序;及

一并地进行所述晶片的切割、和粘贴有所述荧光体片材的LED芯片的单片化的工序。

15.如权利要求12~14中任一项所述的LED封装件的制造方法,其中,将所述荧光体片材粘贴于所述LED芯片时的加热温度为60℃以上且250℃以下。

16.一种发光装置,其包含权利要求11所述的LED封装件。

17.一种背光模组,其包含权利要求11所述的LED封装件。

18.一种显示器,其包含权利要求11所述的LED封装件。

荧光体片材、使用其的LED芯片及LED封装件、LED封装件的制造方法、以及包含LED封装件的发光装置、背光模组及显示器

技术领域

[0001] 本发明涉及荧光体片材、使用其的LED芯片及LED封装件、LED封装件的制造方法、以及包含LED封装件的发光装置、背光模组及显示器。

背景技术

[0002] 就发光二极管(LED, Light Emitting Diode)而言,在其发光效率显著提高的背景下,以低电力消耗、长寿命、设计性等为特长,不仅在液晶显示器(LCD, Liquid Crystal Display)的背光源用途、车辆的头灯等车载领域,而且在普通照明用途中,其市场也正在急剧扩展。由于LED的环境负荷也低,因此期待今后其在普通照明领域也形成巨大的市场。

[0003] LED的发光光谱依赖于形成LED芯片的半导体材料,因而其发光颜色受到限制。因此,为了使用LED来得到用于LCD的背光源、普通照明的白色光,需要在LED芯片上配置适合于各芯片的无机荧光体,将发光波长进行转换。具体而言,提出了在发蓝色光的LED芯片上设置黄色荧光体的方法、在发蓝色光的LED芯片上设置红色荧光体及绿色荧光体的方法等。

[0004] 作为在LED芯片上设置荧光体的具体方法之一,提出了在LED芯片上粘贴含有荧光体的片材(以下,称为“荧光体片材”)的方法(例如,参见专利文献1~4)。该方法与以往已实用化的、将在树脂中分散荧光体而得到的荧光体组合分配至LED芯片上并使其固化的方法相比,容易使配置于LED芯片上的荧光体的量为恒定量。结果,从能够使所得到的白色LED的颜色、亮度均匀的方面考虑是优异的。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2009-235368号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2010-123802号公报

[0009] 专利文献3:日本专利2011-102004号公报

[0010] 专利文献4:日本专利第5287935号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 在使用将荧光体片材粘贴于LED芯片上的方法的情况下,需要实施下述加工:将荧光体片材单片化为LED芯片的大小时的切断加工;荧光体片材中相当于LED芯片上的电极部等的部分的开孔加工;等等。因此,要求加工性优异的荧光体片材。

[0013] 另一方面,对于荧光体片材而言,为了粘贴于LED芯片上而要求具有粘接性。专利文献4中公开了:通过使用包含某特定有机聚硅氧烷的有机硅组合物,从而可得到向LED芯片粘贴前的加工性优异、并且向LED芯片粘贴时的粘接性也优异的荧光体片材。但是,就该荧光体片材而言,在向LED芯片粘贴后,荧光体片材的固化性不充分,因此未得到可令人满意的粘接性。因而,粘贴有该荧光体片材的LED芯片具有因粘接性不良而使亮度降低这样的

课题。

[0014] 为了解决上述课题,本发明的目的在于提供同时实现切断等加工性和与LED芯片的粘接性的荧光体片材。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 即,本发明为包含荧光体及有机硅树脂的荧光体片材,所述荧光体片材的25℃时的储能弹性模量 G' 为0.01MPa以上,100℃时的储能弹性模量 G' 小于0.01MPa,并且,140℃时的储能弹性模量 G' 为0.05MPa以上。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明,能够提供切断等加工性优异、与LED芯片的粘接性也良好的荧光体片材。

附图说明

[0019] [图1A]为使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的一例。

[0020] [图1B]为使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的一例。

[0021] [图2]为使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的制造方法的一例。

[0022] [图3]为本发明的实施方式涉及的荧光体片材的粘贴方法的一例。

[0023] [图4]为本发明的实施方式涉及的荧光体片材的粘贴方法的一例。

[0024] [图5]为本发明的实施方式涉及的荧光体片材的粘贴方法的一例。

[0025] [图6]为使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的制造方法的一例。

[0026] [图7]为使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的制造方法的一例。

具体实施方式

[0027] 以下,对本发明涉及的荧光体片材、使用其的LED芯片及LED封装件、LED封装件的制造方法、以及包含LED封装件的发光装置、背光模组及显示器的优选实施方式详细地进行说明。但是,本发明并不限于以下的实施方式,可根据目的、用途而进行各种变更而实施。

[0028] <荧光体片材>

[0029] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材包含荧光体及有机硅树脂,25℃时的储能弹性模量 G' 为0.01MPa以上,100℃时的储能弹性模量 G' 小于0.01MPa,并且,140℃时的储能弹性模量 G' 为0.05MPa以上。

[0030] 就本发明的实施方式涉及的荧光体片材而言,通过使25℃时的储能弹性模量 G' 为0.01MPa以上,从而在室温(25℃)条件下弹性充分。因此,相对于利用刃物进行的切断加工等的快速剪断应力,荧光体片材以切断部位周围不发生变形的的方式被切断,可获得高尺寸精度的加工性。

[0031] 25℃时的储能弹性模量 G' 的上限没有特别限制,从样品的操作容易度的观点考虑,优选为2.0MPa以下。

[0032] 就本发明的实施方式涉及的荧光体片材而言,通过使100℃时的储能弹性模量 G'

小于0.01MPa,从而100℃时片材的粘性充分,流动性高。因此,通过将具备该物性的荧光体片材一边于100℃以上加热一边向LED芯片粘贴,从而荧光体片材追随LED芯片的发光面的形状而快速流动、变形,因此可获得荧光体片材与LED芯片的高密合性。由此,从LED芯片取出光的光取出性提高,亮度提高。

[0033] 100℃时的储能弹性模量 G' 的下限没有特别限制,但在向LED芯片上进行加热粘贴时若荧光体片材的流动性过高,则在粘贴前通过切断、开孔而加工成的形状在粘贴时变得无法保持,因此优选为0.005MPa以上。

[0034] 就本发明的实施方式涉及的荧光体片材而言,通过使140℃时的储能弹性模量 G' 为0.05MPa以上,从而能够使LED芯片最终稳定地运作。若于140℃以上对具备该物性的荧光体片材进行加热,则片材的完全固化迅速地完成,树脂整体一体化,因此荧光体片材与LED芯片的粘接性提高。由此,LED封装件的亮度也提高。另外,由于在LED芯片与荧光体片材的界面部分处不易受到LED点亮时的热的影响,因此LED芯片与荧光体片材的剥离被抑制。因此,LED封装件的可靠性提高。

[0035] 此处,所谓储能弹性模量 G' ,是指使用流变仪进行荧光体片材的动态粘弹性测定(温度依赖性)时的储能弹性模量 G' 。动态粘弹性是指,在对材料以某正弦频率施加剪切应变时,在达到恒常状态时表现出剪断应力,将该剪切应力分解为应变与相位一致的成分(弹性成分)、和应变与相位相差90°的成分(粘性成分),对材料的动态力学特性进行分析的方法。

[0036] 就动态粘弹性测定(温度依赖性)而言,可以使用通常的粘度·粘弹性测定装置来进行动态粘弹性测定。本发明中,设为在以下的条件下进行测定时的值。

[0037] 测定装置:粘度·粘弹性测定装置HAAKE MARSIII

[0038] (Thermo Fisher SCIENTIFIC制)

[0039] 测定条件:0SC温度依赖测定

[0040] 几何形状:平行圆板型(20mm)

[0041] 测定时间:1980秒

[0042] 角频率:1Hz

[0043] 角速度:6.2832rad/秒

[0044] 温度范围:25~200℃(有低温温度控制功能)

[0045] 升温速度:0.08333℃/秒

[0046] 样品形状:圆形(直径18mm)

[0047] 样品厚度:50μm以上。

[0048] 测定样品的厚度为50μm以上时,能够稳定地进行动态粘弹性测定。样品厚度小于50μm时,可以将数片叠合,并在100℃的加热板上加热压接,制作一体化的膜(片材),从而制作所期望的厚度的样品。

[0049] 相位与剪切应变一致的应力成分除以剪切应变而得到的量为储能弹性模量 G' 。储能弹性模量 G' 表示各温度时材料相对于动态应变而言的弹性,与荧光体片材的硬度相关。因此,各测定温度时的储能弹性模量 G' 对荧光体片材相关的以下这样的特性产生影响。例如,25℃时,储能弹性模量 G' 对荧光体片材的加工性产生影响,100℃时,对荧光体片材的流动性和粘接性产生影响,140℃时,对荧光体片材的固化性和粘接性产生影响。

[0050] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材的厚度没有特别限制,优选为10 μm 以上且1000 μm 以下。作为下限,更优选为30 μm 以上。作为上限,更优选为200 μm 以下,更进一步优选为100 μm 以下,进一步优选为50 μm 以下。荧光体片材的厚度为1000 μm 以下时,耐裂纹性尤其优异,200 μm 以下时,耐热性尤其优异。

[0051] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材可以为根据需要具备其他层的层叠体。作为其他层,例如可举出基材、阻隔层等。

[0052] (有机硅树脂)

[0053] 从透明性、耐热性的方面考虑,本发明的实施方式涉及的荧光体片材主要包含有机硅树脂。

[0054] 作为本发明中使用的有机硅树脂,优选固化型有机硅树脂。固化型有机硅树脂可以为一液型、二液型(三液型)中的任意液体构成。作为借助空气中的水分或催化剂而发生缩合反应的类型,固化型有机硅树脂包括脱醇型、脱肟型、脱乙酸型、脱羟胺型等。另外,有借助催化剂而发生氢化硅烷化反应类型的加成反应型。可以使用这些中任意类型的固化型有机硅树脂。特别地,从没有伴随固化反应的副产物、固化收缩小的方面、和容易通过加热来加快固化的方面考虑,更优选加成反应型的有机硅树脂。

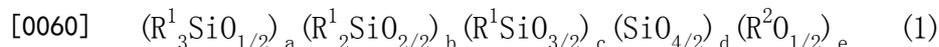
[0055] 作为一例,加成反应型的有机硅树脂通过含有键合于硅原子的链烯基的化合物与具有键合于硅原子的氢原子的化合物的氢化硅烷化反应而形成。

[0056] 作为“含有键合于硅原子的链烯基的化合物”,例如,可举出乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、丙烯基三甲氧基硅烷、降冰片烯基三甲氧基硅烷、辛烯基三甲氧基硅烷等。作为“具有键合于硅原子的氢原子的化合物”,例如,可举出甲基氢聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷-CO-甲基氢聚硅氧烷、乙基氢聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷-CO-甲基苯基聚硅氧烷等。作为加成反应型的有机硅橡胶,可举出通过这样的材料的氢化硅烷化反应而形成的橡胶。另外,作为有机硅树脂,此外还可利用例如日本特开2010-159411号公报中记载的这样的已知树脂。

[0057] 本发明中,有机硅树脂优选为至少包含下述的(A)~(D)成分 of 交联性有机硅组合物(以下,称为“本组合物”)的交联物。此处,有机硅树脂中,本组合物的交联物优选为20重量%以上,更优选为50重量%以上,进一步优选为80重量%以上。

[0058] (A) 平均单元式(1)表示的具有支链结构的有机聚硅氧烷。

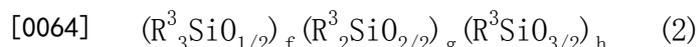
[0059] [化学式1]



[0061] (平均单元式(1)中, R^1 是碳原子数1~14的一价烷基,并且至少一个为芳基且至少一个为碳原子数2~6的链烯基。 R^2 为氢原子或碳原子数1~6的烷基。 a 、 b 、 c 、 d 、及 e 为满足 $0 \leq a \leq 0.1$ 、 $0.2 \leq b \leq 0.9$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.6$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、且 $a+b+c+d+e=1$ 的数。)

[0062] (B) 平均单元式(2)表示的具有支链结构的有机聚硅氧烷。

[0063] [化学式2]



[0065] (平均单元式(2)中, R^3 是碳原子数1~14的一价烷基,并且至少一个为芳基且至少一个为碳原子数2~6的链烯基。 f 、 g 及 h 为满足 $0.1 < f \leq 0.4$ 、 $0.2 \leq g \leq 0.5$ 、 $0.2 \leq h \leq 0.5$ 、且 $f+g+h=1$ 的数。)

[0066] (C) 一分子中具有至少两个Si-H键、且与硅原子键合的有机基团中12~70摩尔%为芳基的有机聚硅氧烷。

[0067] (D) 氢化硅烷化反应用催化剂。

[0068] (A) 成分的有机聚硅氧烷具有芳基,从而使得能够提高与(B)成分~(D)成分的相容性。另外,(A)成分的有机聚硅氧烷具有碳原子数2~6的链烯基,从而使(A)成分~(C)成分的分交联反应得以发生。另外,(A)成分的有机聚硅氧烷具有支链结构,从而使得固化性提高,能够获得与LED芯片的良好粘接性。

[0069] 所谓支链结构,表示下述结构:在平均单元式中,基本结构单元具有T单元($\text{RSiO}_{3/2}$)、Q单元($\text{SiO}_{4/2}$)。此处,平均单元式中,将硅原子上带有1个由R表示的有机取代基的三官能性单元称为T单元,将硅原子上未带有由R表示的有机取代基的四官能性单元称为Q单元。

[0070] 通过向(A)成分的有机聚硅氧烷中引入支链结构,从而交联反应速度提高,荧光体片材可获得良好的固化性。

[0071] 有机聚硅氧烷中支链结构的存在可通过下述方式确认:对有机聚硅氧烷进行原甲酸三甲酯分解法等处理,然后进行NMR分析、GPC-MALS分析。

[0072] 特别地,GPC-MALS分析中,能够求出有机聚硅氧烷的分子量分布和旋转半径。因此,通过将同一分子量成分的有机聚硅氧烷中旋转半径小的成分进行确定,从而能够确认支链结构的存在。

[0073] 平均单元式(1)中,a、b、c、d及e的各值为下述范围:使所得到的交联物于室温获得充分的硬度,并且高温时的软化对于实施本发明而言是充分的。

[0074] (B)成分的有机聚硅氧烷通过具有芳基,从而使得与(A)成分相容。由此,能够维持包含该有机硅树脂的荧光体片材的固化膜的机械强度、和透明性。另外,(B)成分的有机聚硅氧烷具有碳原子数2~6的链烯基,从而使(A)成分~(C)成分的分交联反应得以发生。另外,(B)成分的有机聚硅氧烷具有支链结构,从而使得固化性提高,能够获得与LED芯片的良好粘接性。

[0075] 另外,从样品的调配等中的良好操作性的观点考虑,(B)成分的有机聚硅氧烷在25℃时的粘度优选为20Pa·s以下。

[0076] (B)成分的含量相对于(A)成分的100重量份而言优选在10重量份以上且95重量份以下的范围内。这是用于使所得到的交联物于高温充分地软化的范围。

[0077] (C)成分的有机聚硅氧烷在一分子中具有至少两个Si-H键,从而使(A)成分~(C)成分的分交联反应得以发生。另外,(C)成分的有机聚硅氧烷中与硅原子键合的有机基团中的12~70摩尔%为芳基,从而使所得到的交联物于高温充分地软化,并且,维持交联物的透明性和机械强度。

[0078] 特别地,本发明中,(C)成分的有机聚硅氧烷优选为由平均单元式(3)表示的有机聚硅氧烷。

[0079] [化学式3]



[0081] (平均单元式(3)中, R^4 为芳基、碳原子数1~6的烷基或环烷基。其中, R^4 的12~70摩尔%为芳基。)

[0082] 平均单元式(3)中, R^4 优选为苯基、碳原子数1~6的烷基或环烷基。作为 R^4 的烷基,例如,可例举甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、庚基。作为 R^4 的环烷基,例如,可例举环戊基、环庚基。需要说明的是, R^4 内,苯基的含量优选在30~70摩尔%的范围内。其是使所得到的交联物于高温充分地软化、并且能够保持交联物的透明性和机械强度的范围。

[0083] (C)成分的含量优选为使(C)成分中的与硅原子键合的氢原子相对于(A)成分中的链烯基与(B)成分中的链烯基的总量而言的摩尔比成为0.5~2的范围的量。其用于使所得到的交联物于室温获得充分的硬度。

[0084] (D)成分的氢化硅烷化反应用催化剂为用于促进(A)成分中及(B)成分中的链烯基同(C)成分中的与硅原子键合的氢原子的氢化硅烷化反应的催化剂。作为(D)成分,例如,可例举铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂。这些之中,从能够显著促进本组合物的固化的方面考虑,优选铂系催化剂。

[0085] 作为该铂系催化剂,可例举铂微粉末、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-链烯基硅氧烷络合物、铂-烯炔络合物、铂-羰基络合物。特别地,该铂系催化剂优选为铂-链烯基硅氧烷络合物。

[0086] 作为该链烯基硅氧烷,可例举1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、这些链烯基硅氧烷的一部分甲基被乙基、苯基等替换而得到的链烯基硅氧烷、这些链烯基硅氧烷的乙烯基被烯丙基、己烯基等替换而得到的链烯基硅氧烷。特别地,优选1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,这是因为该铂-链烯基硅氧烷络合物的稳定性良好。

[0087] 另外,优选对该铂-链烯基硅氧烷络合物添加1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷等链烯基硅氧烷、二甲基硅氧烷低聚物等有机硅氧烷低聚物,这是因为能够使该铂-链烯基硅氧烷络合物的稳定性提高。特别地,优选对该络合物添加链烯基硅氧烷。

[0088] 就(D)成分的含量而言,只要为用于促进(A)成分中及(B)成分中的链烯基同(C)成分中的与硅原子键合的氢原子的氢化硅烷化反应的充分的量即可,没有特别限定。优选的是,(D)成分的含量为使得(D)成分中的金属原子相对于本组合物而言以质量单位计成为0.01~500ppm的范围内的量。进一步地,(D)成分的含量优选为使该金属原子成为0.01~100ppm的范围的量,尤其优选为使该金属原子成为0.01~50ppm的范围的量。其是使本组合物充分地交联、并且不发生着色等问题的范围。

[0089] 本组合物中作为其他任意的成分可以含有:乙炔基己醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇等炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷、苯并三唑等反应抑制剂。该反应抑制剂的含量没有限定,优选相对于本组合物的重量而言在1~5,000ppm的范围内。通过调节反应抑制剂的含量,从而也能够调节得到的有机硅树脂的储能弹性模量。

[0090] 本发明实施方式涉及的荧光体片材中,有机硅树脂的含量优选为荧光体片材整体的10重量%以上,进一步优选为30重量%以上。另外,有机硅树脂的含量优选为90重量%以下,进一步优选为85重量%以下,更进一步优选为70重量%以下。

[0091] 如后文中详细说明书的,本发明的实施方式涉及的荧光体片材尤其优选用于LED的表面被覆用途。此时,通过使荧光体片材中的有机硅树脂的含有率在上述那样的范围内,从而能够得到显示出优异性能的发光装置。

[0092] (荧光体)

[0093] 荧光体吸收从LED芯片发出的光并将该光的波长进行转换,发出波长与LED芯片的光不同的光。由此,一部分从LED芯片发出的光的、与一部分从荧光体发出的光混合,得到包含白色的多色系的LED。具体而言,通过将蓝色系LED芯片、与吸收从该LED芯片发出的光而发出黄色系的发光色的荧光体进行光学组合,从而能够使用单一的LED芯片而得到白色系的发光。

[0094] 上述那样的荧光体中,有发出绿色光的荧光体、发出蓝色光的荧光体、发出黄色光的荧光体、发出红色光的荧光体等各种荧光体。作为本发明中使用的具体荧光体,可举出无机荧光体、有机荧光体、量子点等已知的荧光体。荧光体可以使用荧光颜料、荧光染料中的任意物质。

[0095] 作为无机荧光体,只要最终能够再现出规定的颜色即可,没有特别限定,可以使用已知的无机荧光体。

[0096] 作为有机荧光体,优选发光光谱在波长500~700nm的区域中具有峰。这样的荧光体被波长400~500nm的范围的激发光所激发,在波长500~700nm的区域发光。上述这样的荧光体中,可举出发出绿色光的荧光体、发出黄色光的荧光体、发出红色光的荧光体。作为本发明中使用的有机荧光体的例子,可举出亚甲基吡咯化合物、香豆素系色素、酞菁系色素、茈系色素、花青系色素、聚苯撑系色素、罗丹明系色素、吡啶系色素、亚甲基吡咯系色素、卟啉色素、噁嗪系色素、吡嗪系色素、芳基磺酰胺·三聚氰胺甲醛共缩合染色物、茈系荧光体等。从颜色再现性的观点考虑,优选使用亚甲基吡咯化合物,尤其优选使用后述的通式(4)表示的有机化合物。

[0097] 量子点是指被激发光激发从而发出荧光的半导体纳米粒子。

[0098] 作为本发明中使用的量子点,从提高耐久性的观点考虑,优选核壳型半导体纳米粒子。作为核,可以使用II-VI族半导体纳米粒子、III-V族半导体纳米粒子、及多元系半导体纳米粒子等。具体而言,可举出CdSe、CdTe、CdS、ZnS、ZnSe、ZnTe、InP、InAs、InGaP等,但并不限于这些。其中,从以高效率发出可见光的观点考虑,优选CdSe、CdTe、InP、InGaP。作为壳,可以使用CdS、ZnS、ZnO、GaAs、及它们的复合体,但并不限于这些。量子点的发光波长通常可通过粒子的组成及尺寸来进行调节。

[0099] 量子点的表面可以配位具有Lewis碱性的配位性基团的配位体。另外,作为Lewis碱性的配位性基团,可举出氨基、羧基、巯基、膦基、及氧化膦基等。具体而言,可举出己胺、癸胺、十六胺、十八胺、油胺、十四胺、十二胺、油酸、巯基丙酸、三辛基膦、及三辛基氧化膦等。其中,优选十六胺、三辛基膦、及三辛基氧化膦,尤其优选三辛基氧化膦。

[0100] 这些配位体所配位的量子点可利用已知的合成方法制作。例如,可以利用C.B.Murray,D.J.Norris,M.G.Bawendi,Journal American Chemical Society,1993,115(19),pp8706-8715、或者The Journal Physical Chemistry,101,pp9463-9475,1997中记载的方法合成。另外,配位体所配位的量子点可以未任何限制地使用市售的量子点。例如,可举出Lumidot(Sigma-Aldrich公司制)。

[0101] 作为本发明中尤其优选使用的荧光体,可举出无机荧光体。以下,针对本发明中使用的无机荧光体进行记述。

[0102] (无机荧光体)

[0103] 本发明中使用的无机荧光体的发光光谱优选在波长500~700nm的区域具有峰。这样的荧光体被波长400~500nm的范围的激发光所激发,在波长500~700nm的区域发光。上述这样的荧光体中,可举出发绿色光的荧光体、发黄色光的荧光体、发红色光的荧光体。

[0104] 对无机荧光体的形状没有特别限制,可以使用球状、柱状等各种形状。

[0105] 作为本发明中使用的无机荧光体的例子,可举出YAG系荧光体、TAG系荧光体、硅酸盐荧光体、氮化物系荧光体、氧氮化物系荧光体、氮化物荧光体、氧氮化物荧光体、Mn活化复合氟化物络合物荧光体等。作为氧氮化物荧光体的优选例,可举出 β 型赛隆荧光体。

[0106] 其中,可优选使用氮化物荧光体、氧氮化物荧光体、Mn活化复合氟化物络合物荧光体,更优选使用 β 型赛隆荧光体、Mn活化复合氟化物络合物荧光体。通过使用这些荧光体,从而可得到高亮度的荧光体片材。

[0107] 另外,本发明的实施方式涉及的荧光体片材优选包含 β 型赛隆荧光体及Mn活化复合氟化物络合物荧光体。

[0108] (β 型赛隆荧光体)

[0109] β 型赛隆为 β 型氮化硅的固溶体,是在 β 型氮化硅晶体的Si位置处取代固溶有Al、并在N位置处取代固溶有O而成的。 β 型赛隆的晶胞(单位晶格)具有2式量的原子,因此作为通式,可以使用 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ 。此处,z为0~4.2。 β 型赛隆的固溶范围非常宽,另外,(Si、Al)/(N、O)的摩尔比必须维持为3/4。 β 型赛隆的通常制法为下述方法:除了氮化硅外,还加入氧化硅和氮化铝、或者加入氧化铝和氮化铝,进行加热。

[0110] β 型赛隆通过在晶体结构内掺入稀土类等发光元素(Eu、Sr、Mn、Ce等),从而形成利用紫外至蓝色光进行激发而显示出波长520~550nm的绿色发光的 β 型赛隆荧光体。

[0111] 本发明中使用的 β 型赛隆荧光体优选使用发光光谱在波长535~550nm的区域具有峰的荧光体。若为这样的范围,则在将本发明的实施方式涉及的荧光体片材应用于LED封装件的情况下,可获得良好的发光特性。另外, β 型赛隆荧光体的平均粒径优选为1 μm 以上,更优选为10 μm 以上,进一步优选为16 μm 以上。另外,优选为100 μm 以下,更优选为50 μm 以下,进一步优选为19 μm 以下。若为这样的范围,则在将本发明的实施方式涉及的荧光体片材应用于LED封装件的情况下,可获得良好的发光特性。

[0112] (KSF荧光体)

[0113] Mn活化复合氟化物络合物荧光体是以Mn为活化剂、以碱金属或碱土金属的氟化物络合物盐作为母体晶体的荧光体。该Mn活化复合氟化物络合物荧光体中,形成母体晶体的氟化物络合物的配位中心优选为四价金属(Si、Ti、Zr、Hf、Ge、Sn),在其周围配位的氟原子数优选为6。

[0114] Mn活化复合氟化物络合物荧光体由通式 $\text{A}_2\text{MF}_6:\text{Mn}$ (此处,A为选自Li、Na、K、Rb及Cs组成的组、并且至少含有Na及/或K的一种以上的碱金属,M为选自Si、Ti、Zr、Hf、Ge及Sn组成的组中的一种以上的四价元素。)表示。上述通式中,为 $\text{K}_2\text{SiF}_6:\text{Mn}$ 的化合物是KSF荧光体。作为本发明中使用的Mn活化复合氟化物络合物荧光体,优选该KSF荧光体。

[0115] Mn活化复合氟化物络合物荧光体的平均粒径优选为1 μm 以上,更优选为10 μm 以上,

进一步优选为20 μm 以上。另外,优选为100 μm 以下,更优选为70 μm 以下,进一步优选为40 μm 以下。若在这样的范围内,则在将本发明的实施方式涉及的荧光体片材应用于LED封装件的情况下,可获得良好的发光特性。

[0116] 本发明中,平均粒径是指中值粒径(D50)。平均粒径可以通过用扫描电子显微镜(SEM)观察荧光体片材而测定。根据观察荧光体片材的截面而得到的二维图像,算出与荧光体粒子的外缘于2点相交的直线的该两个交点间的距离中成为最大时的距离,将其定义为荧光体粒子各自的粒径。针对所观测的荧光体粒子中的200个用该方法算出粒径,在由此得到的粒度分布中,将从小粒径侧起的过筛累计百分率50%的粒径作为D50。

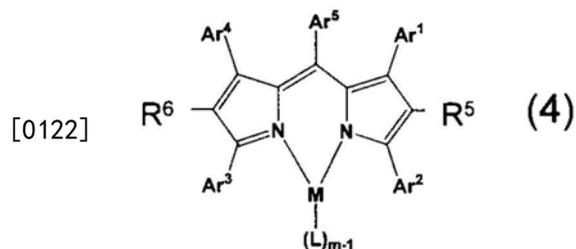
[0117] 将搭载有荧光体片材的LED发光装置作为对象时,可以采用机械研磨法、切片法、CP法(Cross-section Polishing)及聚焦离子束(FIB)加工法中的任意方法进行研磨,以使得能够观测荧光体片材的截面,然后,用SEM观察所得到的截面,根据所得到的二维图像算出上述的平均粒径。

[0118] 本发明中,荧光体片材中的无机荧光体的含量优选为荧光体片材整体的35重量%以上,更优选为40重量%以上,进一步优选为60重量%以上。通过使荧光体片材中的荧光体含有率在这样的范围内,从而能够提高荧光体片材的亮度。需要说明的是,荧光体含有率的上限没有特别规定,从容易制作操作性优异的荧光体片材这样的观点考虑,荧光体片材中的荧光体的含量优选为荧光体片材整体的90重量%以下,更优选为85重量%以下,进一步优选为80重量%以下,更进一步优选为70重量%以下。

[0119] 作为本发明尤其优选使用的荧光体,也可举出通式(4)表示的有机化合物作为有机荧光体。关于本发明中使用的通式(4)表示的有机化合物,下文中记载。

[0120] (通式(4)表示的有机化合物)

[0121] [化学式4]



[0123] 表示本实施方式中的有机化合物的通式(4)中, R^5 、 R^6 、 $Ar^1 \sim Ar^5$ 及L可以相同也可以不同,选自氢、烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、环烯基、炔基、羟基、巯基、烷氧基、烷基硫基、芳基醚基、芳基硫基醚基、芳基、杂芳基、杂环基、卤素、卤代烷基、卤代链烯基、卤代炔基、氰基、醛基、羰基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基、硅氧烷基、与相邻取代基之间形成的稠合环及脂肪族环。M表示m价的金属,为选自硼、铍、镁、铬、铁、镍、铜、锌、铂中的至少一种。上述的全部基团中,氢可以为氘。这一情况在以下说明的有机化合物或者其部分结构中也同样。

[0124] 另外,在以下说明中,例如,所谓碳原子数6~40的经取代或无取代的芳基,是也包括在芳基上取代的取代基所含的碳原子数在内的、全部碳原子数为6~40的芳基。规定碳原子数的其它取代基也与其相同。

[0125] 另外,在上述全部的基团中,作为被取代时的取代基,优选烷基、环烷基、杂环基、

链烯基、环烯基、炔基、羟基、硫醇基、烷氧基、烷基硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、氰基、醛基、羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基、硅氧烷基、硼烷基、氧化磷基,进一步优选在各取代基的说明中为优选的具体取代基。另外,这些取代基也可以进一步被上述取代基取代。

[0126] 所谓为“经取代或无取代的”时的“无取代”,是指氢原子或氘原子进行取代。在以下说明的有机化合物或其部分结构中,针对为“经取代或无取代的”的情况,也与上述相同。

[0127] 另外,上述全部基团中,所谓烷基,例如表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等饱和脂肪族烃基。该烷基可以进一步具有取代基也可以没有。被取代时的追加的取代基没有特殊的限定,例如可以举出烷基、芳基、杂芳基等,对于这一点,在以下的记载中是共通的。另外,烷基的碳原子数没有特殊的限定,但从获得的容易性、成本方面考虑,优选为1以上且20以下,更优选为1以上且8以下的范围。

[0128] 所谓环烷基,表示例如环丙基、环己基、降冰片基、金刚烷基等饱和脂环式烃基,其可以具有取代基也可以无取代基。烷基部分的碳原子数没有特殊的限定,优选为3以上且20以下的范围。

[0129] 所谓芳烷基,表示例如苄基、苯乙基等经由脂肪族烃而形成的芳香族烃基。这些脂肪族烃和芳香族烃均可以无取代,也可以具有取代基。

[0130] 所谓链烯基,表示例如乙烯基、烯丙基、丁二烯基等含有双键的不饱和脂肪族烃基,其可以具有取代基也可以无取代基。链烯基的碳原子数没有特殊的限定,通常为2以上且20以下的范围。

[0131] 所谓环烯基,表示例如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等含有双键的不饱和脂环式烃基,其可以具有取代基也可以无取代基。

[0132] 所谓炔基,表示例如乙炔基等含有三键的不饱和脂肪族烃基,其可以具有取代基也可以无取代基。炔基的碳原子数没有特殊的限定,通常为2以上且20以下的范围。

[0133] 所谓烷氧基,表示例如甲氧基、乙氧基、丙氧基等经由醚键键合脂肪族烃基而成的官能团,该脂肪族烃基可以具有取代基也可以无取代基。烷氧基的碳原子数没有特殊的限定,优选为1以上且20以下的范围。

[0134] 所谓烷基硫基,是指烷氧基的醚键的氧原子被替换为硫原子而成的基团。烷基硫基的烃基可以具有取代基也可以无取代基。烷基硫基的碳原子数没有特殊的限定,通常为1以上且20以下的范围。

[0135] 所谓芳基醚基,表示例如苯氧基等经由醚键键合芳香族烃基而成的官能团,芳香族烃基可以具有取代基也可以无取代基。芳基醚基的碳原子数没有特殊的限定,优选为6以上且40以下的范围。

[0136] 所谓芳基硫醚基,是芳基醚基的醚键的氧原子被替换为硫原子而成的基团。芳基硫醚基中的芳香族烃基可以具有取代基也可以无取代基。芳基硫醚基的碳原子数没有特殊的限定,通常为6以上且40以下的范围。

[0137] 所谓芳基,表示例如苯基、萘基、联苯基、苊基、菲基、三亚苯基、三联苯基等芳香族烃基。芳基可以具有取代基也可以无取代基。芳基的碳原子数没有特殊的限定,优选为6以上且40以下的范围。

[0138] 所谓杂芳基,表示呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、吡嗪基、嘧啶基(日文为“ピリミ

ニジニル”)、三嗪基、萘啶基、苯并咪唑基、苯并噻吩基、吡啶基等在1个或多个环内具有除碳原子以外的原子的环状芳香族基团,其可以无取代也可以被取代。杂芳基的碳原子数没有特殊的限定,优选为2以上且30以下的范围。

[0139] 所谓杂环基,表示例如吡喃环、哌啶环、环状酰胺等在环内具有除碳原子以外的原子的脂肪族环,其可以具有取代基也可以没有取代基。杂环基的碳原子数没有特殊的限定,通常为2以上且20以下的范围。

[0140] 羰基、羧基、氨基甲酰基可以具有取代基也可以无取代基。此处,作为取代基,例如可以举出烷基、环烷基、芳基、杂芳基等,这些取代基也可以进一步被取代。

[0141] 所谓氨基,是经取代或无取代的氨基。氨基可以具有取代基也可以无取代基,作为取代时的取代基,例如可以举出芳基、杂芳基、直链烷基、支链烷基等。作为芳基、杂芳基,优选苯基、萘基、吡啶基、喹啉基。这些取代基也可以进一步被取代。碳原子数没有特殊的限定,优选为2以上且50以下,更优选为6以上且40以下,特别优选为6以上且30以下的范围。

[0142] 所谓卤素,表示氟、氯、溴或碘。所谓卤代烷基、卤代链烯基、卤代炔基,表示例如三氟甲基等上述烷基、链烯基、炔基的一部分或者全部被上述卤素取代而成的基团,剩余部分可以无取代也可以被取代。另外,醛基、羰基、酯基、氨基甲酰基中,也包括被脂肪族烃、脂环式烃、芳香族烃、杂环等取代而成的基团,进而脂肪族烃、脂环式烃、芳香族烃、杂环可以无取代也可以被取代。

[0143] 所谓甲硅烷基,表示例如三甲基甲硅烷基等具有与硅原子连接的键的官能团,其可以具有取代基也可以没有取代基。甲硅烷基的碳原子数没有特殊的限定,通常为3以上且20以下的范围。另外,硅原子数通常为1以上且6以下。

[0144] 所谓硅氧烷基,表示例如三甲基硅氧烷基等经由醚键而形成的硅化合物基团。硅上的取代基也可以进一步被取代。

[0145] 上述通式(4)表示的有机化合物具有高荧光量子产率,并且发光光谱的峰的半值宽度小,因此,能够实现高效的颜色转换和高的色纯度这两者。

[0146] 通式(4)表示的有机化合物中的金属络合物中,从荧光量子产率高的方面考虑,特别优选M为硼的络合物。进而,从获得材料的容易性、合成的容易性方面考虑,特别优选L为氟或含氟芳基、m-1为2的氟化硼络合物。

[0147] 另外,任意相邻的2个取代基(例如,通式(4)的 R^5 和 Ar^2)也可以相互键合而形成共轭或非共轭的稠环。作为上述稠环的构成元素,除了碳以外也可以含有选自氮、氧、硫、磷及硅中的元素。另外,稠环也可以进一步与其它环稠合。

[0148] 上述的通式(4)表示的有机化合物通过在适当的位置导入适当的取代基,由此能够调节发光效率、色纯度、热稳定性、光稳定性及分散性等各种特性及物性。

[0149] 例如,对于通式(4)表示的有机化合物的耐久性、即该有机化合物的发光强度的经时降低而言,取代基 Ar^5 影响大。具体而言, Ar^5 为氢时,由于该氢的反应性高,所以该氢与空气中的水分、氧容易反应。这引起 Ar^5 的分解。另外, Ar^5 为例如烷基这样的分子链运动的自由度大的取代基时,虽然反应性确实降低,但在片材中有机化合物彼此经时地聚集,结果导致由浓度淬灭引起的发光强度降低。因此,优选 Ar^5 为刚直、且运动的自由度小、不易引起聚集的基团,具体而言,优选经取代或无取代的芳基、或经取代或无取代的杂芳基中的任一者。

[0150] 从赋予更高的荧光量子产率、更不易热分解的方面考虑,及从光稳定性的观点考

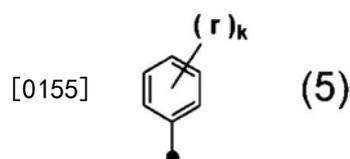
考虑, Ar^5 优选为经取代或无取代的芳基。作为芳基, 从不损害发光波长的观点考虑, 优选苯基、联苯基、三联苯基、萘基、茚基、菲基、蒽基。

[0151] 进而, 为了提高上述有机化合物的光稳定性, 需要适度地抑制 Ar^5 与亚甲基吡咯骨架的碳-碳键的扭曲。其原因在于, 扭曲过大时, 对激发的反应性提高等, 光稳定性降低。从上述观点考虑, 作为 Ar^5 , 优选经取代或无取代的苯基、经取代或无取代的联苯基、经取代或无取代的三联苯基、经取代或无取代的萘基, 更优选为经取代或无取代的苯基、经取代或无取代的联苯基、经取代或无取代的三联苯基。特别优选为经取代或无取代的苯基。

[0152] 另外, Ar^5 优选为体积适度大的取代基。通过使得 Ar^5 具有一定程度的大体积, 能够防止分子聚集。其结果, 上述有机化合物的发光效率、耐久性进一步提高。

[0153] 作为这样的体积大的取代基的进一步优选例, 可以举出下述通式 (5) 表示的 Ar^5 的结构。

[0154] [化学式5]



[0156] 即, 表示上述有机化合物的通式 (4) 中, Ar^5 优选为通式 (5) 表示的基团。在该表示 Ar^5 的通式 (5) 中, r 选自自由氢、烷基、环烷基、杂环基、链烯基、环烯基、炔基、羟基、硫醇基、烷氧基、烷基硫基、芳基醚基、芳基硫醚基、芳基、杂芳基、卤素、氰基、醛基、羰基、羧基、氧羰基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基、硅氧烷基、硼基、氧化磷基构成的组。 k 为 1~3 的整数。 k 为 2 以上时, r 各自可以相同也可以不同。

[0157] 这些基团中, 例如, 氧羰基可以具有取代基也可以无取代基。作为氧羰基的取代基, 例如可以举出烷基、环烷基、芳基、杂芳基等, 这些取代基也可以进一步被取代。

[0158] 从能够赋予更高的荧光量子产率的观点考虑, r 优选为经取代或无取代的芳基。该芳基中, 作为特别优选例, 可以举出苯基、萘基。 r 为芳基时, 通式 (5) 的 k 优选为 1 或 2, 从进一步防止分子聚集的观点考虑, 更优选 k 为 2。进而, k 为 2 以上时, r 的至少一个优选为被烷基取代。作为此时的烷基, 从热稳定性的观点考虑, 可以举出甲基、乙基及叔丁基作为特别优选例。

[0159] 另外, 从控制荧光波长、吸收波长、提高与溶剂的相容性的观点考虑, r 优选为经取代或无取代的烷基、经取代或无取代的烷氧基或卤素, 更优选为甲基、乙基、叔丁基、甲氧基。从分散性的观点考虑, 特别优选叔丁基、甲氧基。 r 为叔丁基或甲氧基时, 对防止因分子彼此聚集所导致的淬灭更有效。

[0160] 与 $Ar^1 \sim Ar^4$ 全部为氢时相比, $Ar^1 \sim Ar^4$ 的至少一个为经取代或无取代的烷基、经取代或无取代的芳基、经取代或无取代的杂芳基时, 显示出更好的热稳定性及光稳定性。

[0161] $Ar^1 \sim Ar^4$ 的至少一个为经取代或无取代的芳基时, 作为芳基, 优选苯基、联苯基、三联苯基、萘基, 进而优选为苯基、联苯基。特别优选为苯基。

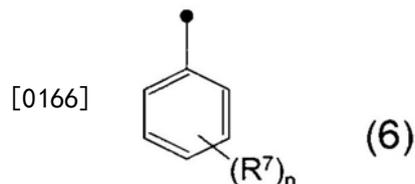
[0162] $Ar^1 \sim Ar^4$ 的至少一个为经取代或无取代的杂芳基时, 作为杂芳基, 优选吡啶基、喹啉基、噻吩基, 进而优选为吡啶基、喹啉基。特别优选为吡啶基。

[0163] 另外, 在表示上述有机化合物的通式 (4) 中, $Ar^1 \sim Ar^4$ 均各自可以相同也可以不同、

且为经取代或无取代的芳基或经取代或无取代的杂芳基是优选的。其原因在于,呈现出更好的热稳定性及光稳定性。本实施方式的荧光体组合物等中,上述有机化合物与同其组合的无机荧光体相比将发光体发出的光转换为波长更长的光时,通式(5)中所示的 $Ar^1 \sim Ar^4$ 均各自可以相同也可以不同、且为经取代或无取代的芳基是更优选的,特别优选为苯基。此时,例如发光体发出的光为蓝色光时,无机荧光体将该蓝色光转换为绿色光,上述有机化合物将该蓝色光转换为与该无机荧光体的颜色转换相比波长更长的光、即红色光。

[0164] 进而,在表示上述有机化合物的通式(4)中, $Ar^1 \sim Ar^4$ 中的至少一个优选为通式(6)表示的取代基。由此,能够同时实现高色纯度和耐久性。

[0165] [化学式6]



[0167] 通式(6)中, R^7 选自自由烷基、环烷基、烷氧基及烷基硫基组成的组。 n 为1~3的整数。 n 为2以上时,各 R^7 可以相同或不同。

[0168] 通式(6)表示的芳基中, R^7 为供电子基团时,主要对色纯度产生影响,故而优选。作为供电子基团,可以举出烷基、环烷基、烷氧基或烷基硫基等。特别优选被碳原子数1~8的烷基、碳原子数1~8的环烷基、碳原子数1~8的烷氧基或碳原子数1~8的烷基硫基取代的芳基。 R^7 为碳原子数1~8的烷基或碳原子数1~8的烷氧基时,能够得到更高色纯度,故而更优选。另外,作为主要对发光效率产生影响的芳基,优选具有叔丁基、金刚烷基等体积大的取代基的芳基。

[0169] 另外,从耐热性和色纯度的观点考虑, Ar^1 与 Ar^4 、 Ar^2 与 Ar^3 优选分别为相同结构的芳基。进而,从分散性的观点考虑,更优选的是, $Ar^1 \sim Ar^4$ 中的至少一个为通式(6)表示的基团且 R^7 为碳原子数4以上的烷基或烷氧基。其中,作为 $Ar^1 \sim Ar^4$ 中至少一个的例子,可以特别优选举出为叔丁基、甲氧基或叔丁氧基的情况。

[0170] 通式(6)中, n 优选为1~3的整数,从原料获得及合成的容易性的观点考虑,更优选为1或2。

[0171] 另一方面,在表示上述有机化合物的通式(4)中, $Ar^1 \neq Ar^2$ 或 $Ar^3 \neq Ar^4$ 时,在膜中的分散性提高,能够得到高效率发光,故而特别优选。此处,“ \neq ”表示为不同结构的基团。例如, $Ar^1 \neq Ar^2$ 表示 Ar^1 与 Ar^2 为不同结构的基团。 $Ar^3 \neq Ar^4$ 表示 Ar^3 与 Ar^4 为不同结构的基团。所谓为 $Ar^1 \neq Ar^2$ 或 $Ar^3 \neq Ar^4$,换言之,是指不为“ $Ar^1 = Ar^2$ 且 $Ar^3 = Ar^4$ ”。即,表示在 $Ar^1 \sim Ar^4$ 的任意组合中不包括(1) $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4$ 的情况及(2) $Ar^1 = Ar^2$ 且 $Ar^3 = Ar^4$ 并且 $Ar^1 \neq Ar^3$ 的情况。

[0172] 通过通式(6)表示的芳基,从而对通式(4)表示的有机化合物的发光效率、色纯度、耐热性及耐光性等各特性及物性产生影响。虽然也存在使多个性质提高的芳基,但没有在全部性质方面均显示出充分性能的芳基。特别是难以同时实现高发光效率和高色纯度。因此,若能够向通式(4)表示的有机化合物中导入多种芳基,可以期待得到在发光特性、色纯度等方面获得均衡的有机化合物。

[0173] $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar^4$ 的有机化合物只能具有1种芳基。另外,对于 $Ar^1 = Ar^2$ 且 $Ar^3 =$

Ar⁴、且Ar¹≠Ar³的有机化合物而言,具有特定物性的芳基将会偏向一个吡咯环。此时,鉴于发光效率与色纯度的关系,导致难以如后所述那样最大限度地显现出各芳基所具有的物性。

[0174] 针对于此,本发明的实施方式的有机化合物可以将具有某物性的取代基均衡性良好地配置在左右的吡咯环上,因此,与偏向于一个吡咯环的情况相比,能够最大限度地发挥其物性。

[0175] 该效果在均衡性良好地提高发光效率和色纯度的方面特别优异。在两侧的吡咯环上分别具有1个以上的影响色纯度的芳基时,共轭体系扩大,能够得到高色纯度的发光,从这方面考虑为优选。但是,对于Ar¹=Ar²且Ar³=Ar⁴、且Ar¹≠Ar³的有机化合物而言,例如在向一侧的吡咯环上导入影响色纯度的芳基的情况下,若向另一侧的吡咯环上导入影响发光效率的芳基,则由于影响色纯度的芳基偏向于一侧的吡咯环,因此,共轭体系未充分地扩大,色纯度未充分地提高。另外,向另一侧的吡咯环上同样地导入影响色纯度的其它结构的芳基时,无法提高发光效率。

[0176] 针对于此,本发明的实施方式的有机化合物能够在两侧的吡咯环上分别导入1个以上影响色纯度的芳基,在除此以外的位置导入影响发光效率的芳基。因此,本发明的实施方式的有机化合物能够将色纯度及发光效率这两方的性质提高至最大限度,故而优选。需要说明的是,在Ar²及Ar³的位置导入影响色纯度的芳基时,共轭体系最大地扩张,故而优选。

[0177] Ar¹~Ar⁴的至少一个为经取代或无取代的烷基时,作为烷基,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基这样的碳原子数1~6的烷基。进而,作为该烷基,从热稳定性优异的观点考虑,优选甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基。另外,从能够防止浓度淬灭、提高发光量子产率的观点考虑,作为该烷基,更优选立体体积大的叔丁基。另一方面,从合成的容易性、原料获得的容易性的观点考虑,作为该烷基,也优选使用甲基。

[0178] 另一方面,在表示上述有机化合物的通式(4)中,Ar¹~Ar⁴均各自可以相同也可以不同、且为经取代或无取代的烷基时,在粘合树脂、溶剂中的溶解性好,故而优选。此时,作为烷基,从合成的容易性、原料获得的容易性的观点考虑,优选甲基。例如,在本实施方式的荧光体组合物等中,上述有机化合物与同其组合的无机荧光体相比将发光体发出的光转换为波长较短的光时,通式(4)中所示的Ar¹~Ar⁴均各自可以相同也可以不同,为经取代或无取代的烷基,优选为甲基。具体而言,发光体发出的光为蓝色光时,无机荧光体将该蓝色光转换为红色光,上述有机化合物将该蓝色光转换为与该无机荧光体的颜色转换相比波长较短的光、即绿色光。

[0179] 表示上述有机化合物的通式(4)中,R⁵及R⁶中的至少一个为氢。即,R⁵及R⁶优选为氢、烷基、羰基、氧羰基、芳基中的任意者,从热稳定性的观点,优选为氢或烷基。特别是,从在发光光谱中易于得到窄半值宽度的观点考虑,更优选R⁵及R⁶中的至少一个为氢。

[0180] 另外,L优选为烷基、芳基、杂芳基、氟、含氟烷基、含氟杂芳基或含氟芳基。特别是,从对激发光稳定、能够得到更高的荧光量子产率的方面考虑,L更优选为氟或含氟芳基。进而,从合成的容易性考虑,进一步优选L为氟。

[0181] 此处,所谓含氟芳基,为含有氟的芳基,例如可以举出氟苯基、三氟甲基苯基及五氟苯基等。所谓含氟杂芳基,为含有氟的杂芳基,例如可以举出氟代吡啶基、三氟甲基吡啶

基及三氟吡啶基等。所谓含氟烷基,为含有氟的烷基,例如可以举出三氟甲基、五氟乙基等。

[0182] 另外,作为通式(4)表示的有机化合物的其它方案,优选 R^5 、 R^6 、 $Ar^1 \sim Ar^5$ 中至少一个为吸电子基团。特别是,优选(1) R^1 、 R^2 、 $Ar^1 \sim Ar^4$ 中至少一个为吸电子基团,(2) Ar^5 为吸电子基团,或(3) R^5 、 R^6 、 $Ar^1 \sim Ar^4$ 中至少一个为吸电子基团且 Ar^5 为吸电子基团。如上所述通过向有机化合物的亚甲基吡咯骨架中导入吸电子基团,可以大幅地降低亚甲基吡咯骨架的电子密度。由此,上述有机化合物对氧的稳定性进一步提高,其结果,能够使上述有机化合物的耐久性进一步提高。

[0183] 所谓吸电子基团,也称为电子接受性基团,有机电子理论中,是通过诱导效应、共振效应从所取代的原子团中吸引电子的原子团。作为吸电子基团,可以举出以哈密特法则的取代基常数(σ_p (para))计为正值基团的基团。哈密特法则的取代基常数(σ_p (para))可以引用自“Handbook of Chemistry, Fundamental Section”第5版(II-380页)。需要说明的是,苯基也存在取上述正值的例子,但本发明中,吸电子基团不包括苯基。

[0184] 作为吸电子基团的例子,例如可以举出 $-F$ (σ_p :+0.06)、 $-Cl$ (σ_p :+0.23)、 $-Br$ (σ_p :+0.23)、 $-I$ (σ_p :+0.18)、 $-CO_2R^{12}$ (σ_p : R^{12} 为乙基时+0.45)、 $-CONH_2$ (σ_p :+0.38)、 $-COR^{12}$ (σ_p : R^{12} 为甲基时+0.49)、 $-CF_3$ (σ_p :+0.50)、 $-SO_2R^{12}$ (σ_p : R^{12} 为甲基时+0.69)、 $-NO_2$ (σ_p :+0.81)等。 R^{12} 分别独立地表示氢原子、经取代或无取代的环形成碳原子数6~30的芳香族烃基、经取代或无取代的环形成原子数5~30的杂环基、经取代或无取代的碳原子数1~30的烷基、经取代或无取代的碳原子数1~30的环烷基。作为上述各基团的具体例,可以举出与上述相同的例子。

[0185] 作为优选的吸电子基团,可以举出氟、含氟芳基、含氟杂芳基、含氟烷基、经取代或无取代的酰基(acyl)、经取代或无取代的酯基、经取代或无取代的酰胺基(amido)、经取代或无取代的磺酰基或氰基。其原因在于,其不易化学分解。

[0186] 作为更优选的吸电子基团,可以举出含氟烷基、经取代或无取代的酰基、经取代或无取代的酯基或氰基。其原因在于,它们能够获得防止浓度淬灭、提高发光量子产率的效果。特别优选的吸电子基团为经取代或无取代的酯基。

[0187] 在表示上述有机化合物的通式(4)中,优选 R^5 及 R^6 中的至少一个为吸电子基团。其原因在于,能够在不损害发光效率及色纯度的情况下提高通式(4)表示的有机化合物对氧的稳定性,其结果,能够提高上述有机化合物的耐久性。

[0188] 另外,在表示上述有机化合物的 Ar^5 的通式(5)中, r 更优选为吸电子基团。其原因在于,在不损害发光效率及色纯度的情况下进一步提高通式(4)表示的有机化合物对氧的稳定性,其结果,能够大幅地提高上述有机化合物的耐久性。

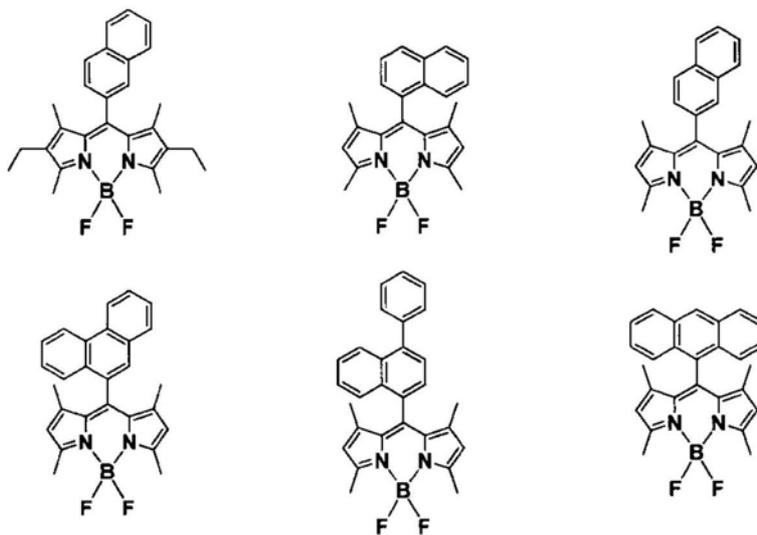
[0189] 作为通式(4)表示的有机化合物的优选例之一,可以举出 $Ar^1 \sim Ar^4$ 均各自可以相同也可以不同且为经取代或无取代的烷基、并且 Ar^5 为通式(5)表示的基团的情况。该情况下, Ar^5 特别优选是 r 为经取代或无取代的苯基的通式(5)表示的基团。

[0190] 另外,作为通式(4)表示的有机化合物的其它优选例之一,可以举出 $Ar^1 \sim Ar^4$ 均各自可以相同也可以不同且为选自上述通式(6)的基团、并且 Ar^5 为通式(5)表示的基团的情况。该情况下, Ar^5 更优选是 r 为叔丁基、甲氧基的通式(5)表示的基团,特别优选是 r 为甲氧基的通式(5)表示的基团。

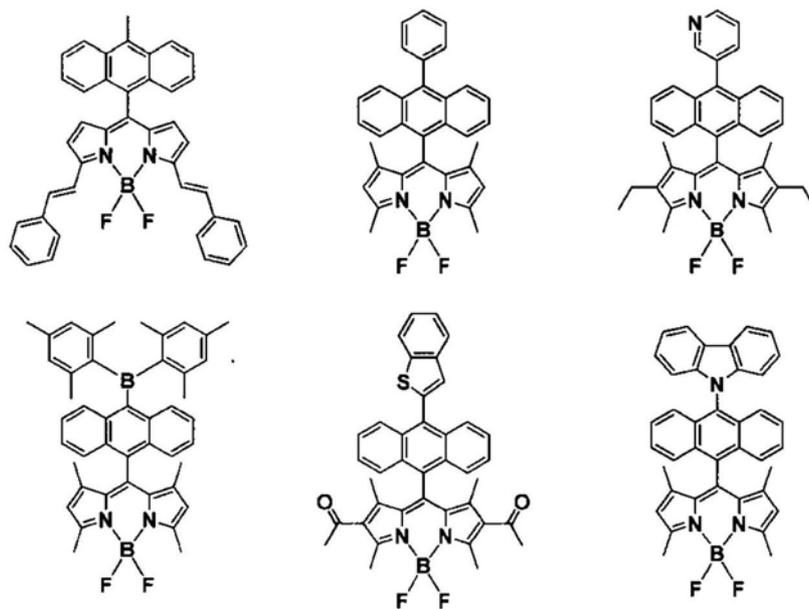
[0191] 以下,示出通式(4)表示的有机化合物的一例,但本实施方式的有机化合物并不限

定于此。

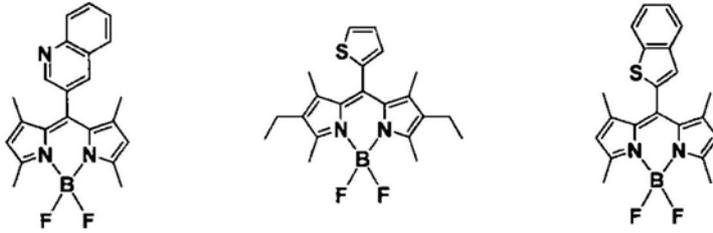
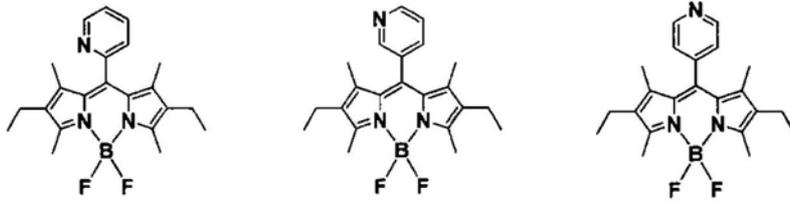
[0192] [化学式7]



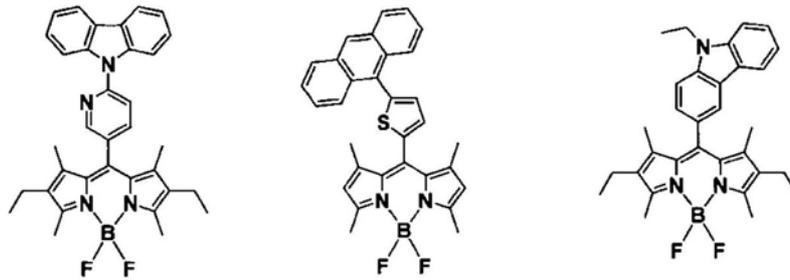
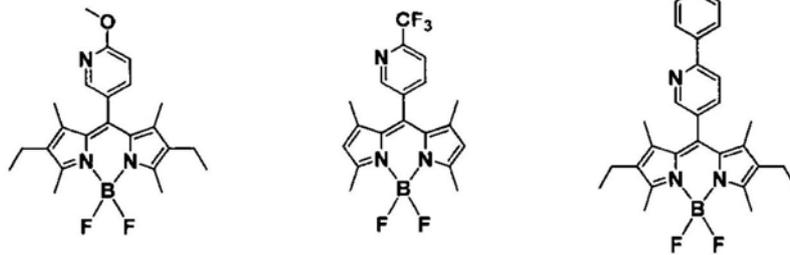
[0193]



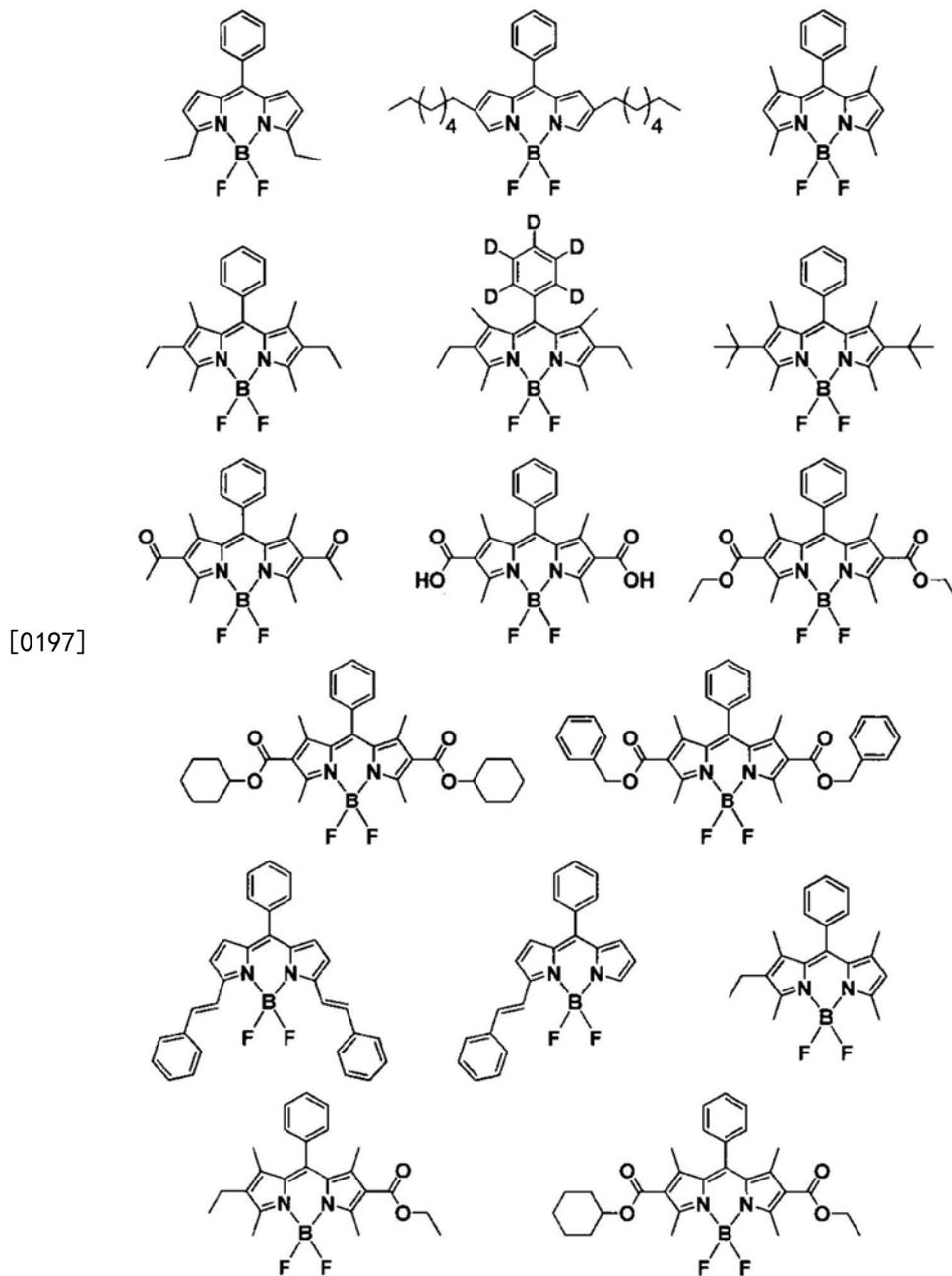
[0194] [化学式8]

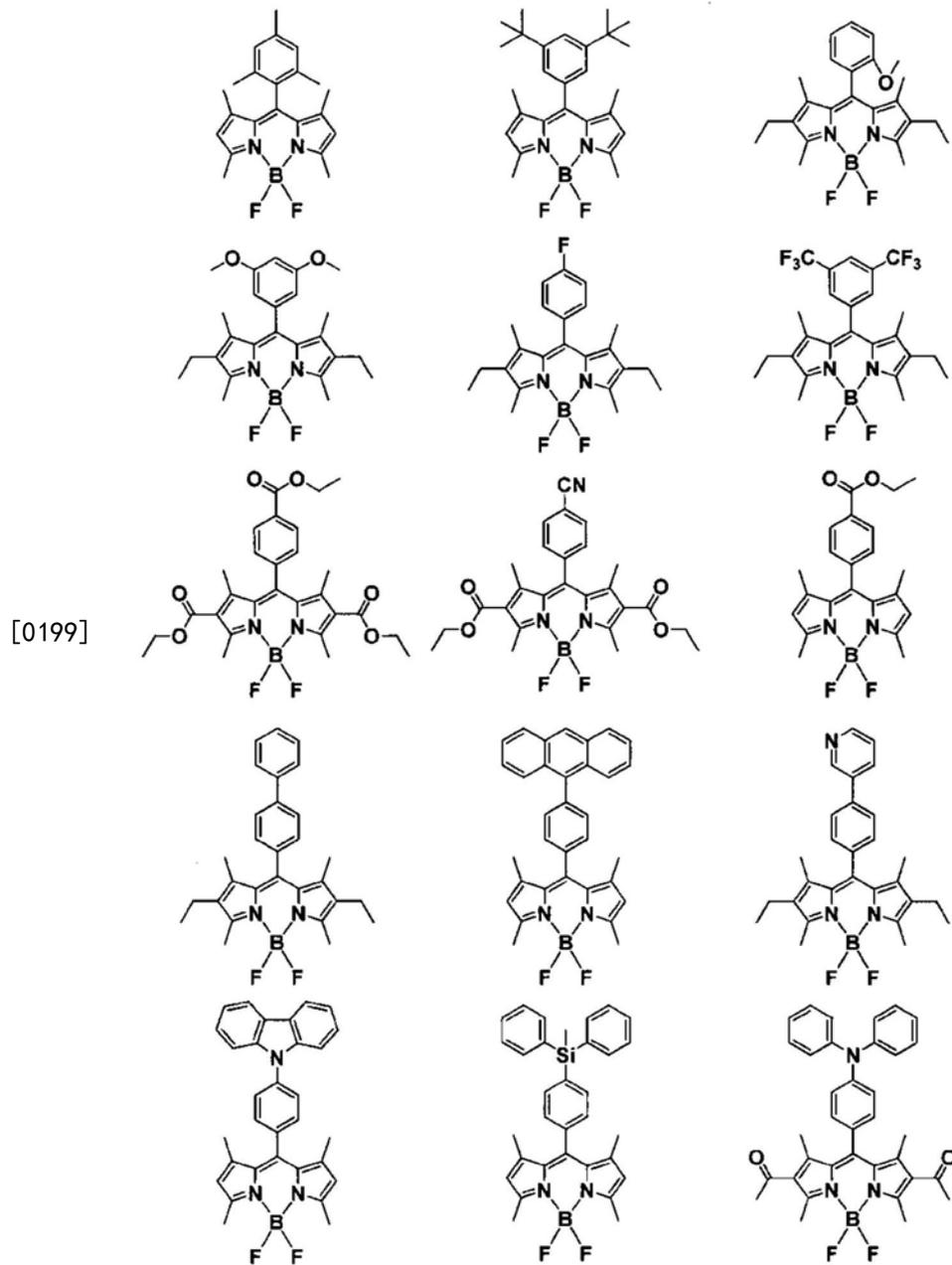


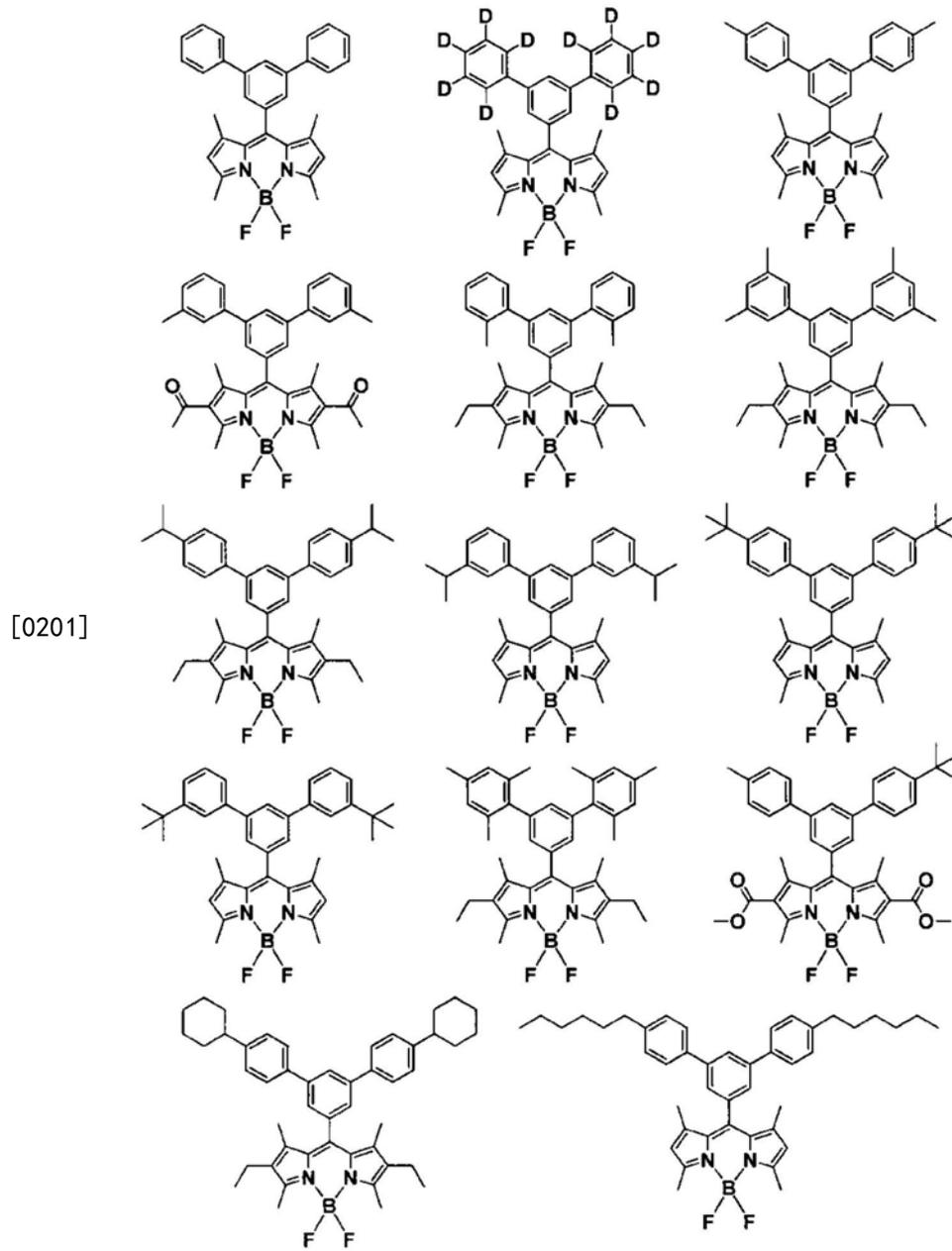
[0195]



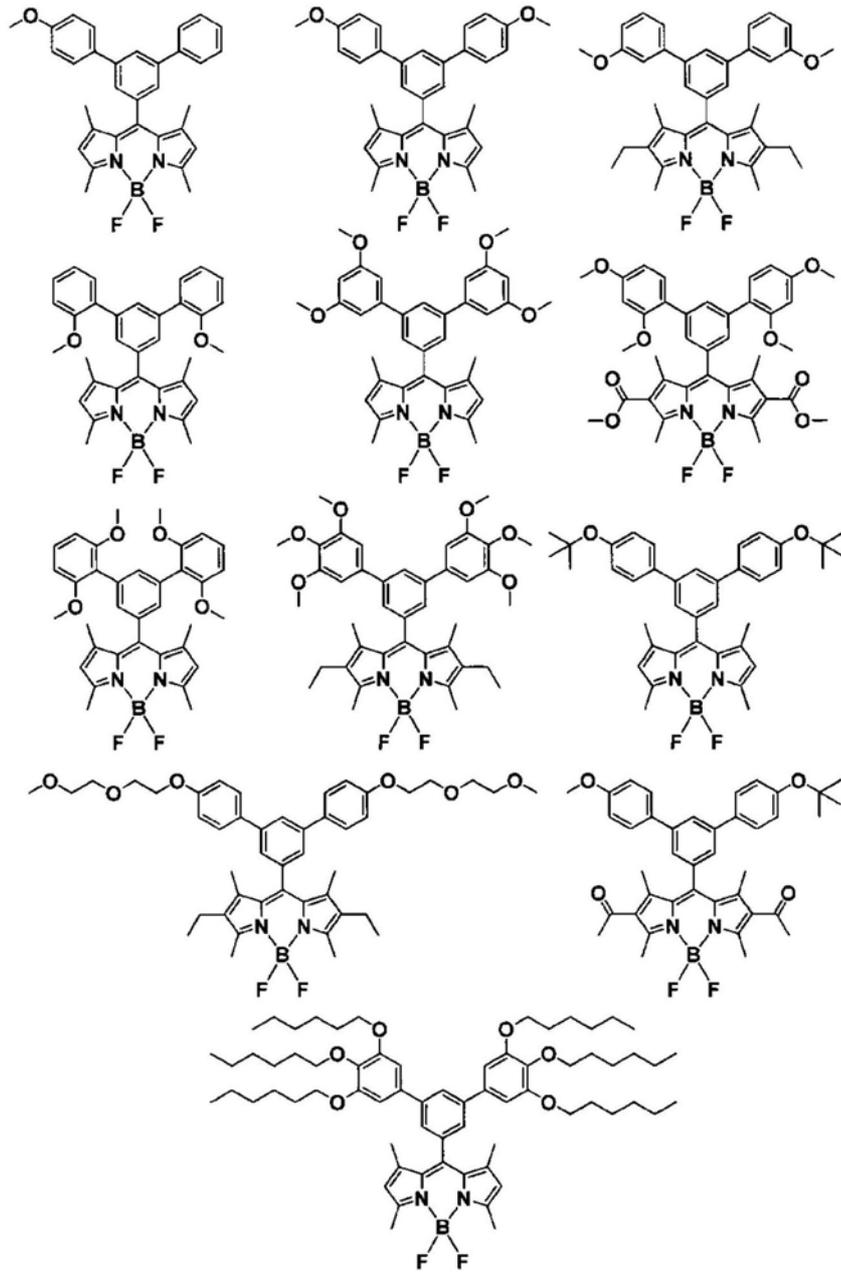
[0196] [化学式9]



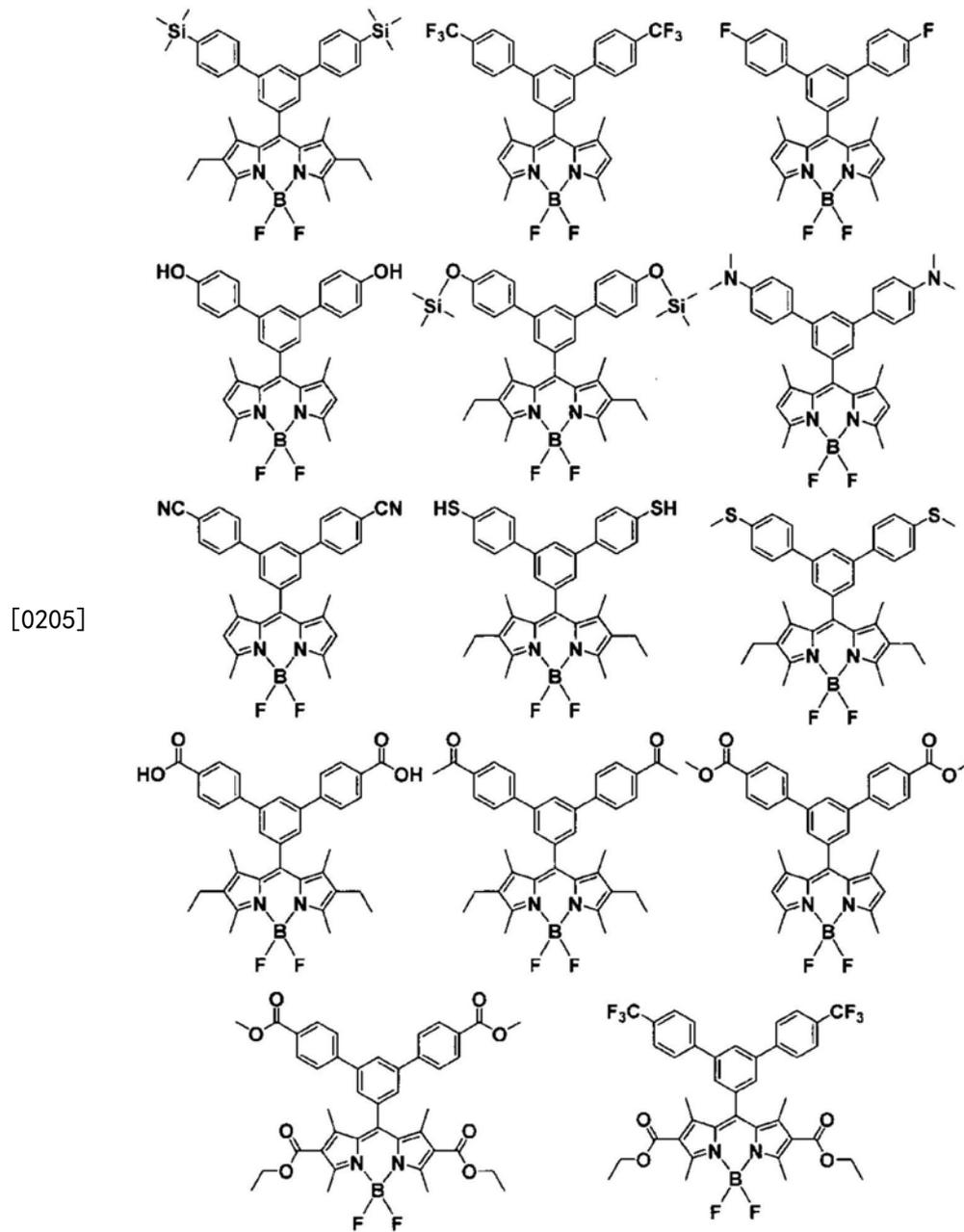


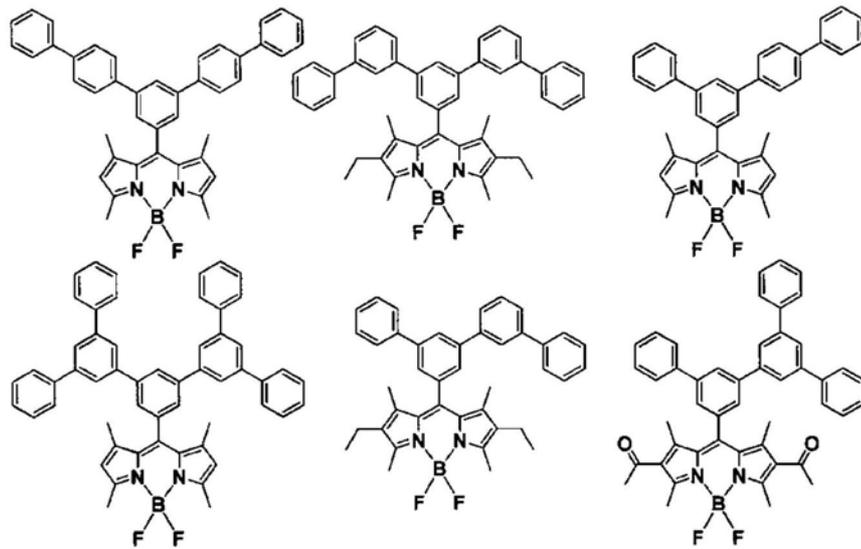


[0203]

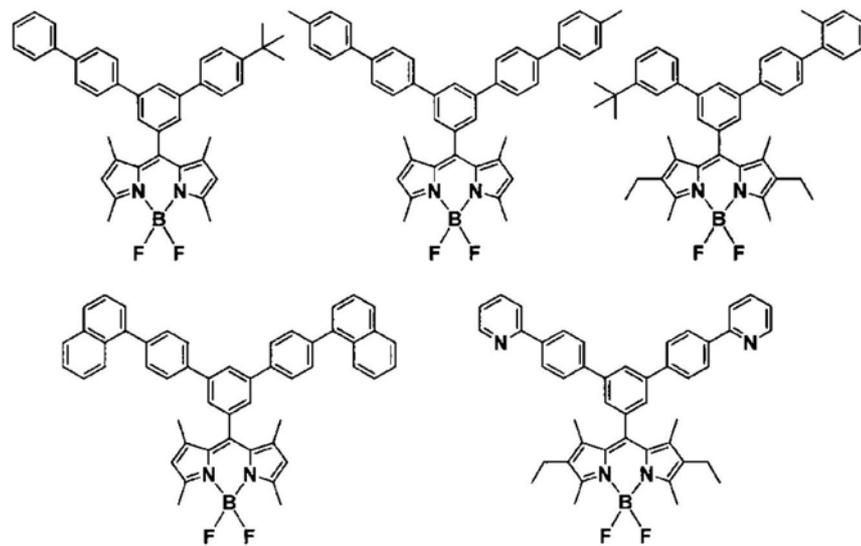


[0204] [化学式13]

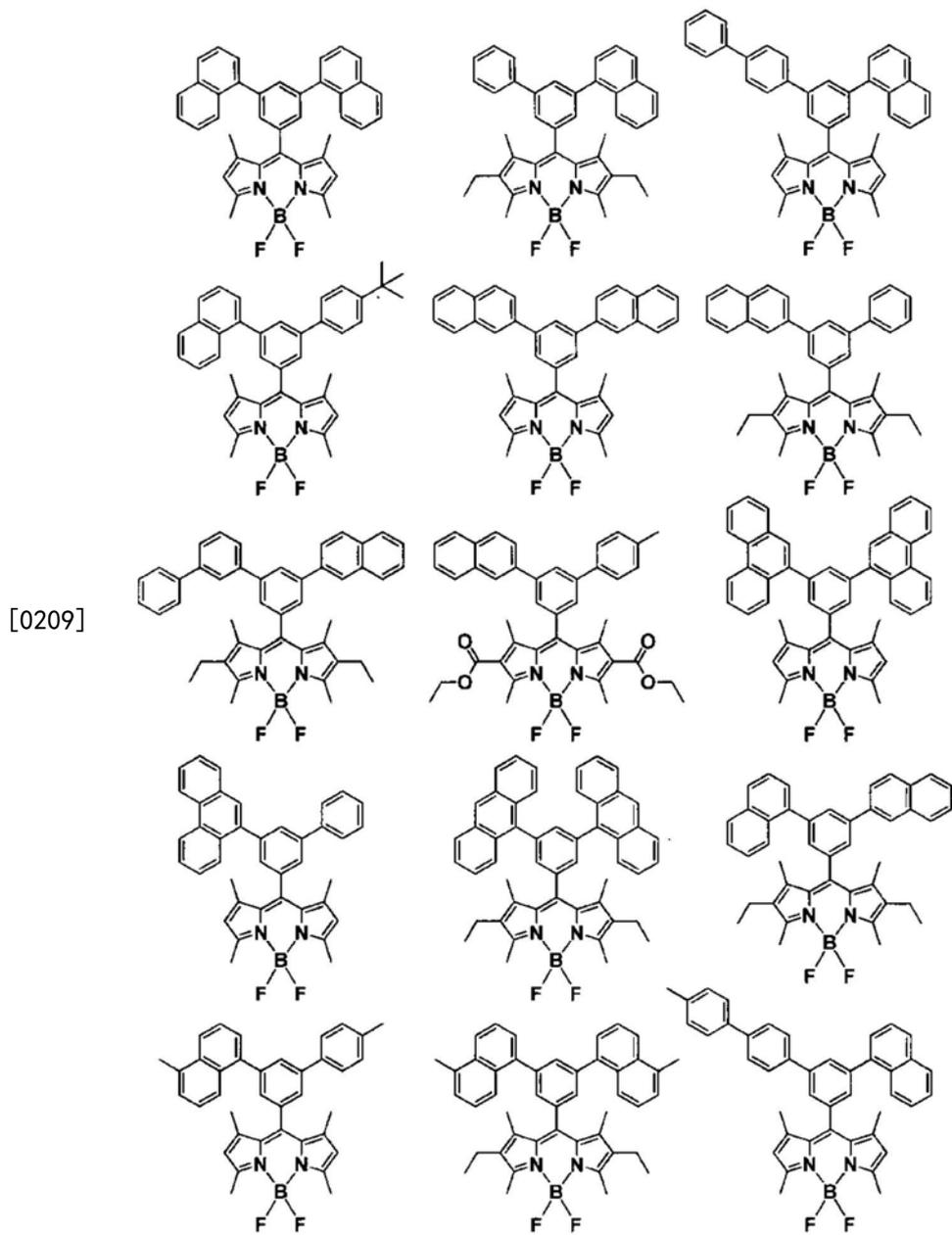




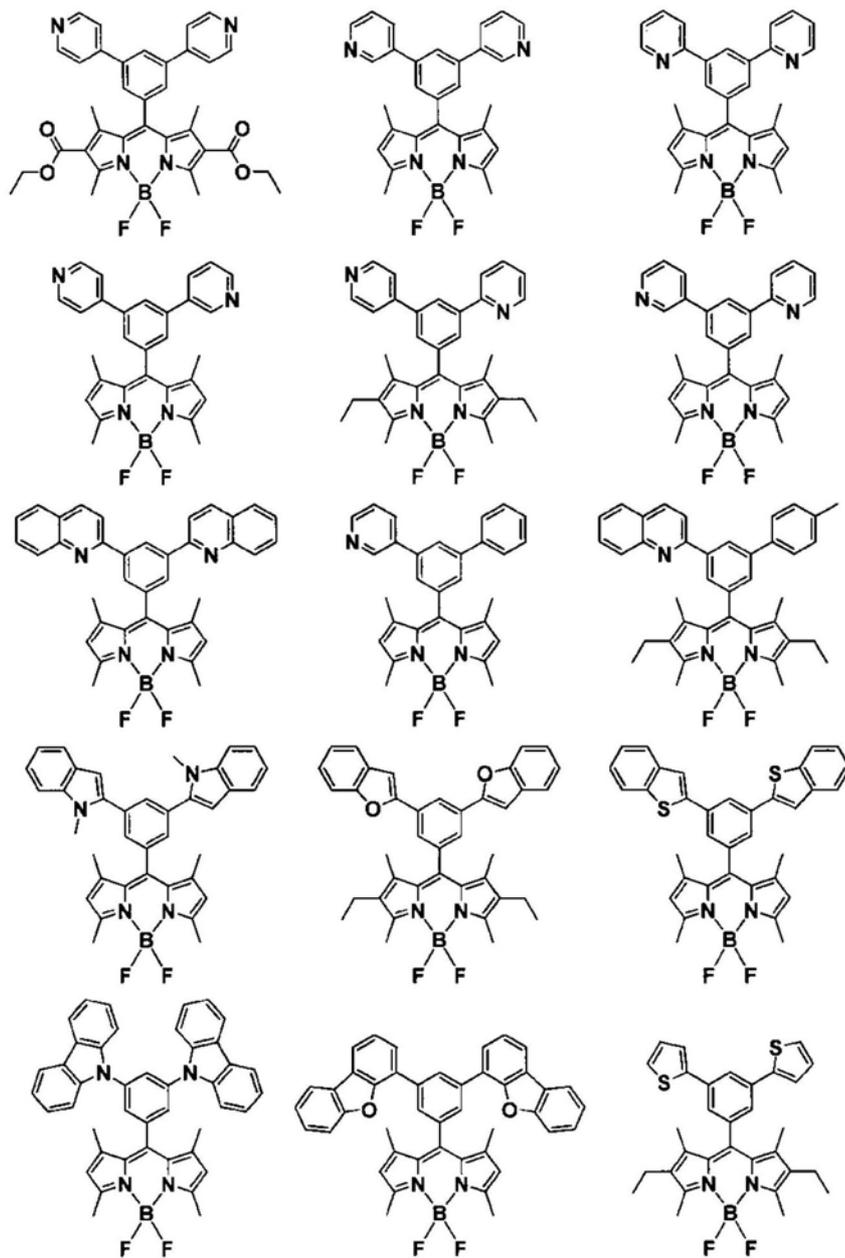
[0207]



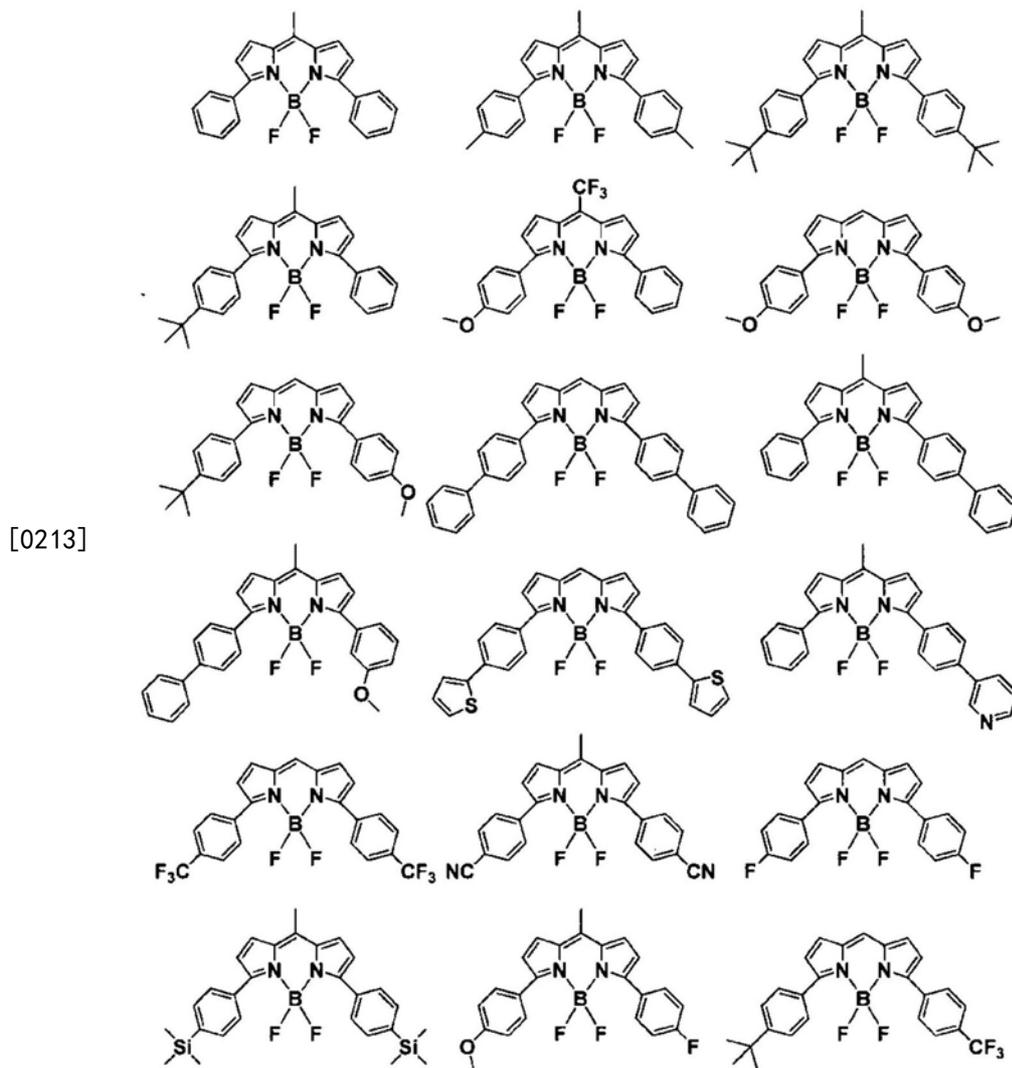
[0208] [化学式15]



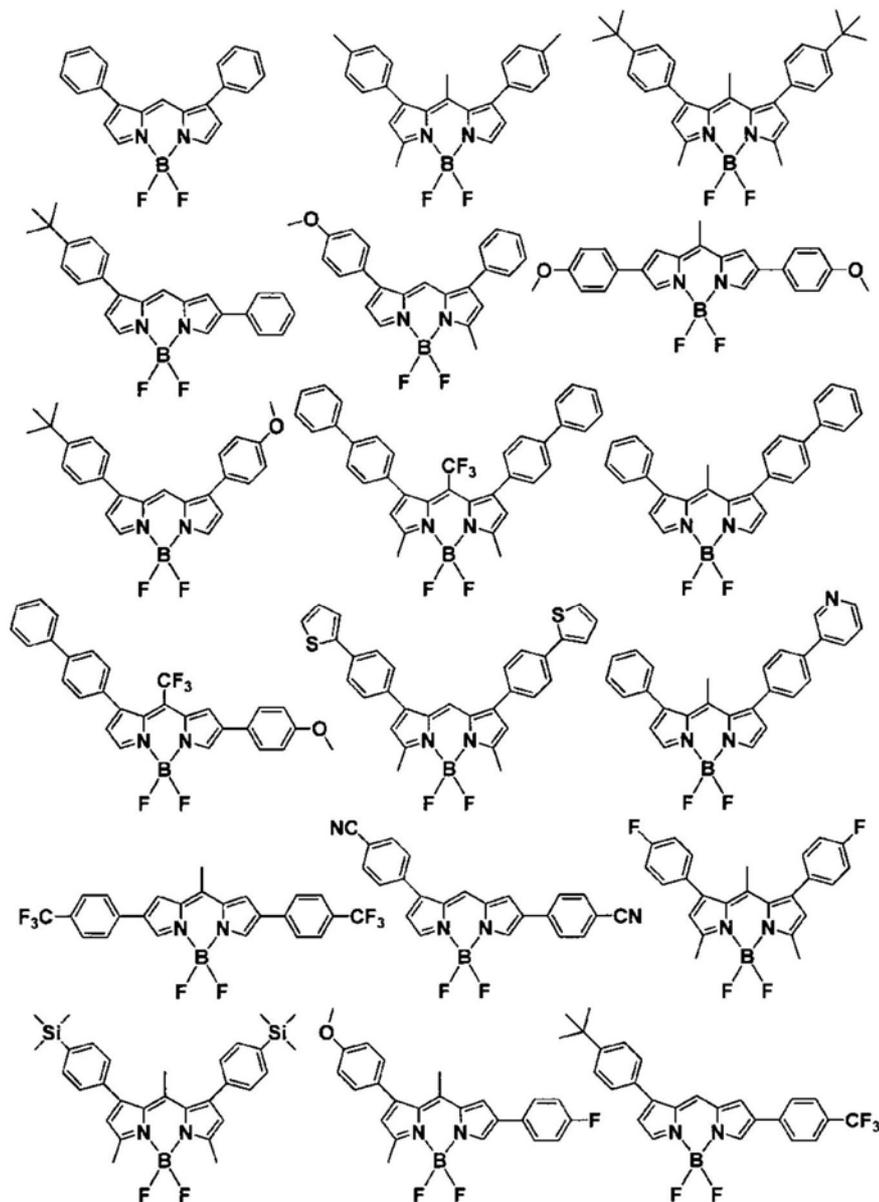
[0211]



[0212] [化学式17]

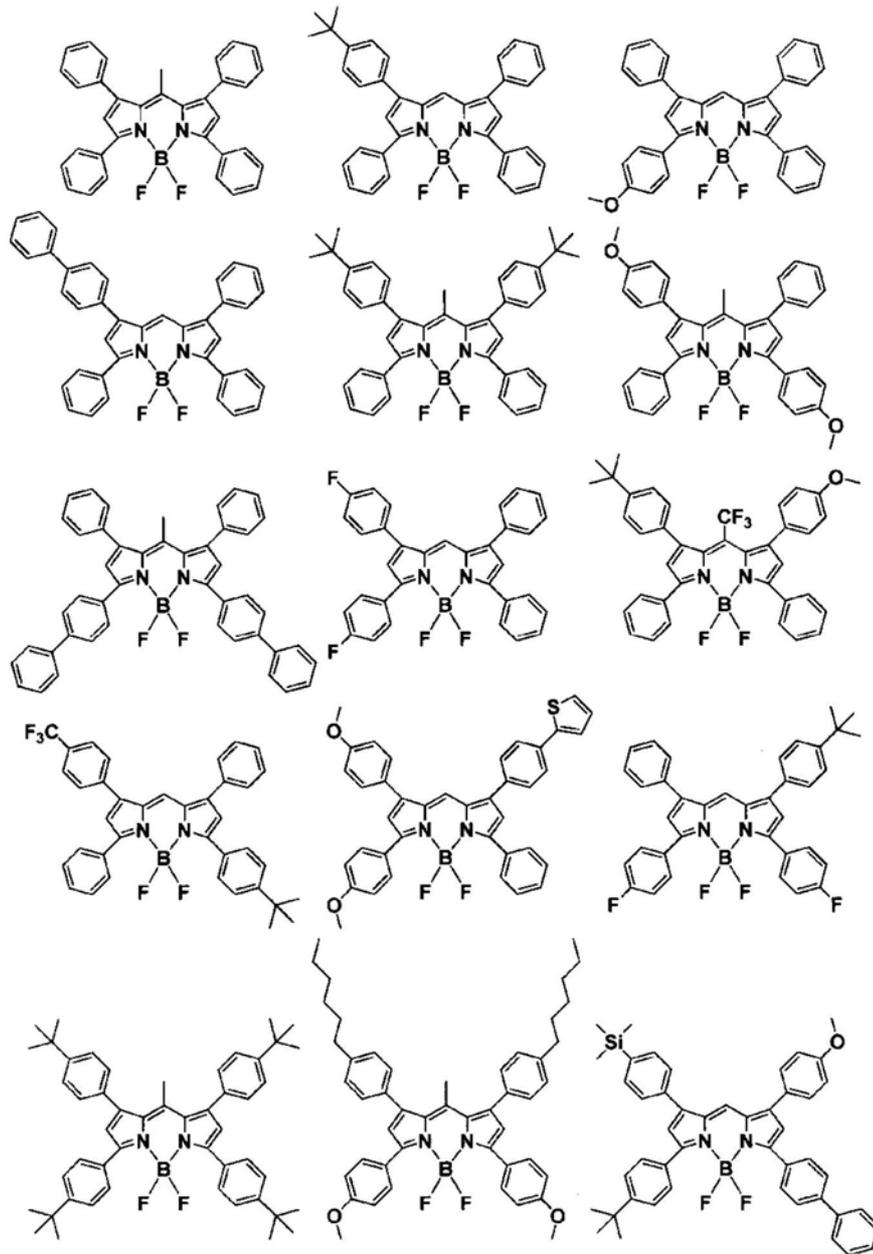


[0217]

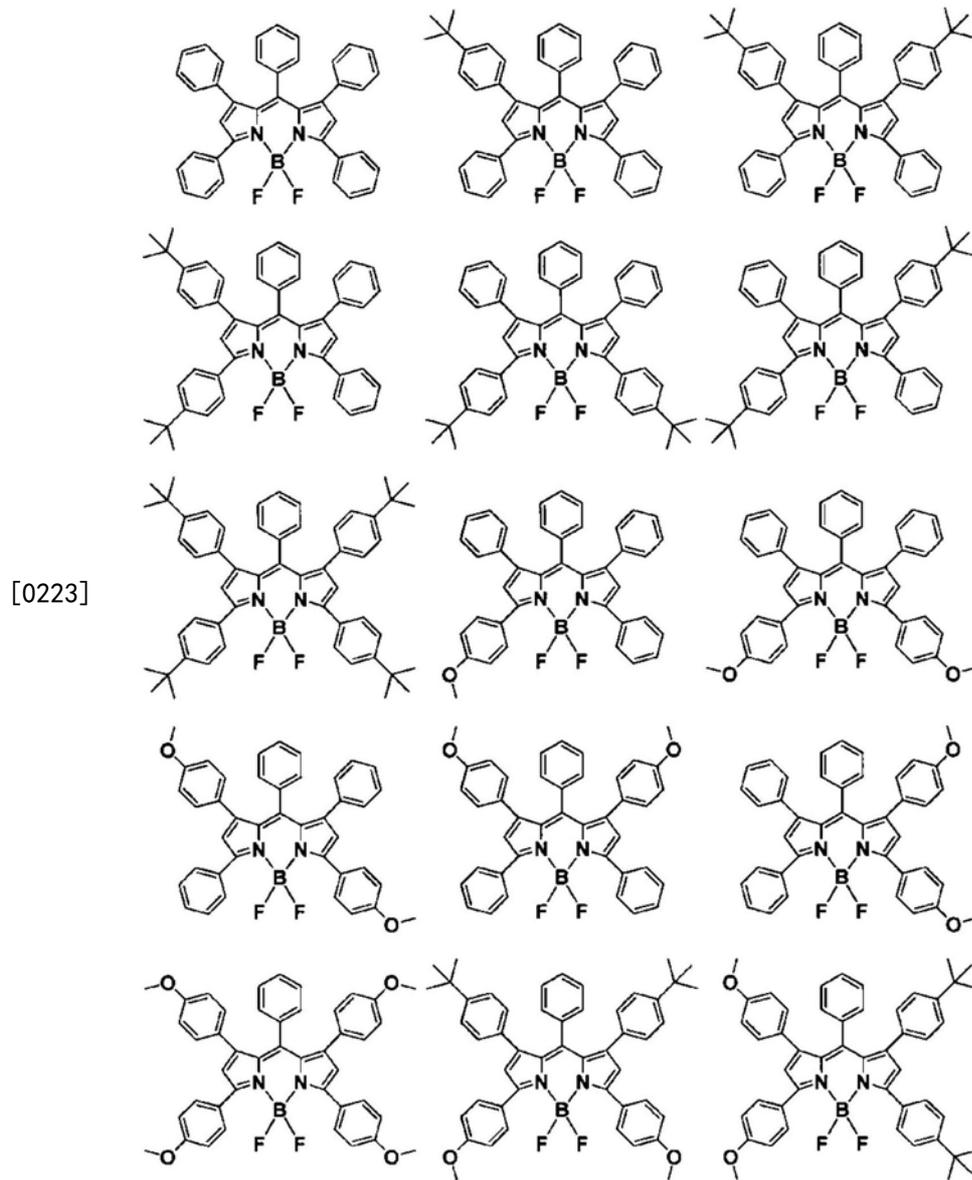


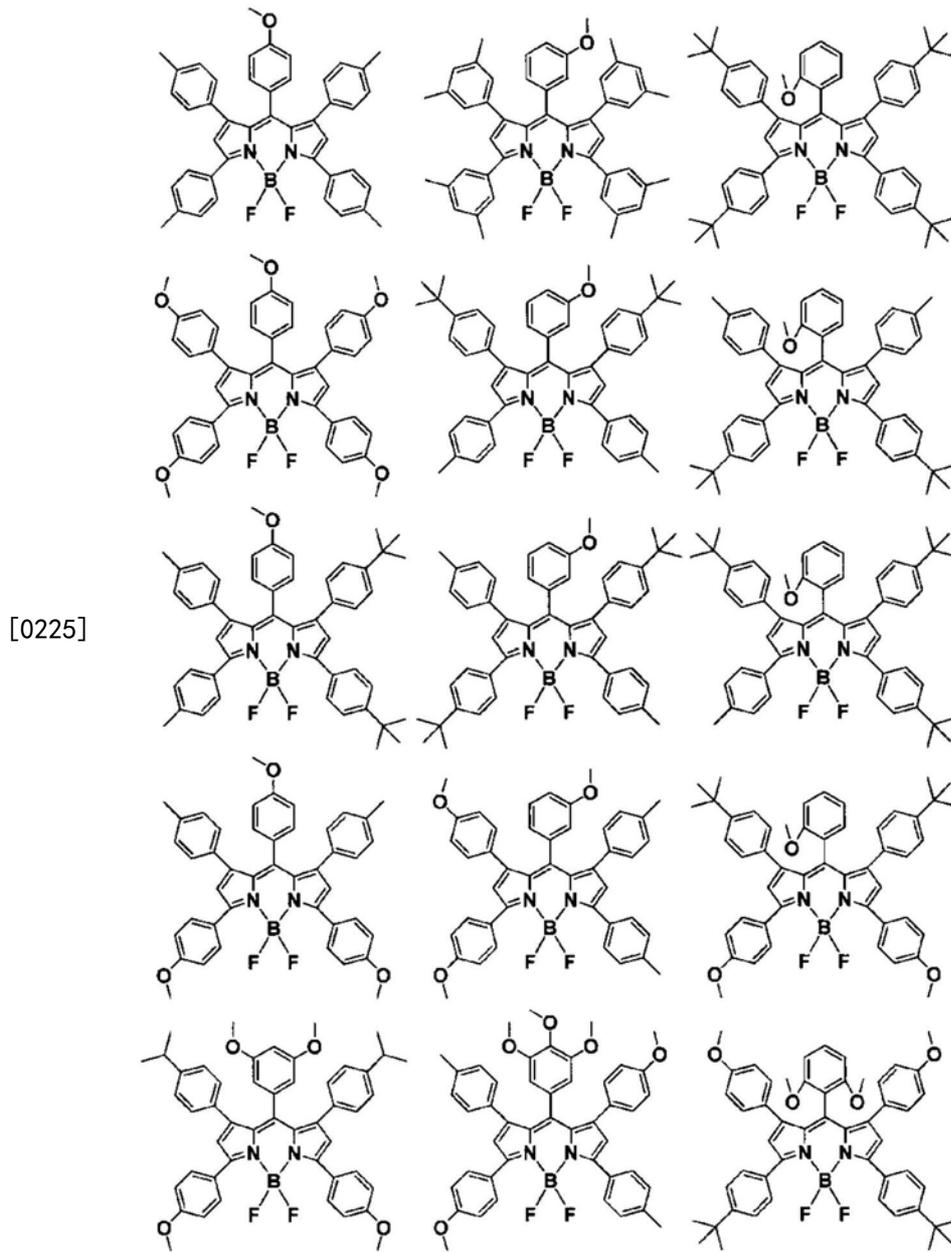
[0218] [化学式20]

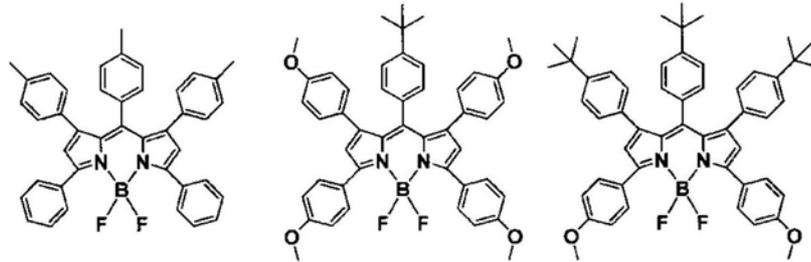
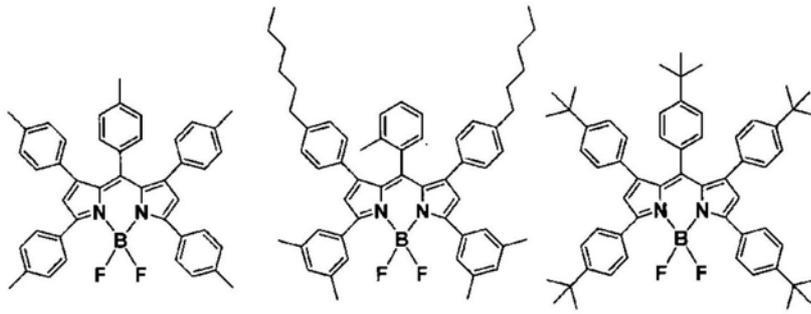
[0221]



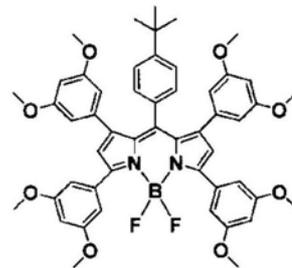
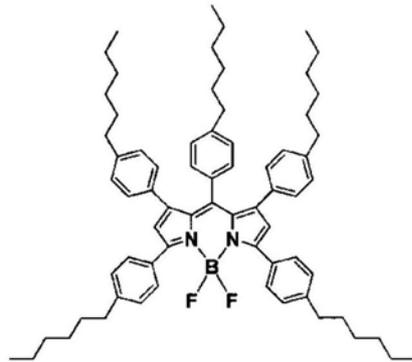
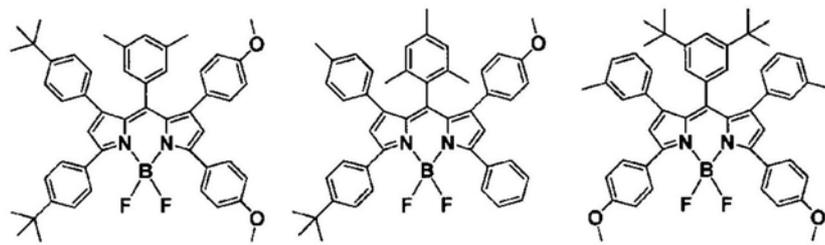
[0222] [化学式22]



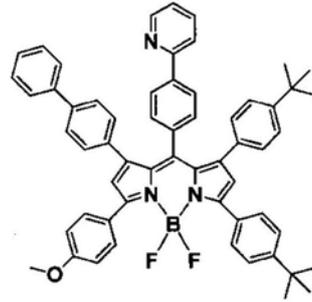
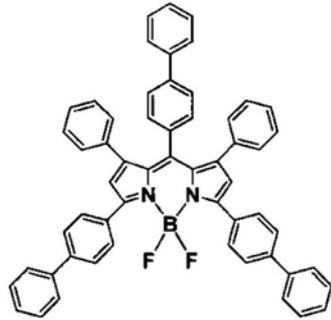
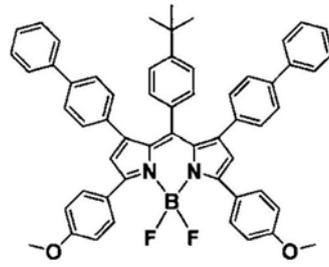
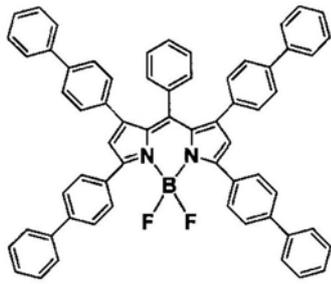




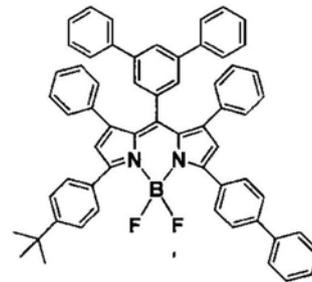
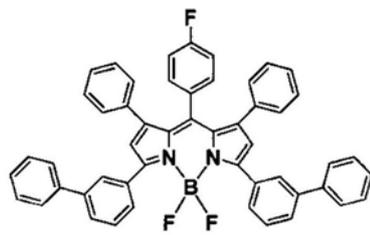
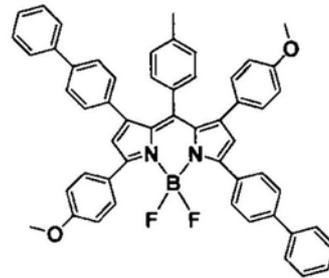
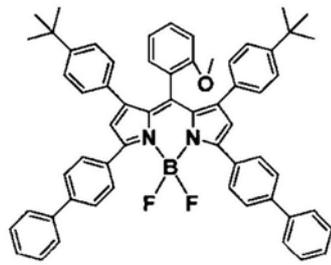
[0227]



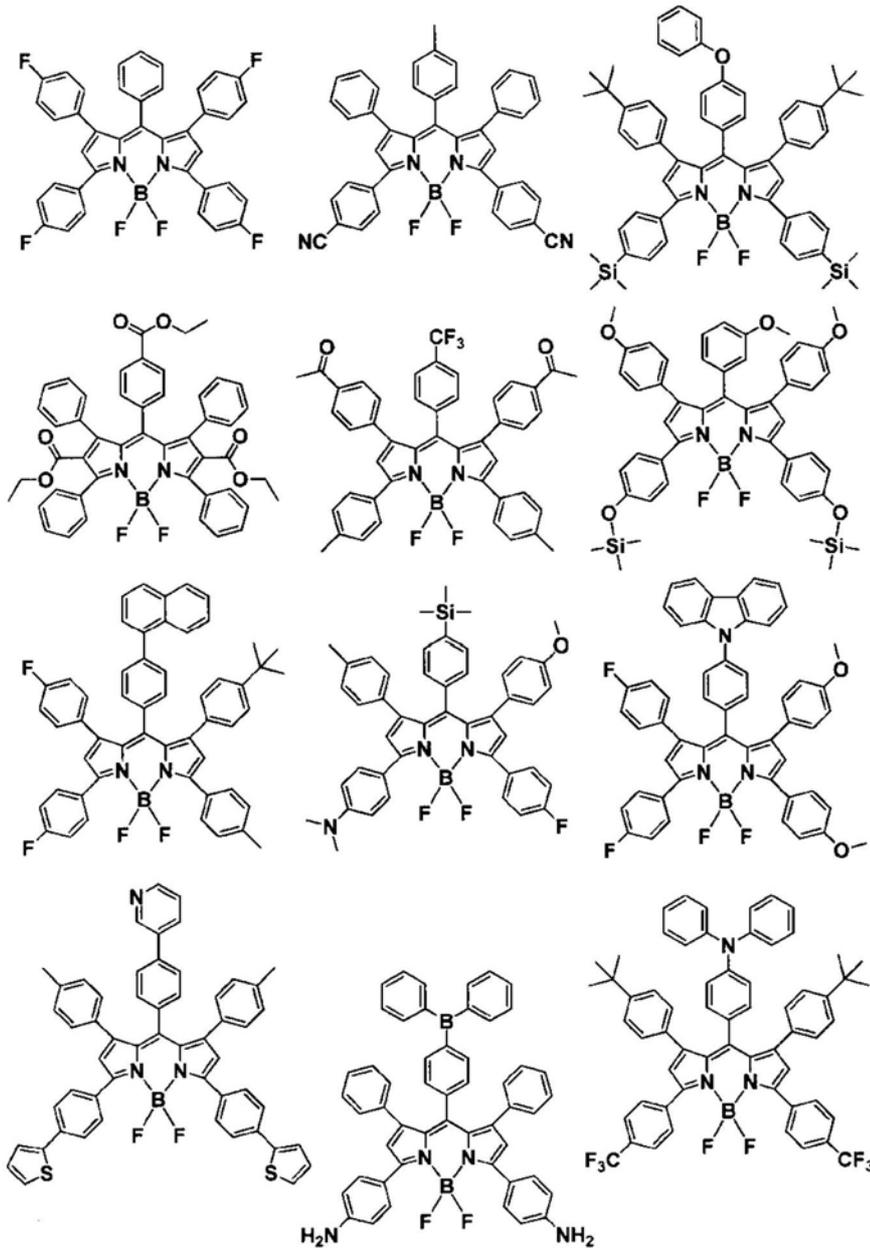
[0228] [化学式25]

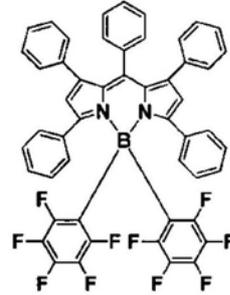
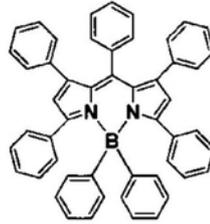
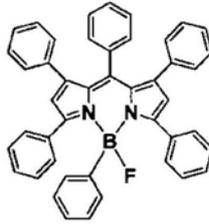


[0229]

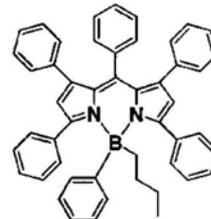
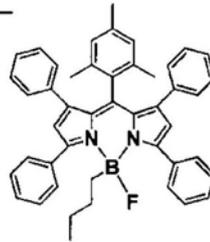
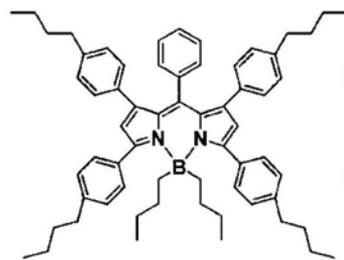
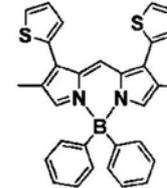
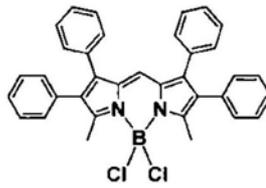
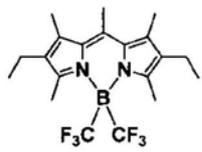


[0230] [化学式26]



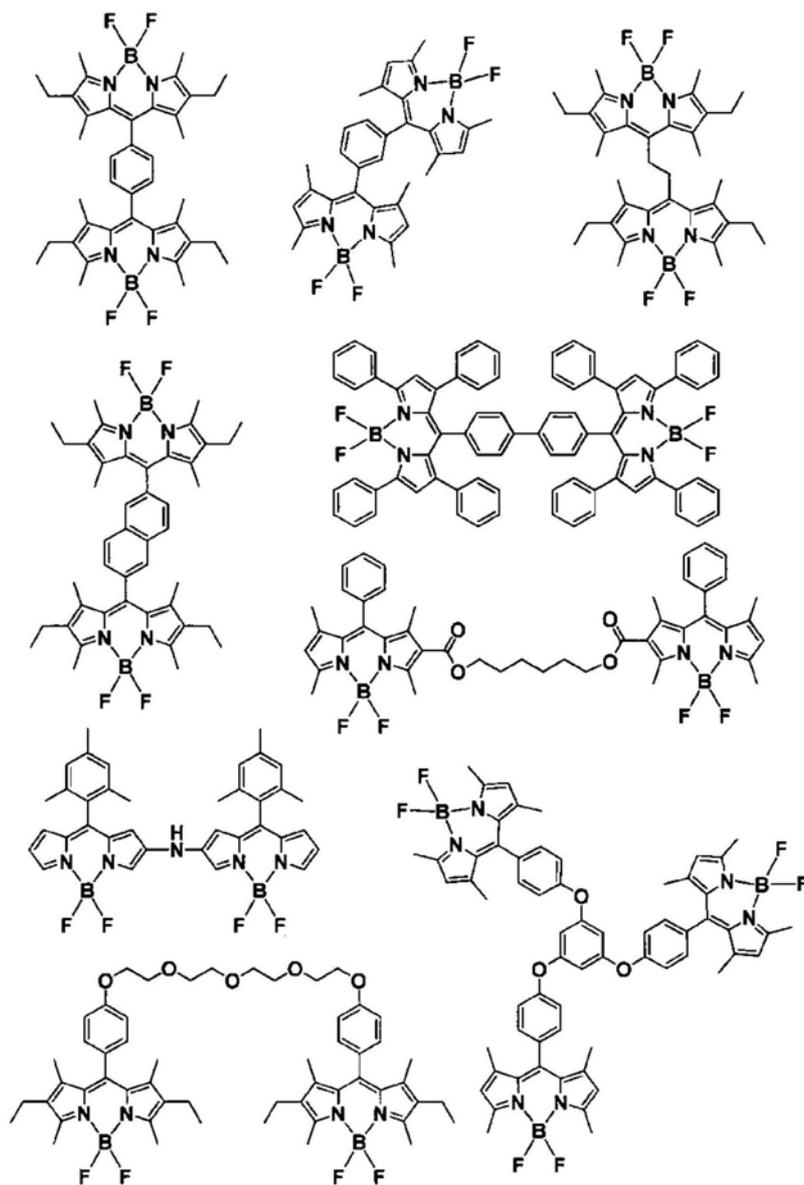


[0235]



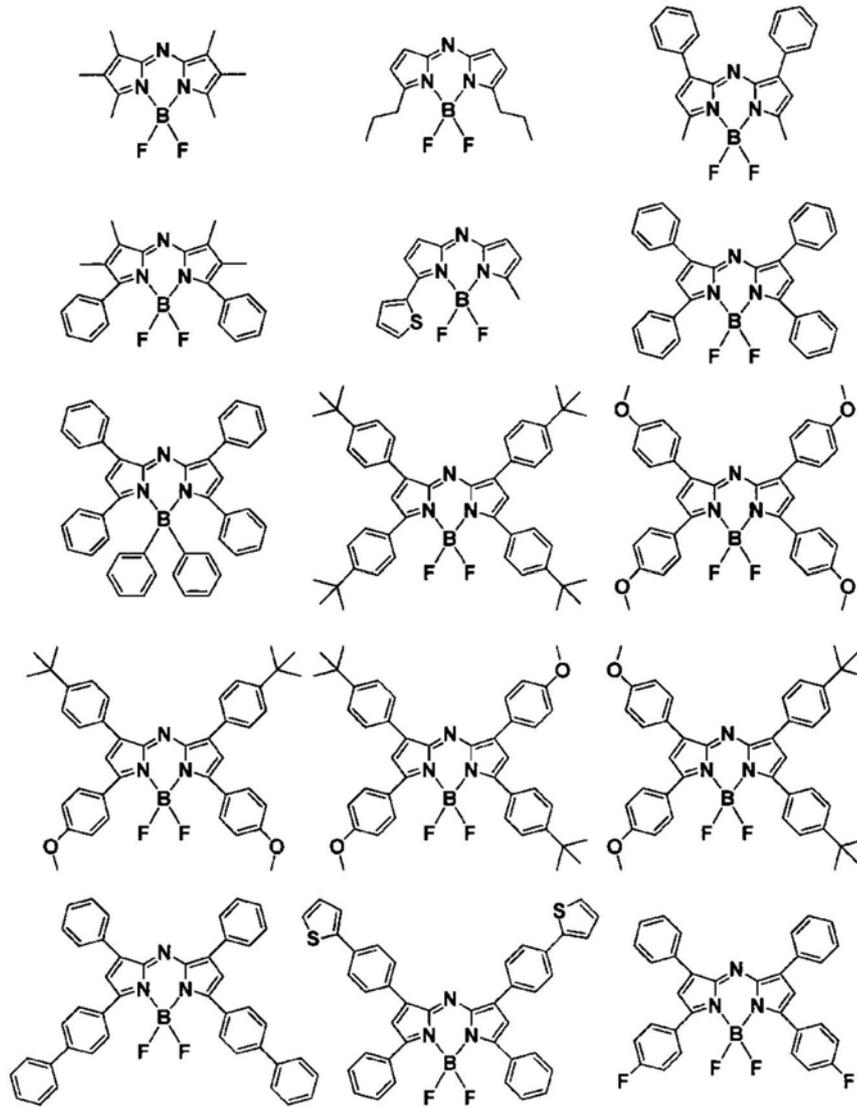
[0236] [化学式29]

[0237]



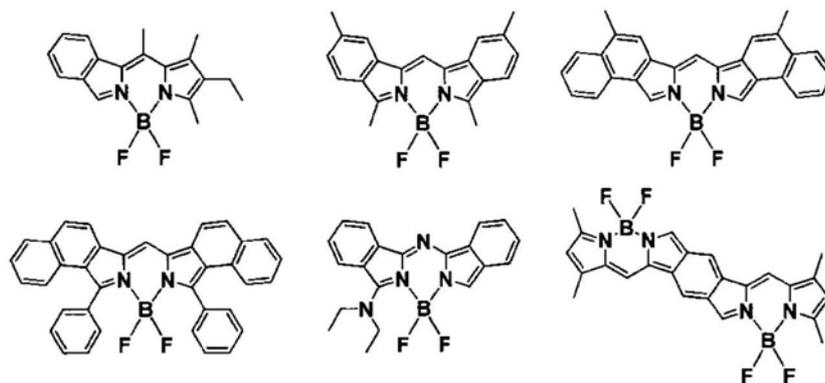
[0238] [化学式30]

[0239]



[0240] [化学式31]

[0241]



[0242] 通式(4)表示的有机化合物可以利用例如日本特表平8-509471号公报、日本特开2000-208262号公报中记载的方法制造。即,通过使亚甲基吡咯化合物与金属盐在碱共存下反应,从而可得到目标亚甲基吡咯系金属络合物。

[0243] 另外,关于亚甲基吡咯-氟化硼络合物的合成,以J.Org.Chem.,vol.64,No.21,pp7813-7819(1999)、Angew.Chem.,Int.Ed.Engl.,vol.36,pp1333-1335(1997)等中记载的

[0248] 本发明的实施方式涉及的荧光体组合物中的通式(4)表示的有机化合物的含量也取决于有机化合物的摩尔吸光系数、荧光量子产率及激发波长处的吸收强度、以及所制作的膜的厚度、透过率,但通常相对于荧光体组合物整体的重量而言,为 10^{-5} 重量百分数~10重量百分数,进一步优选为 10^{-4} 重量百分数~5重量百分数,尤其优选为 10^{-3} 重量百分数~2重量百分数。

[0249] (溶剂)

[0250] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材可包含溶剂。溶剂只要能够调节流动状态的树脂的粘度即可,没有特别限定。作为该溶剂,例如,可举出甲苯、甲乙酮、甲基异丁基酮、己烷、丙酮、松油醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(TEXANOL)、甲基溶纤剂、丁基卡必醇、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等。

[0251] (其他成分)

[0252] 本发明的实施方式的荧光体片材也可以含有用于使涂布膜稳定化的分散剂、流平剂、作为荧光体片材的表面的改性剂的硅烷偶联剂等粘接助剂等。

[0253] 另外,本发明的实施方式的荧光体片材也可以含有微粒。作为微粒的例子,可以举出有机硅微粒、二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、有机硅、氧化锆、氧化铈、氮化铝、碳化硅、氮化硅、钛酸钡等。另外,为了使 100°C 时的储能弹性模量 G' 降低,本发明的实施方式涉及的荧光体片材还可以含有含硅烷醇基的甲基苯基系有机硅树脂作为加热粘合剂。从容易入手的观点考虑,可优选使用有机硅微粒、二氧化硅微粒、氧化铝微粒,尤其优选使用有机硅微粒。

[0254] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材通过含有有机硅微粒,从而不仅是粘接性、加工性变得良好,而且膜厚均匀性也变得良好。特别地,通过使用平均粒径(中值粒径:D50)为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且 $2.0\mu\text{m}$ 以下的有机硅微粒,从而能够得到使用缝模涂布机时的喷出性优异、膜厚均匀性优异的荧光体片材。

[0255] 有机硅微粒的平均粒径可以利用与荧光体的平均粒径同样的上述方法测定。就有机硅微粒的平均粒径而言,作为下限,更优选 $0.5\mu\text{m}$ 以上。另外,作为上限,更优选 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

[0256] 有机硅微粒优选为由有机硅树脂及/或有机硅橡胶形成的微粒。特别地,优选为利用使有机三烷氧基硅烷、有机二烷氧基硅烷、有机三乙酰氧基硅烷、有机二乙酰氧基硅烷、有机三胍硅烷、有机二胍硅烷等有机硅烷水解、然后缩合的方法而得到的有机硅微粒。这些之中,优选使用下述有机硅微粒:在使有机硅烷及/或其部分水解物水解·缩合而制造球状有机聚倍半硅氧烷微粒时,通过日本特开2003-342370号公报中报道这样的在反应溶液内中添加高分子分散剂的方法而得到的有机硅微粒。

[0257] 另外,也可以使用通过下述方式制造的有机硅微粒:在制造有机硅微粒时,使有机硅烷及/或其部分水解物水解·缩合,以在酸性水溶液中存在有于溶剂中作为保护胶体而发挥作用的高分子分散剂及盐的状态,添加有机硅烷及/或其水解物,得到水解物,然后添加碱,进行缩合反应。

[0258] 荧光体片材中的有机硅微粒的含量优选为荧光体片材整体的0.5重量%以上,进一步优选为1重量%以上。荧光体片材中的有机硅微粒的含量的上限没有特别规定,从良好的机械物性的观点考虑,优选为荧光体片材整体的20重量%以下,更优选为10重量%以下。

[0259] (基材)

[0260] 基材为本发明中的荧光体片材的支承体的一例。作为基材,没有特别限制,例如,可以使用已知的金属、膜、玻璃、陶瓷、纸等。具体而言,可以举出铝(也包括铝合金)、锌、铜、铁等金属板或箔、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、聚乙烯醇缩乙醛、芳族聚酰胺、有机硅、聚烯烃、热塑性氟树脂、四氟乙烯与乙烯的共聚物(ETFE)等塑料的膜、由 α -聚烯烃树脂、聚己内酯树脂、丙烯酸树脂、有机硅树脂及它们与乙烯的共聚树脂形成的塑料的膜、层压有上述塑料的纸、被上述塑料涂覆的纸、层压或蒸镀有上述金属的纸、层压或蒸镀有上述金属的塑料膜等。另外,基材为金属板时,可对金属板表面实施铬系、镍系等电镀处理、陶瓷处理。

[0261] 这些之中,从荧光体片材的制作的容易度、荧光体片材的单片化的容易度方面考虑,可优选使用玻璃、塑料膜。特别地,从将荧光体片材粘贴于LED芯片时的密合性的方面考虑,基材优选为柔软的膜状。另外,优选强度高的膜,以使得在对膜状基材进行处理时没有断裂等的担忧。从这些要求特性、经济性的方面考虑,优选塑料膜。塑料膜中,从经济性、操作性的方面考虑,优选为选自PET、聚苯硫醚、聚丙烯组成的组中的塑料膜。另外,在使荧光体片材干燥的情况下、在将荧光体片材粘贴于LED芯片时需要200℃以上高温的情况下,从耐热性的方面考虑,优选聚酰亚胺膜。从荧光体片材从基材的剥离的容易度方面考虑,可以预先对基材的表面实施脱模处理。

[0262] 基材的厚度没有特别限制,作为下限,优选25 μm 以上,更优选38 μm 以上。另外,作为上限,优选5000 μm 以下,更优选3000 μm 以下。

[0263] (其他层)

[0264] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材可以具备阻隔层。阻隔层在针对荧光体片材提高气体阻隔性 etc 情况下可适当使用。

[0265] 作为对氧具有阻隔功能的阻隔层,例如,可举出由氧化硅、氧化铝、氧化锡、氧化铟、氧化钇、氧化镁等、或它们的混合物、或向它们中添加了其他元素的金属氧化物形成的膜;或者由尼龙、聚偏氯乙烯、乙烯与乙烯醇的共聚物等各种树脂形成的膜等。

[0266] 另外,作为对水分具有阻隔功能的阻隔层,例如,可举出由聚乙烯、聚丙烯、尼龙、聚偏氯乙烯、偏氯乙烯与氯乙烯、偏氯乙烯与丙烯腈的共聚物、氟系树脂等各种树脂形成的膜。

[0267] 另外,根据荧光体片材所要求的功能,本发明的实施方式涉及的荧光体片材可以还具备具有防反射功能、防眩功能、防反射防眩功能、光扩散功能、硬涂功能(耐摩擦功能)、抗静电功能、防污功能、电磁波屏蔽功能、红外线拦截功能、紫外线拦截功能、偏光功能、调色功能的辅助层。

[0268] <荧光体片材的制作方法>

[0269] 以下,对本发明的实施方式涉及的荧光体片材的制作方法的一例进行说明。需要说明的是,以下中说明的制作方法为一例,荧光体片材的制作方法并不限于此。

[0270] 首先,作为荧光体片材形成用的涂布液,制作使荧光体分散于有机硅树脂而得到的组合物(以下称为“荧光体组合物”)。将规定量的前述有机硅树脂、荧光体、以及根据需要加入的有机硅微粒等添加材料及溶剂等混合。将上述成分以成为规定的组成的方式进行混合后,将该混合物用均化器、自转公转型搅拌机、三辊磨、球磨机、行星式球磨机、珠磨机 etc 搅拌・混炼机混合分散成均质,由此能够得到荧光体组合物。

[0271] 也优选在该混合分散后或混合分散的过程中、在真空或减压条件下进行脱泡。另外,也可以事先将某特定的成分混合,也可以对制成的荧光体组合物进行熟化等处理。也可以用蒸发器从混合分散后的混合物中除去溶剂从而形成所期望的固态成分浓度。

[0272] 将利用上述方法制作的荧光体组合物涂布于基材上,使其干燥,制作荧光体片材。涂布可以用逆转辊涂布机、刮刀涂布机、缝模涂布机、直接凹版涂布机、胶印凹版涂布机、吻合式涂布机、自然辊涂布机、气刀涂布机、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、幕帘式涂布机、旋转涂布机、刮刀式涂布机等进行。为了获得荧光体片材的膜厚均匀性,优选用缝模涂布机进行涂布。

[0273] 荧光体片材的干燥可使用热风干燥机、红外线干燥机等通常的加热装置进行。该情况下,干燥条件通常为于40~250℃进行1分钟~5小时,优选于60℃~200℃进行2分钟~4小时。另外,也可以分步固化等阶段性地进行干燥。

[0274] 在制作荧光体片材后,也可以根据需要变更基材。该情况下,作为简易的方法,可以举出:使用加热板进行基材的重贴的方法、使用真空层压机、干膜层压机进行基材的重贴的方法等。

[0275] <荧光体片材的适用例>

[0276] 通过将本发明的实施方式涉及的荧光体片材或其固化物粘贴于LED芯片的发光面,从而能够形成在LED芯片的表面层叠有荧光体片材的、带荧光体片材的LED芯片。对于能够适用本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED芯片没有特别限制,可举出横向、纵向、倒装芯片等通常结构的LED芯片。作为这样的LED芯片,尤其优选发光面积大的纵向型及倒装芯片型的LED芯片。需要说明的是,LED芯片的发光面是指来自LED芯片的光被取出的面。

[0277] 此处,存在来自LED芯片的发光面为单一平面的情况、和不是单一平面的情况。作为单一平面的情况,主要可举出仅具有上部发光面的LED芯片。具体而言,可以例举纵向型的LED芯片、用反射层将LED芯片的侧面覆盖而仅从上表面提取光的LED芯片等。另一方面,作为不是单一平面的情况,可以举出具有上部发光面及侧部发光面的LED芯片、具有曲面发光面的LED芯片等。

[0278] 这些LED芯片中,发光面不是单一平面的情况由于可利用来自侧部的发光而能够使其变亮,因此是优选的。特别是,从可增大发光面积及LED芯片的制造工艺容易的方面考虑,优选具有上部发光面和侧部发光面的倒装芯片型的LED芯片。另外,也可以基于用于提高LED芯片的发光效率的光学设计而对发光面的表面进行纹理(texture)加工。

[0279] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材也可以直接粘贴于LED芯片,也可以介由透明树脂等粘接剂进行粘贴。从来自LED芯片的光不会因反射等损失而能够直接向荧光体片材入射的观点考虑,将本发明的实施方式涉及的荧光体片材直接粘贴于LED芯片的情况是更优选的。由此,能够以颜色偏差少的方式高效率地得到均匀的白色光。

[0280] 通过将以上述方法得到的带荧光体片材的LED芯片安装于具备金属布线等的布线基板而进行封装化,从而能够制作LED封装体。然后,将其装配至模组中,从而能够合适地用于以各种照明、液晶背光源、前照灯为代表的各种发光装置。

[0281] 图1示出本发明的实施方式涉及的LED封装件的优选例。就图1(a)而言,粘贴有荧光体片材2的LED芯片1被设置于具备反射器4的安装基板5上,用透明密封材料3将LED芯片1的上表面部分密封。

[0282] 就图1 (b) 而言, 粘贴有荧光体片材2的LED芯片1被设置于具备反射器4的安装基板5上, 用透明密封材料3将LED芯片1的上表面部分及侧面部分密封。

[0283] 就图1 (c) 而言, 在图1 (b) 所示的构成中, 不仅在LED芯片1的上表面而且在侧面也粘贴有荧光体片材2。该实施方式中, 针对来自LED芯片的侧面的发光, 也能够利用荧光体片材2将发光波长转换, 因此优选。此外, 将透明密封材料3的上表面形成为透镜状。

[0284] 就图1 (d) 而言, 粘贴有荧光体片材2的LED芯片1被设置于不具备反射器的安装基板5上, 且用成型为透镜状的透明密封材料3密封。

[0285] 就图1 (e) 而言, 在图1 (d) 所示的构成中, 不仅在LED芯片1的上表面, 而且在侧面也粘贴有荧光体片材2。

[0286] 就图1 (f) 而言, 在图1 (c) 所示的构成中, 使用倒装芯片型的LED芯片1作为LED芯片, 荧光体片材2不仅在作为LED芯片1的发光面的上表面及侧面粘贴, 而且也扩展粘贴至安装基板5的上表面。需要说明的是, 在该构成中, 荧光体片材2也可以仅粘贴于作为LED芯片1的发光面的上表面及侧面。

[0287] 就图1 (g) 而言, 在图1 (d) 所示的构成中, 使LED芯片1及荧光体片材2的构成与图1 (f) 所示的构成相同。

[0288] 就图1 (h) 而言, LED芯片1以与具备反射器4的安装基板5的、不具有反射器4的部分吻合的方式设置, 在LED芯片1的上部, 与反射器4的间隔为同一宽度的荧光体片材2介由粘接剂8而粘贴, 进而用密封材料3密封。

[0289] 就图1 (i) 而言, 在图1 (h) 所示的构成中, 作为荧光体片材2, 使用带基材9的荧光体片材2, 以不从荧光体片材2剥离基材9的方式, 将荧光体片材2介由粘接剂8进行粘贴。

[0290] 本发明的实施方式涉及的LED封装件并不限于这些构成。例如, 也可以为将图1 (a) ~图1 (i) 中例举的各元件的结构适当组合而成的构成。另外, 也可以为将图1 (a) ~图1 (i) 中例举的各元件的结构替换为除这些以外的已知元件而成的构成、将图1 (a) ~图1 (i) 中例举的构成与已知的元件组合而成的构成。

[0291] 透明密封材料3只要为成型加工性、透明性、耐热性、粘接性等优异的材料即可, 可以为任意的材料。例如, 可以使用环氧树脂、有机硅树脂 (包含有机硅橡胶、有机硅凝胶等有机聚硅氧烷固化物 (交联物))、脲树脂、氟树脂、聚碳酸酯树脂等已知的材料。

[0292] 作为粘接剂8, 可以使用作为上述的透明密封材料而使用材料。

[0293] 作为构成反射器4的材料, 没有特别限制, 可举出向透明密封材料3中使用的材料中添加微粒而得到的材料等。作为微粒, 可举出二氧化钛、二氧化硅、氧化铝、有机硅、氧化锆、氧化铈、氮化铝、碳化硅、氮化硅、钛酸钡等。这些微粒中, 从容易获得这样的观点考虑, 可优选使用二氧化硅微粒、氧化铝微粒、二氧化钛微粒。

[0294] <荧光体片材的粘贴方法、使用了荧光体片材的LED封装件的制造方法>

[0295] 接着, 对本发明的实施方式涉及的荧光体片材向LED芯片的粘贴方法、及使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的制造方法进行说明。

[0296] 就使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的代表性制造方法而言, 如后文所述, 有: 方法 (1), 在将荧光体片材切断为单片后, 粘贴于单个LED芯片上 (例如, 参见图2); 方法 (2), 在形成于晶片上的大量LED芯片 (以下, 称为“晶片水平的LED芯片”) 上一并地粘贴荧光体片材后, 一并地进行晶片的切割和荧光体片材的切断 (例如, 参见图3),

但并不限于这些。以下,适当参照图2及图3对这些工序进行说明。

[0297] (将荧光体片材粘贴于LED芯片上的工序)

[0298] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材通过于所期望的温度一边进行加热一边进行加压,从而粘贴于LED芯片上。其为基于加热压接的粘贴。

[0299] 加热温度优选为60℃以上且250℃以下,更优选为60℃以上且160℃以下。通过使加热温度为60℃以上,从而用于使室温时的荧光体片材的储能弹性模量 G' 与粘贴温度时的荧光体片材的弹性模量 G' 之差变大的树脂设计变得容易。另外,通过使加热温度为250℃以下,从而能够减小荧光体片材的热膨胀或热收缩,因此能够提高粘贴的位置精度。

[0300] 特别地,在预先对荧光体片材实施开孔加工、与LED芯片上的规定部分进行对位时等,粘贴的位置精度是重要的。从提高粘贴的位置精度的观点考虑,加热温度更优选为160℃以下。

[0301] 作为用于将荧光体片材加热压接的装置,只要为能够于所期望的温度压接的装置即可,可利用现有的任意装置。如图2(c)~(d)所示,在将已单片化的荧光体片材加热压接的情况下,例如,可利用贴片机、倒装芯片接合器等加热压接工具。

[0302] 另外,如图3(a)~(b)所示,在将荧光体片材一并地粘贴于晶片水平的LED芯片的情况下,可以利用真空层压机、具有100~200mm见方左右的加热部分的加热压接工具。

[0303] 在任意情况下,均于所期望的温度将带基材的荧光体片材压接于LED芯片、并使荧光体片材热熔接后,将其放置冷却至室温,从荧光体片材剥离基材。由于本发明的实施方式涉及的荧光体片材的25℃及100℃时的储能弹性模量 G' 处于前述那样的关系内,因此,热熔接后放置冷却至室温后的荧光体片材与LED芯片牢固地密合,并且能够容易地从基材剥离。

[0304] (将荧光体片材切断的工序)

[0305] 在将荧光体片材切断的方法中,有:向LED芯片粘贴前预先切断为单片的方法;和在将荧光体片材粘贴于晶片水平的LED芯片后、与晶片的切割同时地将荧光体片材切断的方法。

[0306] 如图2所示,在向LED芯片粘贴前切断荧光体片材时,通过利用激光的加工、或利用刀具的切削,将已均匀地形成的荧光体片材加工、分割成规定的形状。由于利用激光的加工向荧光体片材赋予高能量,所以可能因加工条件而引起荧光体片材中的树脂的烧焦、荧光体的劣化。因此,作为荧光体片材的切断方法,优选利用刀具的切削。

[0307] 作为利用刀具的切削方法,例如,有将单纯的刀具压入从而切削的方法、和利用旋转刀具进行切削的方法,均可适当地使用。作为利用旋转刀具进行切断的装置,可适当地利用称为切割机(dicer)的、用于将半导体衬底切断(切割)成单个芯片的装置。使用切割机时,可以通过旋转刀具的厚度、条件设定,精密地控制荧光体片材的分割线的宽度,因此,与通过单纯的刀具的压入来切断荧光体片材的情况相比,能够获得高加工精度。

[0308] 将已层叠于基材的状态的荧光体片材切断时,荧光体片材既可以连同基材一起单片化,或者也可以在荧光体片材单片化的同时、不切断基材。或者,也可以为在荧光体片材进行单片化的同时、在基材中引入不贯通的切口线的状态(所谓半剪切的状态)。

[0309] 在将荧光体片材连同基材一起单片化的情况下,可以利用上述的方法将各单片的荧光体片材粘贴于LED芯片。此时,基材从荧光体片材的剥离可以在向LED芯片粘贴前进行,也可以在向LED芯片粘贴后进行。另外,也可以使基材不从荧光体片材剥离而直接保留。

[0310] 在荧光体片材单片化的同时不切断基材、或者所谓半剪切的状态的情况下,可以在将各单片的荧光体片材从基材剥离后利用上述的方法粘贴于单个LED芯片。

[0311] 如图3所示,在将荧光体片材粘贴于晶片水平的LED芯片后与晶片的切割同时地将荧光体片材切断的情况下,可以通过利用激光的加工、或利用刀具的切削来加工成规定的形状,分割成已单片化的、带荧光体片材的LED芯片。这些切削方法中,优选利用刀具的切削。

[0312] (使用了荧光体片材的LED封装件的制造方法的具体例)

[0313] 图2为将荧光体片材连同基材一起单片化、并粘贴于LED芯片时的一系列工序的一例。图2的工序中,包括将荧光体片材切断为单片的工序、及将该已切断为单片的荧光体片材粘贴于LED芯片的工序。

[0314] 图2(a)为将与基材9层叠的状态的荧光体片材2固定于临时固定片材11的图。图2所示的工序中,由于荧光体片材2和基材9均进行单片化,因此预先固定于临时固定片材11,以使得操作容易。接着,如图2(b)所示,将荧光体片材2与基材9切断而单片化。

[0315] 接着,如图2(c)所示,在已安装于安装基板5的LED芯片1上使已单片化的荧光体片材2与基材9对位。然后,如图2(d)所示,使用加热压接工具12,于所期望的温度将荧光体片材2压接于LED芯片1。此时,为了不在荧光体片材2与LED芯片1之间混入空气,优选压接工序在真空下或减压下进行。在压接后放置冷却至室温。

[0316] 接着,如图2(e)所示,从荧光体片材2剥离基材9。此处,基材9为玻璃等情况下,如图2(f)所示,也可以不剥离基材9而直接保留。

[0317] 图3为在将荧光体片材一并地粘贴于晶片水平的LED芯片后、一并地进行晶片的切割和荧光体片材的切断的情况的、一系列工序的一例。图3的工序中,包括在形成于晶片上的多个LED芯片上一并地粘贴荧光体片材的工序、及一并地进行晶片的切割、和粘贴有荧光体片材的LED芯片的单片化的工序。

[0318] 如图3(a)所示,不预先对与基材9层叠的状态的荧光体片材2实施切断加工。使该荧光体片材2的一侧与在表面形成有多个LED芯片(未图示)的晶片13对置,进行对位。

[0319] 接着,如图3(b)所示,使用加热压接工具12,于所期望的温度将荧光体片材2一并地加热压接于多个LED芯片。此时,为了不在荧光体片材2与LED芯片之间混入空气,优选加热压接工序在真空下或减压下进行。加热压接后放置冷却至室温。

[0320] 接着,如图3(c)所示,从荧光体片材2剥离基材9后,与切割晶片13同时地,将荧光体片材2切断而单片化。然后,如图3(d)所示,得到已单片化的、带荧光体片材的LED芯片25。

[0321] 另外,可以代替图3(c)~(d)的工序,如图3(e)所示不从荧光体片材2剥离基材9,如图3(f)所示,基材9也与荧光体片材一同切断而单片化。由此,得到已单片化的、带基材及荧光体片材的LED芯片26。该情况下,基材9为玻璃等时,也可以不从荧光体片材2剥离而直接使用。基材9为塑料膜时,也可以在将LED芯片26安装于基板后,将基材9从荧光体片材2剥离。

[0322] 图2及图3的任意工序中,在将荧光体片材粘贴于上表面具备电极的LED芯片时,均必须除去与电极对应的部分的荧光体片材。因此,优选在将荧光体片材粘贴于LED芯片之前,预先对荧光体片材中与该电极对应的部分进行开孔加工。本发明的实施方式涉及的荧光体片材可以进行高精度的开孔加工。

[0323] 即,本发明的实施方式涉及的LED封装件的制造方法中,优选将荧光体片材粘贴于LED芯片的发光面的避开电极的部分。

[0324] 开孔加工的方法没有特别限制,例如,可优选利用激光加工、模具穿孔等已知的方法。激光加工可能因加工条件而引起荧光体片材中的树脂的烧焦、荧光体的劣化。因此,更优选利用模具的穿孔加工。实施穿孔加工的情况下,由于在将荧光体片材粘贴于LED芯片后无法进行穿孔加工,因此必须在将荧光体片材粘贴至LED芯片之前实施穿孔加工。

[0325] 利用模具的穿孔加工可以根据LED芯片中具备的电极的形状、大小等来设计模具,由此开出任意的形状、大小的孔。在1mm见方左右大小的LED芯片中,为了不减小发光面的面积,上表面的电极的大小优选为500 μm 见方以下。因此,对荧光体片材施以的孔根据其大小优选为500 μm 见方以下的大小。另外,在LED芯片的上表面的电极、与安装有LED芯片的安装基板之间进行引线接合等的情况下,其上表面电极必须为某程度的大小,例如,至少为50 μm 见方左右的大小。因此,对荧光体片材施以的孔根据其大小优选为50 μm 见方左右的大小。

[0326] 对荧光体片材施以的孔的大小比电极的大小过大时,发光面露出,发生漏光,LED封装件的颜色特性可能降低。另外,比电极的大小过小时,引线接合时,引线与荧光体片材接触,可能发生接合不良。因此,在荧光体片材中的开孔加工中,优选以 $\pm 10\%$ 以内的高精度对50 μm 见方以上且500 μm 见方以下这样小的孔进行加工。

[0327] 在将实施了切断加工、根据需要加入的开孔加工的荧光体片材与LED芯片的规定部分进行对位并粘贴时,需要具有光学对位(对准)结构的粘贴装置。此时,使荧光体片材与LED芯片靠近而进行对位在作业上是困难的。因此,实用上经常如下实施:在使荧光体片材与LED芯片轻轻接触的状态下进行对位。

[0328] 此时,若荧光体片材具有粘合性,则使荧光体片材与LED芯片接触而移动是非常困难的。与此相对,为本发明的实施方式涉及的荧光体片材时,由于室温时没有粘合性,因此,容易使荧光体片材与LED芯片以轻轻接触的状态进行对位。

[0329] 本发明的实施方式涉及的荧光体片材可以在粘贴于LED芯片后、根据需要利用烘箱等进一步进行加热处理。通过进行加热处理,从而能够使荧光体片材与LED芯片的粘接进一步牢固。

[0330] 另外,就粘贴有荧光体片材的LED芯片而言,在一次性接合于安装基板的情况下可以进行利用加热压接的接合,或者利用钎焊回流向安装基板进行钎焊。

[0331] 作为使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的制造方法的另一实施方式,对LED封装件的量产制造方法进行说明。首先,对带荧光体片材的LED芯片的制造方法进行说明。作为荧光体片材向LED芯片的粘贴方法,例如,如图4所示,可举出对每个LED芯片1逐个粘贴已单片化的荧光体片材层叠体14的方法。另外,如图5所示,可举出将荧光体片材2一并地粘贴于多个LED芯片1而将它们被覆、然后切割封装件基板15而将LED芯片1进行单个化的方法。

[0332] 接着,作为使用了本发明的实施方式涉及的荧光体片材的LED封装件的制造方法的又一实施方式,例举两种方法。

[0333] 将第一制造例示于图6。其为荧光体片材所具备的基材具有流动性时的优选例。

[0334] 如图6(a)所示,介由双面粘合胶带17将LED芯片1临时固定于基座18上。如图6(b)所示,以荧光体片材2与LED芯片1接触的方式层叠荧光体片材层叠体14。

[0335] 如图6(c)所示,在将图6(b)的层叠物装入真空膜片层压机22的下部腔室20中后,一边加热一边将上部腔室19及下部腔室20减压。在进行减压加热直至基材9流动后,通过吸气口23向上部腔室19吸入大气,由此使膜片21膨胀。由此,通过基材9将荧光体片材2挤压,以追随LED芯片1的发光面的方式进行粘贴。

[0336] 如图6(d)所示,将上下腔室恢复至大气压,然后将层叠物从真空膜片层压机22中取出,放置冷却后将基材9从荧光体片材2剥离。接着,用切割刀等将LED芯片之间的切断部位24切断,制作已单片化的带荧光体片材的LED芯片25。

[0337] 如图6(e)所示,介由金凸点7将带荧光体片材的LED芯片25接合于安装基板15上的封装件电极16。利用以上的工序,制造图6(f)所示那样的LED封装件10。

[0338] 将第二制造例示于图7。其为荧光体片材所具备的基材具有流动性时的其他优选例。

[0339] 如图7(a)所示,介由金凸点7将LED芯片1接合于安装基板15上的封装件电极16。

[0340] 如图7(b)所示,以荧光体片材2与LED芯片1接触的方式层叠荧光体片材层叠体14。

[0341] 如图7(c)所示,将图7(b)的层叠物装入真空膜片层压机22的下部腔室20后,利用与图6的制造例同样的方法,将荧光体片材2粘贴于LED芯片1的发光面。

[0342] 如图7(d)所示,将上下腔室恢复至大气压,然后将层叠物从真空膜片层压机22中取出,放置冷却后将基材9从荧光体片材2剥离。接着,将LED封装件之间的切断部位24切断而单片化。利用以上的工序,制造图7(e)所示那样的LED封装件10。

[0343] <发光装置、背光模组、显示器>

[0344] 本发明的实施方式涉及的发光装置具备上述的荧光体片材。例如,该发光装置具备下述LED封装件,所述LED封装件在LED芯片的发光面具备上述的荧光体片材或其固化物。

[0345] 本发明的实施方式涉及的背光模组为该发光装置的一个应用例。例如,该背光模组具备具有上述荧光体片材或其固化物的LED封装件。以此方式构成的背光模组可用于显示器、照明、室内装饰、标示、招牌等用途中,尤其优选用于显示器、照明用途。

[0346] 本发明的实施方式涉及的显示器(例如液晶显示器)为该背光模组的一个适用例。例如,该显示器具备具有上述荧光体片材或其固化物的LED封装件。

[0347] 实施例

[0348] 以下,通过实施例来具体地说明本发明。但本发明并不限于此。

[0349] <基材>

[0350] BX9:经过脱模处理的聚对苯二甲酸乙二醇酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯膜)“Cerapeel”BX9(东丽膜加工(株)制,平均膜厚50 μ m)

[0351] <无机荧光体>

[0352] • 荧光体1(YAG1):

[0353] (株)Nemoto Lumi-Materials Company Limited制“YAG81003”(YAG荧光体)

[0354] • 荧光体2(β 1):

[0355] Denka(株)公司制“GR-SW532D”(β 型赛隆荧光体)

[0356] 峰波长:538nm平均粒径(D50):16 μ m

[0357] • 荧光体3(KSF1):

[0358] (株)Nemoto Lumi-Materials Company Limited制KSF荧光体样品A

[0359] 平均粒径(D50):50 μm 。

[0360] <有机荧光体>

[0361] 以下示出有机荧光体的合成例。¹H-NMR使用超导FTNMR EX-270(日本电子(株)制),用氘代氯仿溶液进行测定。HPLC使用高效液相色谱LC-10((株)岛津制作所制),用0.1g/L的氯仿溶液进行测定。作为柱的展开溶剂,使用0.1%磷酸水溶液与乙腈的混合溶液。吸收光谱及荧光光谱分别使用U-3200型分光光度计、F-2500型荧光分光光度计(均为日立制作所(株)制),在 4×10^{-6} mol/L的二氯甲烷溶液中进行测定。

[0362] (合成例1)

[0363] 以下,对合成例1的有机荧光体(T21)的合成方法进行说明。有机荧光体(T21)的合成方法中,在氮气流下,于室温将4-叔丁基苯甲醛12.2g、4-甲氧基苯乙酮11.3g、3M氢氧化钾水溶液32ml与乙醇20ml的混合溶液搅拌12小时。滤取所析出的固体,用冷乙醇50ml清洗2次。真空干燥后,得到3-(4-叔丁基苯基)-1-(4-甲氧基苯基)丙烯酮17g。

[0364] 接着,在氮气流下,将3-(4-叔丁基苯基)-1-(4-甲氧基苯基)丙烯酮17g、二乙胺21.2g、硝基甲烷17.7g与甲醇580ml的混合溶液加热回流14小时。将得到的溶液冷却至室温后,进行蒸发。用硅胶柱色谱法进行纯化,真空干燥后,得到3-(4-叔丁基苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-4-硝基丁烷-1-酮16g。

[0365] 接着,将甲醇230ml和浓硫酸46ml的混合溶液在氮气流下于0 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌。缓缓地滴加下述物质并于室温进一步搅拌1小时,所述物质是对预先制备的3-(4-叔丁基苯基)-1-(4-甲氧基苯基)-4-硝基丁烷-1-酮1.42g、甲醇40ml和四氢呋喃80ml的混合溶液在氮气流下加入1.12g氢氧化钾粉末、于室温搅拌1小时而得到的。接着,冷却至0 $^{\circ}\text{C}$ 后,加入水50ml,用4M氢氧化钠水溶液中和,并用二氯甲烷50ml萃取。将有机层用30ml水清洗2次,用硫酸钠干燥后蒸发,得到粘稠物。

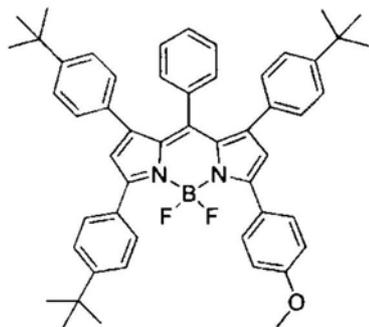
[0366] 接着,将所得的粘稠物、乙酸铵1.54g和乙酸20ml的混合溶液在氮气流下于100 $^{\circ}\text{C}$ 加热回流1小时。接下来,冷却至室温后,加入冰水,用4M氢氧化钠水溶液中和,用二氯甲烷50ml萃取。将有机层用水30ml清洗2次,用硫酸钠干燥后使其蒸发。用乙醇20ml清洗,真空干燥后,得到555mg的4-(4-叔丁基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)吡咯。

[0367] 接着,将2-苯甲酰基-3,5-双(4-叔丁基苯基)吡咯357mg、4-(4-叔丁基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)吡咯250mg、三氯化磷138mg和1,2-二氯乙烷10ml的混合溶液在氮气流下加热回流9小时。接下来,冷却至室温后,加入二异丙基乙基胺847mg、三氟化硼二乙基醚络合物931mg,搅拌3小时。注入水20ml,用二氯甲烷30ml萃取。将有机层用水20ml清洗2次,用硫酸镁干燥后蒸发。通过硅胶柱色谱法纯化,真空干燥后,合成了如下所示的有机荧光体(T21)。

[0368] ¹H-NMR(CDC1₃(d=ppm)):1.18(s,18H)、1.35(s,9H)、3.85(s,3H)、6.37-6.99(m,17H)、7.45(d,2H)、7.87(d,4H)。

[0369] [化学式33]

[0370]



(T21)

[0371] (合成例2)

[0372] 以下,对合成例2的有机荧光体(T22)的合成方法进行说明。有机荧光体(T22)的合成方法中,在氮气流下,于120℃将4-(4-叔丁基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)吡咯300mg、2-甲氧基苯甲酰氯201mg与甲苯10ml的混合溶液加热6小时。接下来,冷却至室温后蒸发。用乙醇20ml清洗,真空干燥后,得到2-(2-甲氧基苯甲酰基)-3-(4-叔丁基苯基)-5-(4-甲氧基苯基)吡咯260mg。

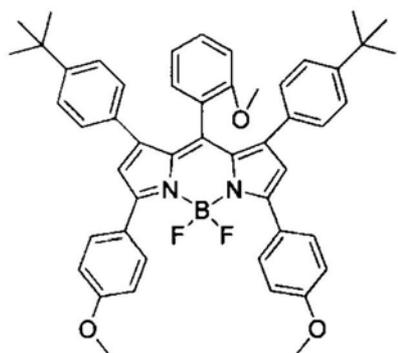
[0373] 接着,在氮气流下,于125℃将2-(2-甲氧基苯甲酰基)-3-(4-叔丁基苯基)-5-(4-甲氧基苯基)吡咯260mg、4-(4-叔丁基苯基)-2-(4-甲氧基苯基)吡咯180mg、甲磺酸酐206mg和经脱气的甲苯10ml的混合溶液加热7小时。接下来,冷却至室温后,注入水20ml,用二氯甲烷30ml萃取。将有机层用水20ml清洗2次,蒸发,进行真空干燥。

[0374] 接着,在氮气流下,向得到的亚甲基吡咯体与甲苯10ml的混合溶液中加入二异丙基乙基胺305mg、三氟化硼二乙基醚络合物670mg,于室温搅拌3小时。接下来,注入水20ml,用二氯甲烷30ml萃取。用水20ml将有机层清洗2次,用硫酸镁干燥后蒸发。利用硅胶柱色谱法进行纯化,合成下述所示的有机荧光体(T22)。

[0375] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 (d=ppm)) : 1.19 (s, 18H) 、3.42 (s, 3H) 、3.85 (s, 6H) 、5.72 (d, 1H) 、6.20 (t, 1H) 、6.42-6.97 (m, 16H) 、7.89 (d, 4H) 。

[0376] [化学式34]

[0377]



(T22)

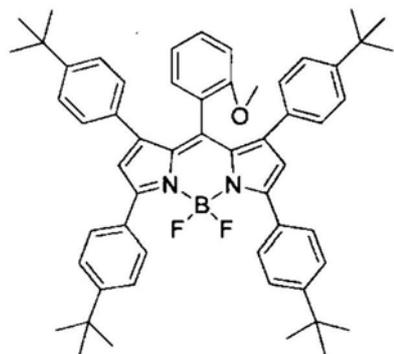
[0378] (合成例3)

[0379] 以下,对合成例3的有机荧光体(T23)的合成方法进行说明。有机荧光体(T23)的合成方法中,向1,2-二氯乙烷30ml中加入2-(2-甲氧基苯甲酰基)-3,5-双(4-叔丁基苯基)吡

咯5.0g、2,4-双(4-叔丁基苯基)吡咯3.3g、三氯化磷1.5g,在加热回流下反应12小时。接下来,冷却至室温后,加入二异丙基乙基胺5.2g、三氟化硼二乙基醚络合物5.6g,搅拌6小时。加入50ml的水,并投入二氯甲烷后萃取有机层,进行浓缩,通过使用硅胶的柱色谱法进行纯化,然后进一步进行升华纯化,合成了下述所示的有机荧光体(T23)。

[0380] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)): 1.07 (s, 9H)、2.13 (s, 6H)、2.39 (s, 6H)、6.47 (t, 4H)、6.63 (s, 8H)、6.75 (d, 2H)、7.23 (d, 4H)、7.80 (d, 4H)。

[0381] [化学式35]



[0382]

(T23)

[0383] (合成例4)

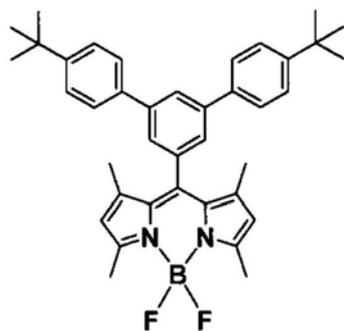
[0384] 以下,对合成例4的有机荧光体(T24)的合成方法进行说明。有机荧光体(T24)的合成方法中,将3,5-二溴苯甲醛(3.0g)、4-叔丁基苯基硼酸(5.3g)、四(三苯基膦)钼(0.4g)、碳酸钾(2.0g)装入烧瓶中,进行氮置换。向其中加入经脱气的甲苯(30mL)及经脱气的水(10mL),进行4小时回流。将反应溶液冷却至室温,将有机层分液后用饱和食盐水清洗。用硫酸镁将该有机层干燥,过滤后,蒸馏除去溶剂。利用硅胶柱色谱法对得到的反应生成物进行纯化,以白色固体形式得到3,5-双(4-叔丁基苯基)苯甲醛(3.5g)。

[0385] 接着,将3,5-双(4-叔丁基苯基)苯甲醛(1.5g)和2,4-二甲基吡咯(0.7g)加入反应溶液中,加入脱水二氯甲烷(200mL)及三氟乙酸(1滴),在氮气氛下搅拌4小时。接下来,加入2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(0.85g)的脱水二氯甲烷溶液,进一步搅拌1小时。反应结束后,加入三氟化硼二乙基醚络合物(7.0mL)及二异丙基乙基胺(7.0mL),搅拌4小时后,进一步加入水(100mL)进行搅拌,将有机层分液。将该有机层用硫酸镁干燥,过滤后,蒸馏除去溶剂。将得到的反应生成物用硅胶柱色谱法纯化,合成下述所示的有机荧光体(T24)。

[0386] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ($d=\text{ppm}$)): 7.95 (s, 1H)、7.63-7.48 (m, 10H)、6.00 (s, 2H)、2.58 (s, 6H)、1.50 (s, 6H)、1.37 (s, 18H)。

[0387] [化学式36]

[0388]



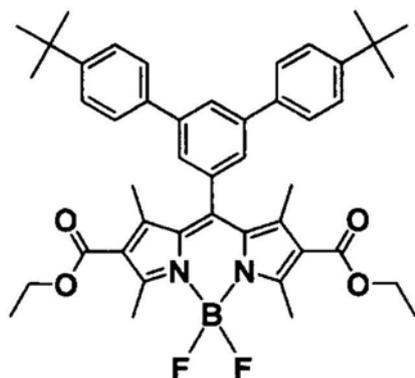
(T24)

[0389] (合成例5)

[0390] 以下,对合成例5的有机荧光体(T25)的合成方法进行说明。有机荧光体(T25)的合成方法中,作为吡咯原料,代替2,4-二甲基吡咯而使用2,4-二甲基吡咯-3-甲酸乙酯,除此以外,与合成例4同样地操作,合成有机荧光体(T25)。

[0391] [化学式37]

[0392]



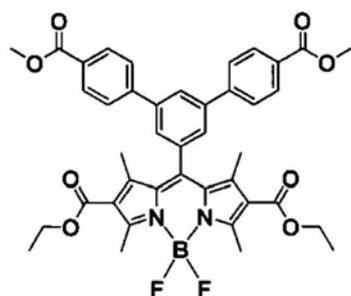
(T25)

[0393] (合成例6)

[0394] 以下,对合成例6的有机荧光体(T26)的合成方法进行说明。有机荧光体(T26)的合成方法中,作为硼酸原料,代替4-叔丁基苯基硼酸而使用4-(甲氧基羰基)苯基硼酸,除此以外,与合成例5同样地操作,合成有机荧光体(T26)。

[0395] [化学式38]

[0396]



(T26)

[0397] <有机硅树脂>

[0398] 作为有机硅树脂,使用以下的树脂。

- [0399] • 有机硅树脂1 (Si1) :
- [0400] (A) 成分:28.5重量份, (B) 成分:5.7重量份, (C) 成分:66.0重量份, (D) 成分:0.03重量份, 反应抑制剂:0.025重量份
- [0401] (A) 成分 $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.35} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.32} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$
- [0402] (B) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3} (\text{PhViSiO}_{2/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}$
- [0403] (C) 成分Gelest公司制“HPM-502”(苯基甲基硅氧烷共聚物)
- [0404] (D) 成分铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液) 铂含量5重量%
- [0405] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0406] ※其中, Me: 甲基, Vi: 乙烯基, Ph: 苯基。
- [0407] • 有机硅树脂2 (Si2) :
- [0408] (A) 成分:28.5重量份、(B) 成分:5.7重量份 (C) 成分:66.0重量份、(D) 成分:0.03重量份、反应抑制剂:0.025重量份
- [0409] (A) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01} (\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.34} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.32} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$
- [0410] (B) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3} (\text{PhViSiO}_{2/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}$
- [0411] (C) 成分 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$
- [0412] (D) 成分铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液) 铂含量5重量%
- [0413] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0414] ※其中, Me: 甲基, Vi: 乙烯基, Ph: 苯基。
- [0415] • 有机硅树脂3 (Si3) :
- [0416] (A) 成分:28.5重量份、(B) 成分:5.7重量份 (C) 成分:66.0重量份、(D) 成分:0.03重量份、反应抑制剂:0.025重量份
- [0417] (A) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01} (\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.3} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.33} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.33} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$
- [0418] (B) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3} (\text{PhViSiO}_{2/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}$
- [0419] (C) 成分 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$
- [0420] (D) 成分铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液) 铂含量5重量%
- [0421] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0422] ※其中, Me: 甲基、Vi: 乙烯基、Ph: 苯基。
- [0423] • 有机硅树脂4 (Si4) :
- [0424] (A) 成分:28.5重量份、(B) 成分:5.7重量份 (C) 成分:66.0重量份、(D) 成分:0.03重量份、反应抑制剂:0.025重量份
- [0425] (A) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01} (\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.2} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.38} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.38} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$
- [0426] (B) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3} (\text{PhViSiO}_{2/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}$
- [0427] (C) 成分 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$
- [0428] (D) 成分铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液) 铂含量5重量%
- [0429] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0430] ※其中, Me: 甲基, Vi: 乙烯基, Ph: 苯基。
- [0431] • 有机硅树脂5 (Si5) :
- [0432] (A) 成分:28.5重量份、(B) 成分:5.7重量份 (C) 成分:66.0重量份、(D) 成分:0.03重量份、反应抑制剂:0.025重量份

- [0433] (A) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01} (\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.34} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.32} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$
- [0434] (B) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3} (\text{PhViSiO}_{2/2})_{0.5} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.2}$
- [0435] (C) 成分 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$
- [0436] (D) 成分铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液)铂含量5重量%
- [0437] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0438] ※其中,Me:甲基,Vi:乙烯基,Ph:苯基。
- [0439] • 有机硅树脂6 (Si6) :
- [0440] (A) 成分:31.4重量份、(B) 成分:2.8重量份 (C) 成分:66.0重量份、(D) 成分:0.03重量份、反应抑制剂:0.025重量份
- [0441] (A) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01} (\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.34} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.32} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$
- [0442] (B) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3} (\text{PhViSiO}_{2/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}$
- [0443] (C) 成分 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$
- [0444] (D) 成分铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液)铂含量5重量%
- [0445] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0446] ※其中,Me:甲基,Vi:乙烯基,Ph:苯基。
- [0447] • 有机硅树脂7 (Si7) :
- [0448] (A) 成分:17.4重量份、(B) 成分:16.8重量份 (C) 成分:66.0重量份、(D) 成分:0.03重量份、反应抑制剂:0.025重量份
- [0449] (A) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01} (\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.34} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.32} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$
- [0450] (B) 成分 $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3} (\text{PhViSiO}_{2/2})_{0.4} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.3}$
- [0451] (C) 成分 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$
- [0452] (D) 成分铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液)铂含量5重量%
- [0453] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0454] ※其中,Me:甲基,Vi:乙烯基,Ph:苯基。
- [0455] • 有机硅树脂8 (Si8) :0E6630 (Dow Corning Toray Silicone)。
- [0456] • 有机硅树脂9 (Si9) :
- [0457] 树脂主成分16.7重量份、硬度调节剂16.7重量份、交联剂66.7重量份、反应抑制剂0.025重量份、铂催化剂0.03重量份
- [0458] 用于配合有机硅树脂的成分
- [0459] 树脂主成分 $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.25} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45} (\text{HO}_{1/2})_{0.03}$ (相当于(A)成分)
- [0460] 硬度调节剂 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiMe}_2\text{Vi}$ (相当于(B)成分)
- [0461] 交联剂 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$ (相当于(C)成分)
- [0462] ※其中,Me:甲基,Vi:乙烯基,Ph:苯基
- [0463] 反应抑制剂1-乙炔基己醇
- [0464] 铂催化剂铂络合物(1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液)铂含量5重量%(相当于(D)成分)。
- [0465] <有机硅微粒>
- [0466] 在2L的四颈圆底烧瓶上安装搅拌器、温度计、回流管、滴液漏斗。向该烧瓶中,加入

包含1ppm的作为表面活性剂的聚醚改性硅氧烷“BYK333”的2.5%的氨水2L,以300rpm进行搅拌,同时用油浴进行升温。在内温达到50℃后,从滴液漏斗中经30分钟滴加甲基三甲氧基硅烷(MTM)与苯基三甲氧基硅烷(PhTM)的混合物(MTM/PhTM=23/77mol%)200g。于该温度,进一步持续搅拌60分钟,然后添加乙酸(试剂特级)约5g。搅拌混合物后进行过滤,在过滤器上得到粒子。将该粒子用600mL的水清洗2次,并用200mL的甲醇清洗1次,分别过滤。将过滤器上的滤饼取出,粉碎后,经10小时进行冷冻干燥,由此得到白色粉末60g。得到的白色粉末用SEM进行观察,结果为单分散球状的微粒。用液浸法对该微粒的折射率进行测定,结果为1.54。通过使用了透射电子显微镜(TEM)的截面TEM对该微粒进行观察。结果能够确认是粒子内为单一结构的微粒。

[0467] <动态弹性模量测定>

[0468] 针对得到的荧光体片材,切取直径20mm的圆形,将基材剥离后,使用以下的装置,测定储能弹性模量。

[0469] 测定装置:粘度·粘弹性测定装置HAAKE MARSIII

[0470] (Thermo Fisher SCIENTIFIC制)

[0471] 测定条件:OSC温度依存测定

[0472] 几何形状:平行圆板型(20mm)

[0473] 测定时间:1980秒

[0474] 角频率:1Hz

[0475] 角速度:6.2832rad/秒

[0476] 温度范围:25~200℃(有低温温度控制功能)

[0477] 升温速度:0.08333℃/秒

[0478] 样品形状:圆形(直径18mm)。

[0479] <切断加工性评价>

[0480] 针对得到的荧光体片材,使用切割装置“GCUT”(UHT公司制),切割为1mm×0.3mm见方,制作100个单片的荧光体片材。用光学显微镜对单片的荧光体片材进行观察,对周缘部有断裂、缺损的样品的个数进行计数。周缘部破裂或缺损的样品的数量越少,则表示切断加工性越优异。评价为B以上时,在实用上优异。

[0481] S:0个 切断加工性非常良好

[0482] A:1个以上且3个以下 切断加工性良好

[0483] B:4个以上且10个以下 切断加工性在实用上没有问题

[0484] C:11个以上且30个以下 切断加工性差

[0485] D:31个以上 切断加工性非常差。

[0486] <LED封装件的制造方法>

[0487] 针对得到的荧光体片材,使用切割装置“GCUT”(UHT公司制),切为1mm×0.3mm见方,制作100个单片的荧光体片材。使用倒装芯片接合装置(东丽工程公司制),利用筒夹对单片的荧光体片材进行真空吸附,从而从基材剥离。在以下的粘贴条件下,将剥离的单片荧光体片材粘贴于安装有倒装芯片型LED芯片的LED封装件的LED芯片表面。将得到的封装件与直流电源连接使其点亮,确认是否点亮。

[0488] (粘贴条件)

[0489] 加热条件:140℃

[0490] 加压条件:80N

[0491] 加压时间:20秒。

[0492] <粘接性评价>

[0493] 使用得到的LED封装件,在LED芯片与荧光体片材的界面处放入镊子后,用镊子将荧光体片材夹起,确认LED芯片与荧光体片材的粘接性。就粘接性良好的样品而言,即使用镊子夹起,荧光体片材也不剥离。就粘接性差的样品而言,荧光体片材从LED芯片剥离。利用光学显微镜进行观察,对发生剥离的样品的个数进行计数。剥离的样品的数量越少,表示粘接性越优异。评价为B以上时,在实用上优异。

[0494] S:0个 粘接性非常好

[0495] A:1个以上5个以下 粘接性良好

[0496] B:6个以上10个以下 粘接性在实用上没有问题

[0497] C:11个以上30个以下 粘接性差

[0498] D:31个以上 粘接性非常差。

[0499] <全光束测定>

[0500] 对制作的LED封装件投入1W的功率而使LED芯片点亮,使用全光束测定系统(HM-3000,大塚电子公司制),测定全光束(1m)。算出将比较例1中的全光束设为100时的相对亮度。

[0501] (实施例1)(有机硅组合物的效果)

[0502] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂1(Si1)18.0g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)42.0g、乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后,用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物1。

[0503] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上涂布荧光体组合物1,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表1。获得了切断加工性良好、且粘接性也提高的结果,相对亮度也提高。

[0504] (实施例2)(有机硅树脂的变更)

[0505] 除了将有机硅树脂变更为Si2以外,利用与实施例1同样的操作制作荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表1。如表1所示,根据实施例2的评价结果可知,为本发明的实施方式涉及的荧光体片材时,切断加工性和粘接性良好。另外,可知相对亮度也提高。

[0506] (比较例1)

[0507] 除了将有机硅树脂变更为Si8以外,利用与实施例1同样的操作制作荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表1。如表1所示,比较例1中,切断加工性在实用上没有问题,但粘接性未改善。

[0508] (实施例3)(有机硅树脂的变更,添加有机硅微粒)

[0509] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)17.0g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)42.0g、有机硅微粒0.6g、乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式

搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物3。

[0510] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物3,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表1。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0511] (实施例4~8)(有机硅组合物的变更)

[0512] 如表1所示,除了将有机硅树脂分别变更为Si3~Si7以外,利用与实施例3同样的操作制造荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表1。如表1所示,根据实施例4~8的评价结果可知,为本发明的实施方式涉及的荧光体片材时,切断加工性良好,且粘接性也提高。另外,可知相对亮度也提高。

[0513] (比较例2)

[0514] 如表1所示,除了将有机硅树脂变更为Si9以外,利用与实施例3同样的操作制造荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表1。比较例2中,切断加工性在实用上没有问题,但粘接性未改善。另外,亮度也未提高。

[0515] (实施例9)(将树脂含量变更为10.0重量%)

[0516] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)5.96g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)53.6g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物11。

[0517] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上涂布荧光体组合物11,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表2。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0518] (实施例10)(将树脂含量变更为70.0重量%)

[0519] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)42.4g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)17.5g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物12。

[0520] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物12,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表2。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0521] (实施例11)(将树脂含量变更为85.0重量%)

[0522] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)52.5g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)8.6g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式

搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物13。

[0523] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物13,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表2。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0524] (实施例12)(将有机硅微粒含量变更为0.5重量%)

[0525] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)17.0g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)42.0g、有机硅微粒0.3g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物14。

[0526] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物14,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表2。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0527] (实施例13)(将有机硅微粒含量变更为10.0重量%)

[0528] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)11.0g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)42.0g、有机硅微粒6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物15。

[0529] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物15,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表2。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0530] (实施例14)(将有机硅微粒含量变更为20.0重量%)

[0531] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)6g、作为无机荧光体的荧光体1(YAG1)42.0g、有机硅微粒12g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物16。

[0532] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物16,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表2。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0533] (实施例15)(将荧光体含量变更为38.0重量%)

[0534] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2(Si2)36.4g、作为无机荧光体

的荧光体1 (YAG1) 22.7g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物17。

[0535] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物17,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表3。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0536] (实施例16) (将荧光体含量变更为40.0重量%)

[0537] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2 (Si2) 35.2g、作为无机荧光体的荧光体1 (YAG1) 23.8g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物18。

[0538] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物18,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表3。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0539] (实施例17) (将荧光体含量变更为63.0重量%)

[0540] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2 (Si2) 21.5g、作为无机荧光体的荧光体1 (YAG1) 37.6g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物19。

[0541] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物19,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表3。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0542] (实施例18) (将荧光体含量变更为80.0重量%)

[0543] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2 (Si2) 11.3g、作为无机荧光体的荧光体1 (YAG1) 47.7g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物20。

[0544] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物20,于120℃加热、干燥40分钟,得到厚度80μm、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表3。获得了切断加工性、粘接性均良好的结果,相对亮度也提高。

[0545] (比较例3)

[0546] 除了将有机硅树脂变更为Si9以外,利用与实施例15同样的操作制作荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表3。如表3所示,切断加工性在实用上没有问题,但粘接性未改善。

[0547] (比较例4)

[0548] 除了将有机硅树脂变更为Si9以外,利用与实施例16同样的操作制作荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表3。如表3所示,切断加工性在实用上没有问题,但粘接性未改善。

[0549] (比较例5)

[0550] 除了将有机硅树脂变更为Si9以外,利用与实施例17同样的操作制作荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表3。如表3所示,切断加工性在实用上没有问题,但粘接性未改善。

[0551] (比较例6)

[0552] 除了将有机硅树脂变更为Si9以外,利用与实施例18同样的操作制作荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表3。如表3所示,切断加工性降低,粘接性也未改善。

[0553] (实施例19) (荧光体的变更-1)

[0554] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2 (Si2) 17.0g、作为无机荧光体的荧光体2 (β 1) 16.8g、荧光体3 (KSF1) 25.2g、有机硅微粒0.6g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,然后用三辊磨混合分散6次,制作了荧光体组合物25。

[0555] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物25,于120℃加热、干燥30分钟,得到厚度80 μ m、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表4。获得了切断加工性、粘接性均非常好的结果,相对亮度也大幅提高。

[0556] (比较例7)

[0557] 除了将有机硅树脂变更为Si9以外,利用与实施例19同样的操作制作荧光体片材,然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表4。如表4所示,切断加工性在实用上没有问题,但粘接性未改善。

[0558] (实施例20) (荧光体的变更-2)

[0559] 使用容积100ml的聚乙烯制容器,添加有机硅树脂2 (Si2) 60.0g、作为有机荧光体的荧光体4 (21型) 1.24×10^{-3} g、荧光体5 (24型) 1.24×10^{-3} g、有机硅微粒1.0g、二乙二醇丁醚2.5g,进行混合。然后,使用行星式搅拌·脱泡装置,以1000rpm搅拌·脱泡5分钟,制作了荧光体组合物27。

[0560] 使用缝模涂布机,在作为基材的“Cerapeel”BX9的脱模处理面上,涂布荧光体组合物27,于120℃加热、干燥30分钟,得到厚度80 μ m、100mm见方的荧光体片材。利用前述的方法,实施动态弹性模量测定、切断加工性评价。另外,利用前述的方法制作LED封装件,并实施粘接性评价、全光束测定。将结果示于表5。获得了切断加工性、粘接性均非常好的结果,相对亮度也提高。

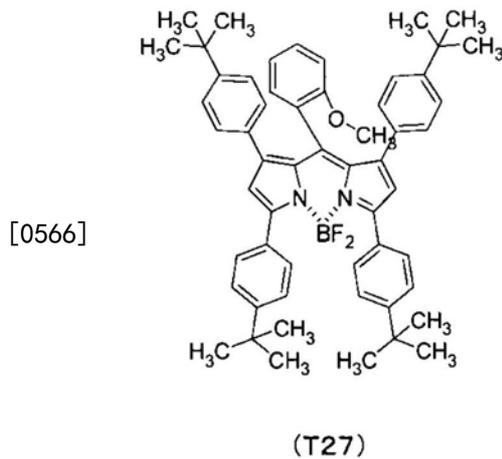
[0561] (实施例21~24) (荧光体的变更-3)

[0562] 实施例21~24中,如表5所示将有机荧光体进行适当变更,除此以外,利用与实施例20同样的操作制作荧光体组合物(28~32),使用各荧光体组合物,并利用与实施例20同样的操作制作荧光体片材。然后,使用各荧光体片材来制作LED封装件,进行评价。将其结果示于表5。根据这些实施例21~24的评价结果可知,获得了切断加工性、粘接性均非常好的结果,相对亮度提高。

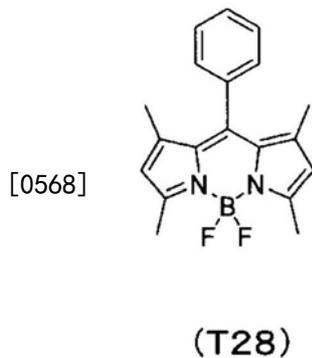
[0563] (比较例8)

[0564] 将有机硅树脂变更为Si9,将荧光体变更为荧光体4(27型)和荧光体5(28型),除此以外,利用与实施例20同样的操作,制作了荧光体组合物33,并制作了荧光体片材。然后,制作LED封装件,进行各测定及评价。将结果示于表5。如表5所示,切断加工性在实用上没有问题,但粘接性未改善。

[0565] [化学式39]



[0567] [化学式40]



[0569]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10
荧光体组合物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
荧光体 1	YAG1									
荧光体 2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体含量 (重量%)	70.0	70.0	70.5	70.5	70.5	70.5	70.5	70.5	70.0	70.5
有机硅树脂	Si1	Si2	Si2	Si3	Si4	Si5	Si6	Si7	Si8	Si9
树脂含量 (重量%)	30.0	30.0	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	30.0	28.5
(A) 成分 (重量份)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 成分 (重量份)	20	20	20	20	20	20	9	97	20	20
25°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.2	0.1	0.1	0.08	0.01	0.03	1	0.02	0.3	1
100°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.009	0.008	0.008	0.009	0.004	0.008	0.009	0.002	0.1	0.03
140°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.05	0.08	0.08	0.08	0.2	0.08	0.05	0.05	0.1	0.004
有机硅微粒的有无	无	无	有	有	有	有	有	有	无	有
有机硅微粒添加量 (重量%)	无	无	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	无	1.0
切断加工性	A	S	S	S	S	S	A	S	B	B
粘接性	B	A	A	A	A	A	B	B	C	C
相对亮度 (%)	105	105	108	108	108	108	103	103	100	100

[0570]

[表 2]

	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 14
荧光体组合物	11	12	13	14	15	16	16
荧光体 1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1
荧光体 2	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 3	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 4	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 5	-	-	-	-	-	-	-
荧光体含量 (重量%)	89.0	29.0	14.0	70.8	71.2	70.0	70.0
有机硅树脂	Si2	Si2	Si2	Si2	Si2	Si2	Si2
树脂含量 (重量%)	10.0	70.0	85.0	28.7	18.6	10.0	10.0
(A) 成分 (重量份)	100	100	100	100	100	100	100
(B) 成分 (重量份)	20	20	20	20	20	20	20
25°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
100°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.009	0.008	0.008	0.008	0.009	0.009	0.009
140°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.05	0.07	0.1	0.06	0.06	0.06	0.06
有机硅微粒的有无	有	有	有	有	有	有	有
有机硅微粒添加量 (重量%)	1.0	1.0	1.0	0.5	10.0	20.0	20.0
切断加工性	A	S	S	S	S	A	A
粘接性	A	A	A	A	A	A	A
相对亮度 (%)	110	108	108	108	108	108	108

[0571]

[表 3]

	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
荧光体组合物	17	18	19	20	21	22	23	24
荧光体 1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1	YAG1
荧光体 2	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 3	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 4	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体 5	-	-	-	-	-	-	-	-
荧光体含量 (重量%)	38.0	40.0	63.0	80.0	38.0	40.0	63.0	80.0
有机硅树脂	Si2	Si2	Si2	Si2	Si9	Si9	Si9	Si9
树脂含量 (重量%)	61.0	59.0	36.0	19.0	61.0	59.0	36.0	19.0
25°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.1	0.1	0.1	0.2	1	1	1	1.1
100°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.006	0.006	0.007	0.007	0.02	0.02	0.03	0.03
140°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.004	0.004	0.004	0.003
有机硅微粒的有无	有	有	有	有	有	有	有	有
有机硅微粒添加量 (重量%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
切断加工性	S	S	S	S	B	B	B	C
粘接性	A	A	A	A	C	C	D	D
相对亮度 (%)	108	110	110	110	95	95	90	90

[0572]

[表 4]

[0573]

		实施例 19	比较例 7
荧光体组合物		25	26
荧光体	荧光体 1	-	-
	荧光体 2	β 1	β 1
	荧光体 3	KSF1	KSF1
	荧光体 4	-	-
	荧光体 5	-	-
荧光体含量 (重量%)		70.5	70.5
有机硅树脂		Si2	Si9
树脂含量 (重量%)		28.5	28.5
(A) 成分 (重量份)		100	100
(B) 成分 (重量份)		20	20
25°C时的储能弹性模量 (MPa)		0.1	1
100°C时的储能弹性模量 (MPa)		0.008	0.03
140°C时的储能弹性模量 (MPa)		0.08	0.004
有机硅微粒的有无		有	有
有机硅微粒添加量 (重量%)		1.0	1.0
切断加工性		S	B
粘接性		S	C
相对亮度 (%)		118	100

[0574]

[表 5]

	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	比较例 8
荧光体组合物	27	28	29	31	32	33
荧光体 1	-	-	-	-	-	-
荧光体 2	-	-	-	-	-	-
荧光体 3	-	-	-	-	-	-
荧光体 4	T21	T22	T23	T21	T21	T27
荧光体 5	T24	T24	T24	T25	T26	T28
荧光体含量 (重量%)	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
有机硅树脂	Si2	Si2	Si2	Si2	Si2	Si9
树脂含量 (重量%)	98.356	98.356	98.356	98.356	98.356	98.356
(A) 成分 (重量份)	100	100	100	100	100	100
(B) 成分 (重量份)	20	20	20	20	20	20
25°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
100°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
140°C时的储能弹性模量 (MPa)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
有机硅微粒的有无	有	有	有	有	有	有
有机硅微粒添加量 (重量%)	1.640	1.640	1.640	1.640	1.640	1.640
切断加工性	S	S	S	S	S	B
粘接性	S	S	S	S	S	C
相对亮度 (%)	103	104	105	105	105	100

[0575] 附图标记说明

[0576] 1 LED芯片

- [0577] 2 荧光体片材
- [0578] 3 透明密封材料
- [0579] 4 反射器
- [0580] 5 安装基板
- [0581] 6 电极
- [0582] 7 金凸点
- [0583] 8 透明粘接剂
- [0584] 9 基材
- [0585] 10 LED封装件
- [0586] 11 临时固定片材
- [0587] 12 加热压接工具
- [0588] 13 在表面形成有LED芯片的晶片
- [0589] 14 荧光体片材层叠体
- [0590] 15 封装件基板
- [0591] 16 封装件电极
- [0592] 17 双面粘合胶带
- [0593] 18 基座
- [0594] 19 上部腔室
- [0595] 20 下部腔室
- [0596] 21 膜片
- [0597] 22 真空膜片层压机
- [0598] 23 吸气/排气口
- [0599] 24 切断部分
- [0600] 25 带荧光体片材的LED芯片
- [0601] 26 带荧光体片材(其带基材)的LED芯片

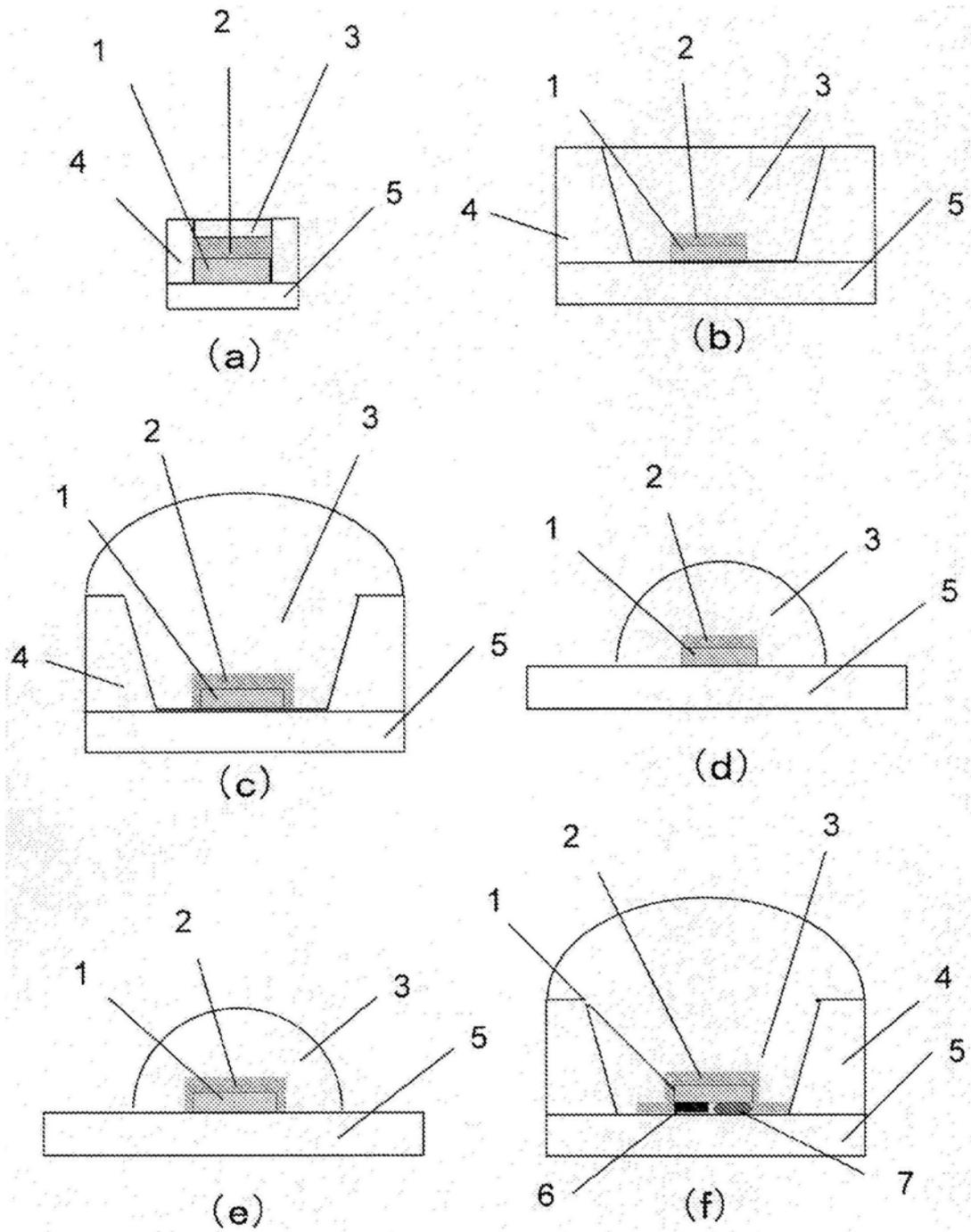


图1A

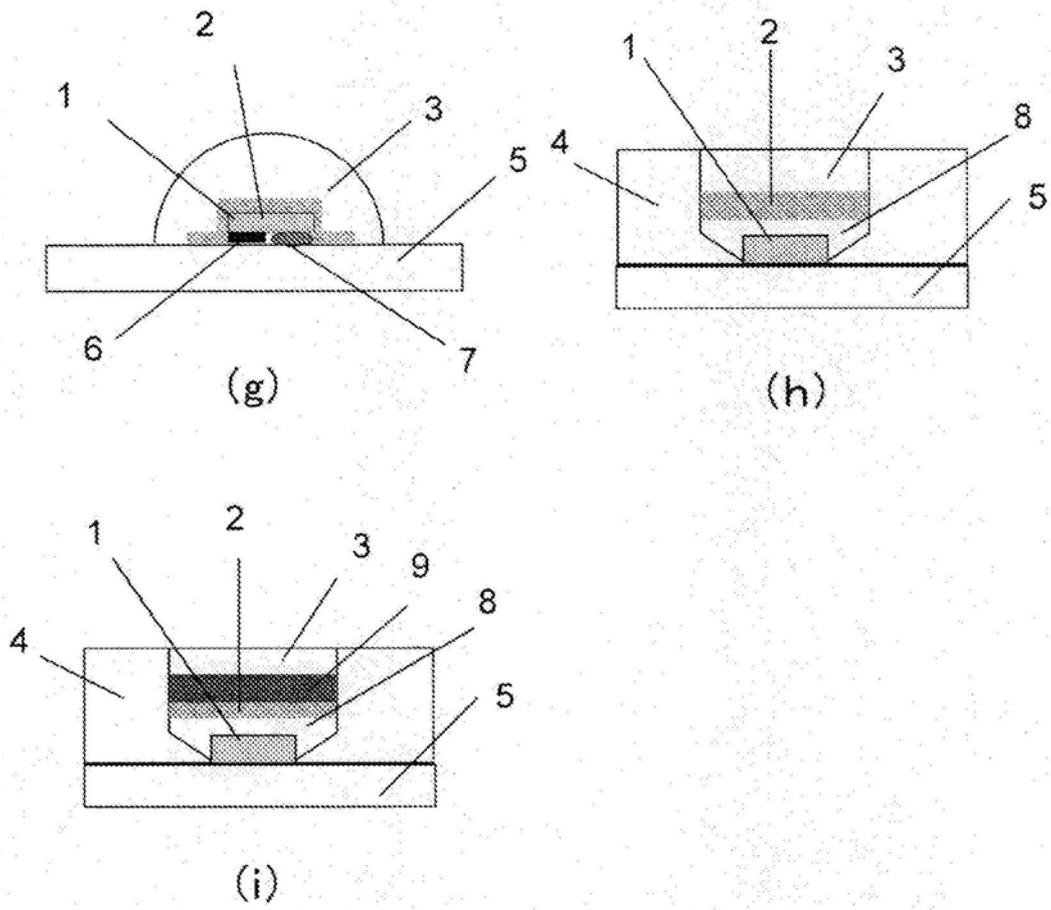


图1B

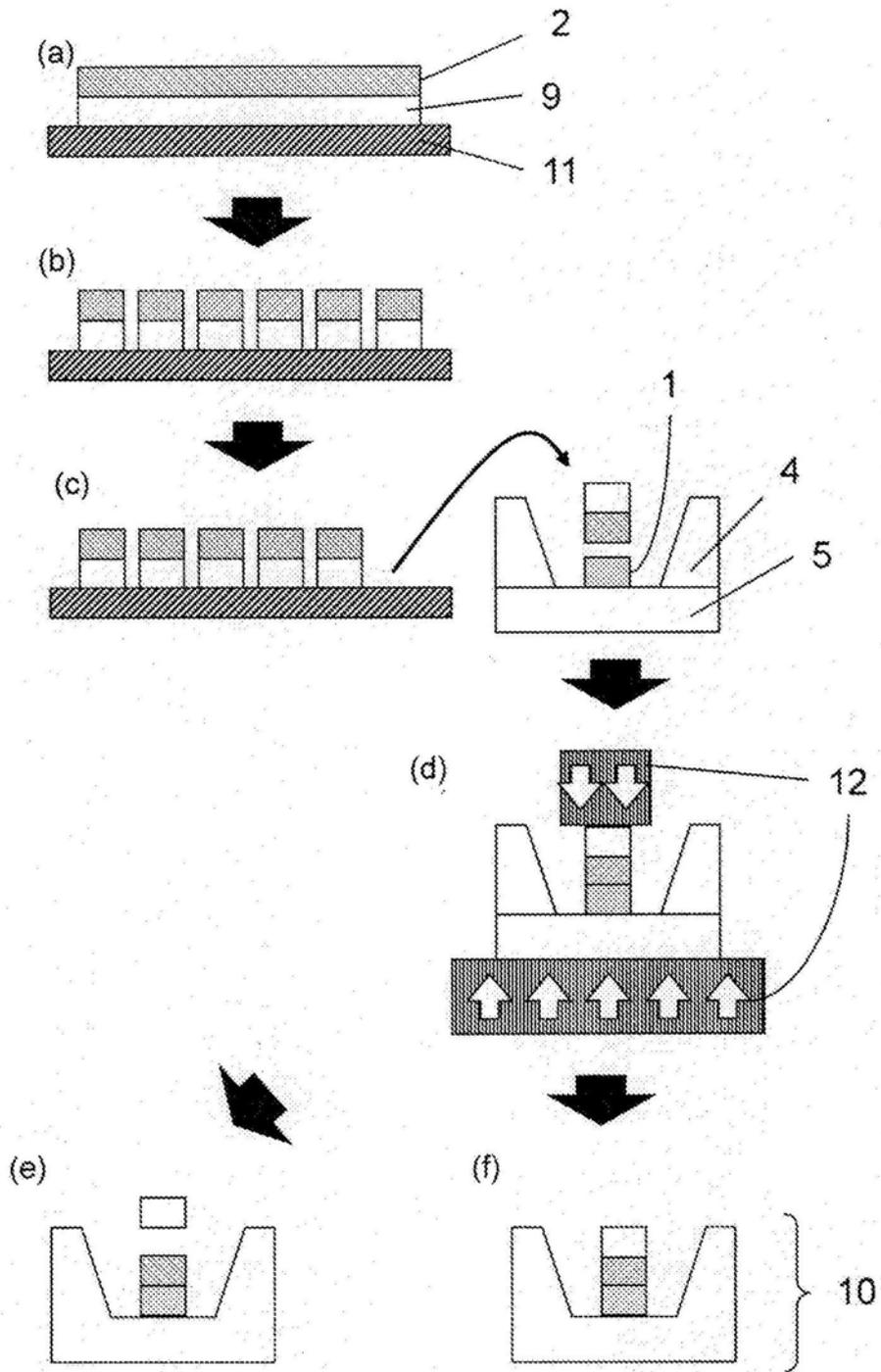


图2

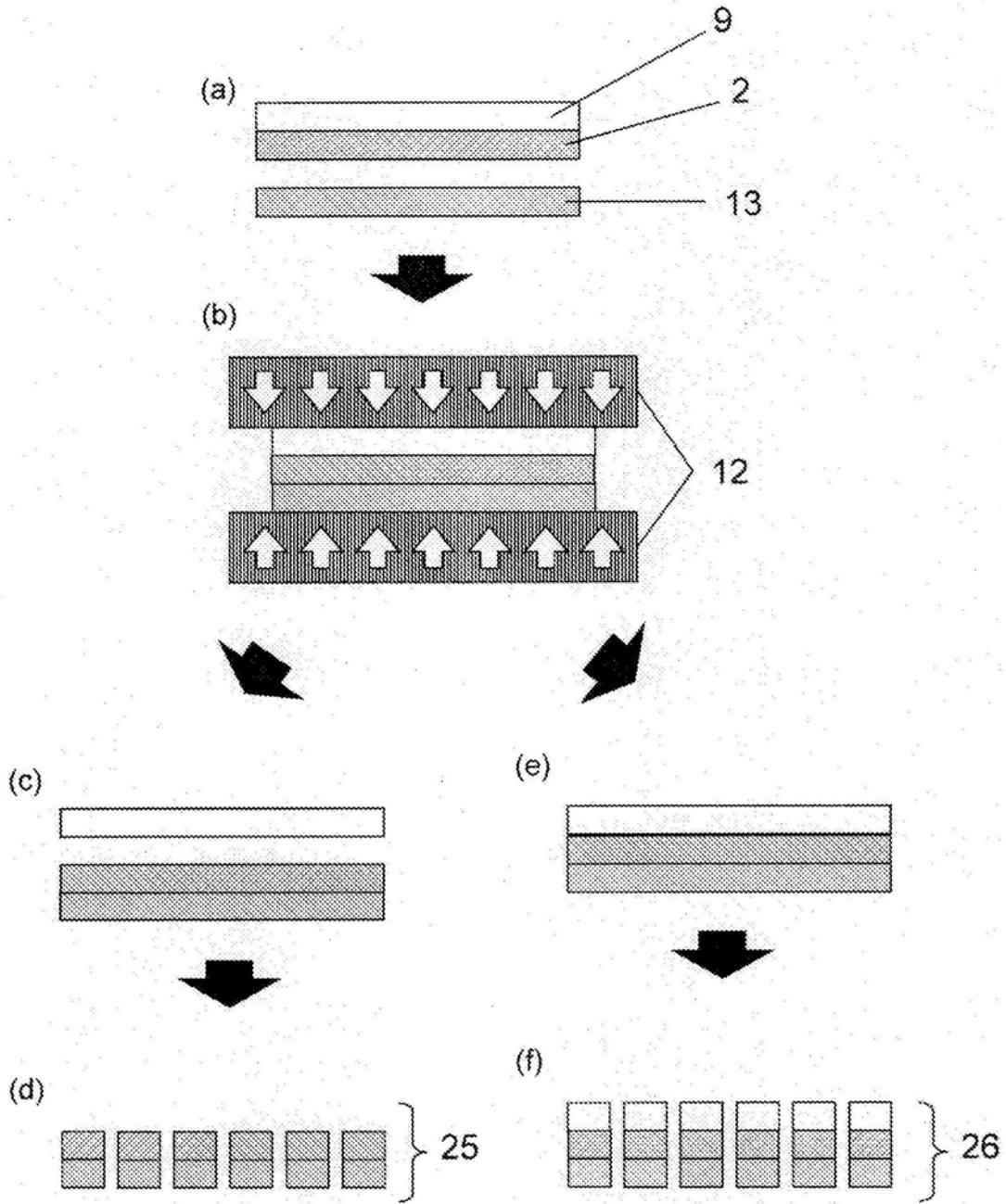


图3

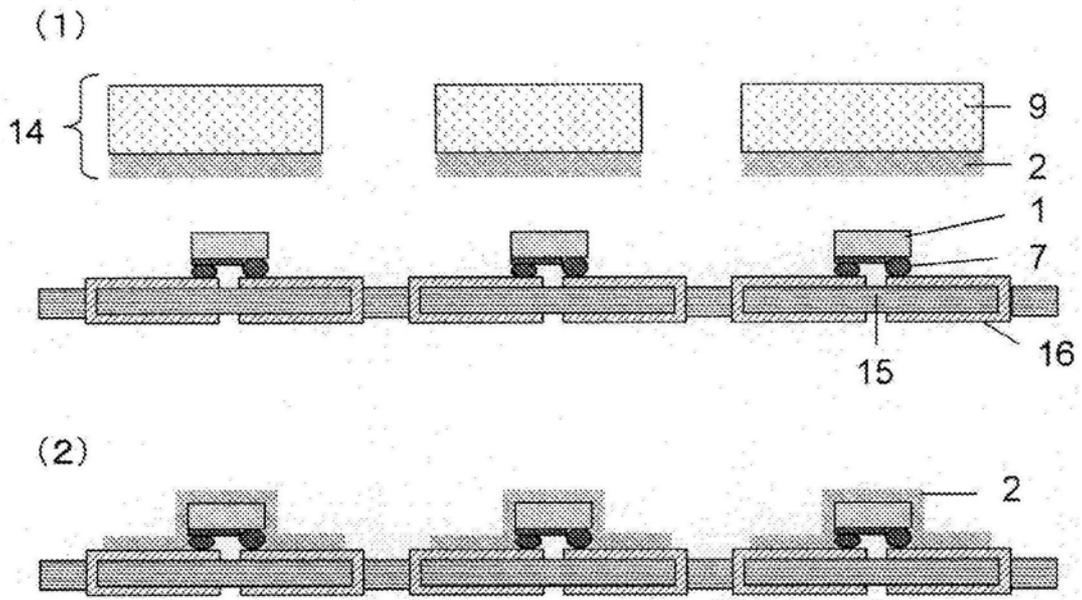


图4

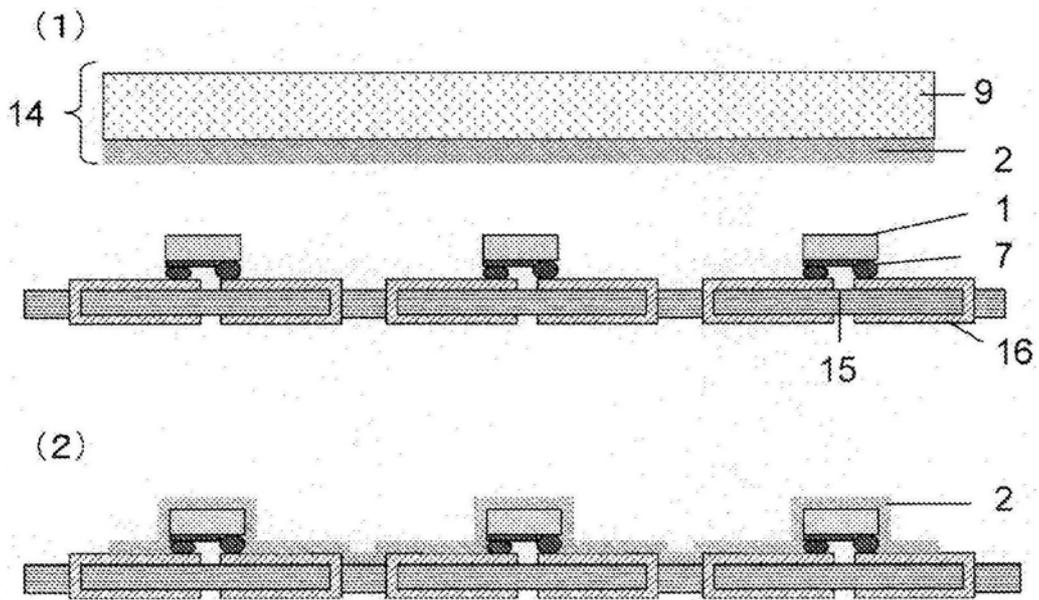


图5

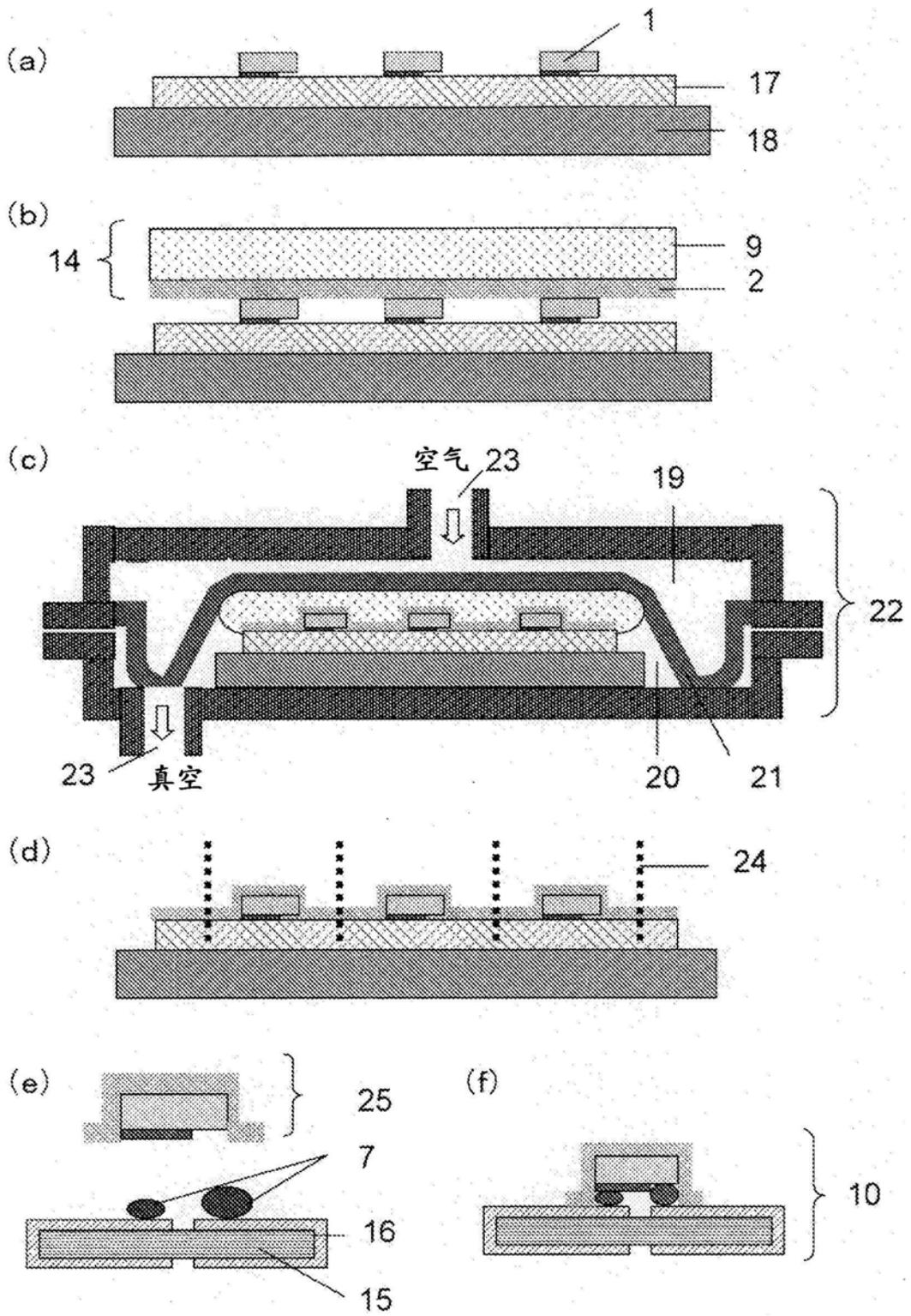


图6

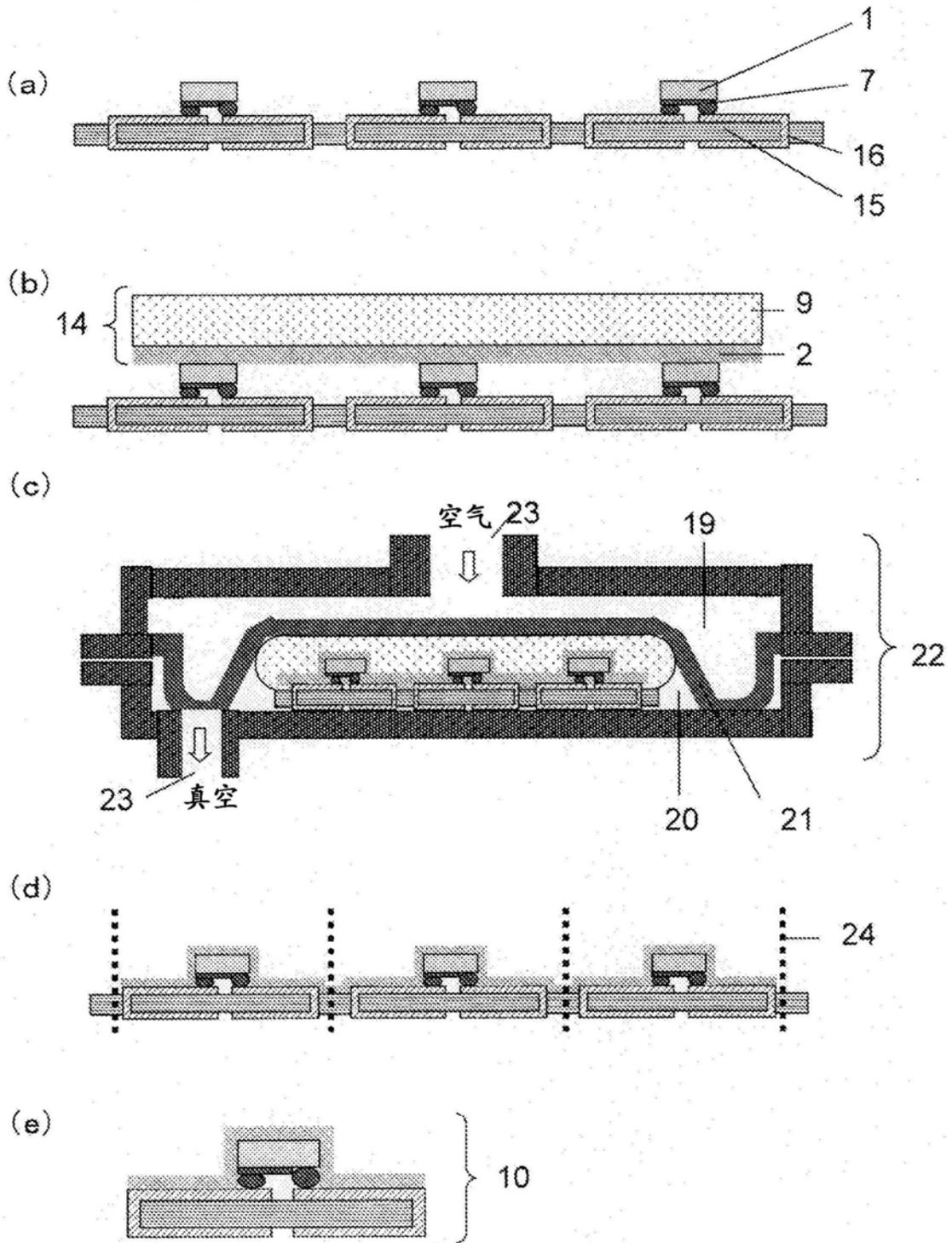


图7