

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/180259

発行日 平成28年1月21日 (2016. 1. 21)

(43) 国際公開日 平成25年12月5日 (2013. 12. 5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 33/56 (2010.01)	H01L 33/00 424	4J002
C08L 83/06 (2006.01)	C08L 83/06	4J246
C08K 3/22 (2006.01)	C08K 3/22	5F142
C08G 77/16 (2006.01)	C08G 77/16	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 49 頁)

出願番号 特願2014-518749 (P2014-518749)	(71) 出願人 000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/065151	
(22) 国際出願日 平成25年5月31日 (2013. 5. 31)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-124166 (P2012-124166)	(74) 代理人 110000866 特許業務法人三澤特許事務所
(32) 優先日 平成24年5月31日 (2012. 5. 31)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 望月 誠 日本国東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
	Fターム(参考) 4J002 CP061 DD036 DE096 DE099 DE106 DE136 DJ016 EL027 EL107 EL117 EU017 EU137 EU157 EV307 EX008 EX018 EX078 FD206 FD207 FD208 FD209 GQ00

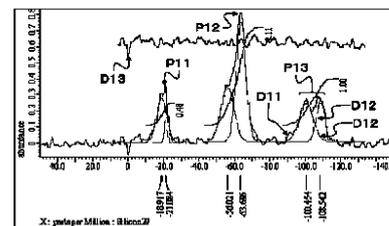
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光装置用封止材、及びこれを用いた発光装置、並びに発光装置の製造方法

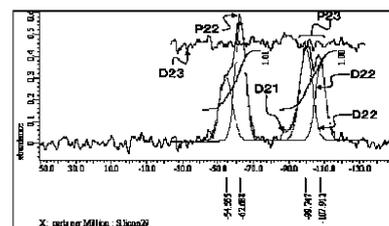
(57) 【要約】

密着性とクラック耐性が両立し、かつ、高い硫化耐性と湿熱耐性を有し、発光素子を封止することが可能な発光装置用封止材を提供する。発光素子を封止するための発光装置用封止材であって、固体Si-NMR測定において、ピークトップの位置がケミカルシフト - 120 ppm以上 - 90 ppm以下の領域に存在し、半値幅が5 ppm以上12 ppm以下であるピークと、固体Si-NMR測定において、ピークトップの位置がケミカルシフト - 80 ppm以上 - 40 ppm以下の領域に存在し、半値幅が5 ppm以上12 ppm以下であるピークとを有し、かつ、シラノール含有率が11重量%以上30重量%以下であることを特徴とする発光装置用封止材である。

【図1A】



【図1B】



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

発光素子を封止するための発光装置用封止材であって、
 固体 Si - 核磁気共鳴スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 120 ppm 以上 - 90 ppm 以下の領域に存在し、半値幅が 5 ppm 以上 12 ppm 以下であるピークと、

固体 Si - 核磁気共鳴スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 80 ppm 以上 - 40 ppm 以下の領域に存在し、半値幅が 5 ppm 以上 12 ppm 以下であるピークとを有し、かつ、

シラノール含有率が 11 重量% 以上 30 重量% 以下であることを特徴とする発光装置用封止材。 10

【請求項 2】

無機酸化微粒子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置用封止材。

【請求項 3】

前記無機酸化微粒子は、ZrO₂ であることを特徴とする請求項 2 に記載の発光装置用封止材。

【請求項 4】

環状エーテル化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置用封止材。

【請求項 5】

シランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の発光装置用封止材。 20

【請求項 6】

蛍光体粒子を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一つに記載の発光装置用封止材。

【請求項 7】

発光素子の少なくとも発光面が封止層で覆われた発光装置であって、

前記封止層は、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一つに記載の発光装置用封止材により形成され、その膜厚が 10 μm 以上 500 μm 未満であることを特徴とする発光装置。

【請求項 8】

発光素子の少なくとも発光面が封止層で覆われ、前記封止層上に、樹脂及び蛍光体粒子を含む蛍光体含有樹脂層を有する発光装置であって、

前記封止層は、請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれか一つに記載の発光装置用封止材により形成され、膜厚が 0.7 μm 以上 15 μm 以下であることを特徴とする発光装置。

【請求項 9】

前記発光素子が、発光ダイオードであることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の発光装置。

【請求項 10】

発光素子の少なくとも発光面が封止層で覆われた発光装置の製造方法であって、

前記発光素子上に、発光装置用封止剤を塗布する工程と、

前記発光装置用封止剤を 80 以上で硬化させることで、請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか一つに記載の発光装置用封止材を含む封止層を形成する工程と、 40

を備えたことを特徴とする発光装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、発光装置において発光素子を封止するための技術に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、窒化ガリウム (GaN) 系の青色 LED (Light Emitting Diode: 発光ダイオード) チップの近傍に YAG (イットリウム・アルミニウム・ガーネ 50

ット)蛍光体等の蛍光体が配置された白色発光装置を得る技術が広く用いられている。このような白色発光装置では、青色LEDチップから出射される青色光と、蛍光体が青色光を受けて二次発光することにより出射される黄色光との混色により白色光を発光させている。また、青色LEDチップから出射される青色光と、各蛍光体が青色光を受けて二次発光することにより出射される赤色光及び緑色光との混色により白色光を発光させる技術も用いられている。

【0003】

このような白色発光装置には様々な用途があり、例えば、蛍光灯や白熱電灯の代替品としての需要がある。また、自動車のヘッドライト等の非常に高い輝度が求められる照明装置へも使われつつある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-112974号公報

【特許文献2】特開2007-112975号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

このような発光装置では、発光素子(例えば、LED(Light Emitting Diode)素子)を透明の樹脂等で封止することが一般的である。

【0006】

このように封止を行う目的としては、例えば、半導体発光装置の電極や反射板等の金属材料の、硫化ガスによる腐食の抑制や、湿熱耐性が挙げられる。シリコン樹脂は、耐熱性や紫外耐光性に優れることが知られており、半導体発光装置の封止用部材として、一般的に使用されている。このようなシリコン樹脂の中には、例えば、フェニルシリコン樹脂のように硫化耐性の高いものも存在する。しかしながら、屋外環境で使用する発光装置には、より高い硫化耐性が必要とされ、シリコン樹脂による封止では、これを満たすことが困難である場合があった。また、封止材には、発光素子上に蛍光体を定着させるために、密着性とクラック耐性が求められる。

【0007】

一方で、特許文献1及び2には、このような発光装置を封止する発光装置用封止材の一例が示されている。特許文献1及び2では、物質の組成を調べる方法として、固体Si-核磁気共鳴スペクトルを用いている。固体Si-核磁気共鳴スペクトルとは、核磁気共鳴分光法により得られたスペクトルの一種である。特に、特許文献1に記載の発明では、この固体Si-核磁気共鳴スペクトルにおいて、ケミカルシフト-3~40ppmの領域にピークが現れるDⁿ化合物を所定量以上含むことで、厚膜塗布が可能な発光装置用封止材が示されている。

【0008】

しかしながら、特許文献1及び2に記載の発光装置用封止材では、高いクラック耐性は得られるものの、冷熱衝撃がかかった際に、密着性が不十分で封止層が膜はがれを起こすという問題があった。

【0009】

本発明は、密着性とクラック耐性が両立し、かつ、高い硫化耐性と湿熱耐性を有し、発光素子を封止することが可能な発光装置用封止材の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

請求項1に記載の発明は、発光素子を封止するための発光装置用封止材であって、固体Si-核磁気共鳴スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト-120ppm以上-90ppm以下の領域に存在し、半値幅が5ppm以上12ppm以下であるピークと、固体Si-核磁気共鳴スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシ

10

20

30

40

50

フト - 80 ppm以上 - 40 ppm以下の領域に存在し、半値幅が5 ppm以上12 ppm以下であるピークとを有し、かつ、シラノール含有率が11重量%以上30重量%以下であることを特徴とする発光装置用封止材である。

また、請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発光装置用封止材であって、無機酸化微粒子を含有することを特徴とする。

また、請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の発光装置用封止材であって、前記無機酸化微粒子は、 ZrO_2 であることを特徴とする。

また、請求項4に記載の発明は、請求項1に記載の発光装置用封止材であって、環状エーテル化合物を含有することを特徴とする。

また、請求項5に記載の発明は、請求項1に記載の発光装置用封止材であって、シランカップリング剤を含有することを特徴とする。

また、請求項6に記載の発明は、請求項1～請求項5のいずれか一つに記載の発光装置用封止材であって、蛍光体粒子を含有することを特徴とする。

また、請求項7に記載の発明は、発光素子の少なくとも発光面が封止層で覆われた発光装置であって、前記封止層は、請求項1～請求項6のいずれか一つに記載の発光装置用封止材により形成され、その膜厚が10 μm 以上500 μm 未満であることを特徴とする発光装置である。

また、請求項8に記載の発明は、発光素子の少なくとも発光面が封止層で覆われ、前記封止層上に、樹脂及び蛍光体粒子を含む蛍光体含有樹脂層を有する発光装置であって、前記封止層は、請求項1～請求項5のいずれか一つに記載の発光装置用封止材により形成され、膜厚が0.7 μm 以上15 μm 以下であることを特徴とする発光装置である。

また、請求項9に記載の発明は、請求項7または請求項8に記載の発光装置であって、前記発光素子が、発光ダイオードであることを特徴とする。

また、請求項10に記載の発明は、発光素子の少なくとも発光面が封止層で覆われた発光装置の製造方法であって、前記発光素子上に、発光装置用封止剤を塗布する工程と、前記発光装置用封止剤を80以上で硬化させることで、請求項1～請求項6のいずれか一つに記載の発光装置用封止材を含む封止層を形成する工程、とを備えたことを特徴とする発光装置の製造方法である。

【発明の効果】

【0011】

この発明に係る発光装置用封止材は、以下に示す条件を満たす。

- ・固体Si-NMRスペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 120 ppm以上 - 90 ppm以下の領域に存在し（即ち、 Q^n ピーク群）、半値幅が5 ppm以上12 ppm以下であるピークを有する。かつ
- ・固体Si-NMRスペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 80 ppm以上 - 40 ppm以下の領域に存在し（即ち、 T^n ピーク群）、半値幅が5 ppm以上12 ppm以下であるピークを有する。かつ
- ・シラノール含有率が11重量%以上30重量%以下である。

これにより、この発光装置用封止材は、密着性とクラック耐性が両立し、かつ、高い硫化耐性と湿熱耐性を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1A】固体Si-NMRスペクトルによる測定結果の一例である。

【図1B】固体Si-NMRスペクトルによる測定結果の一例である。

【図2A】第1の発光装置の構成を示した概略的な断面図である。

【図2B】第2の発光装置の構成を示した概略的な断面図である。

【図2C】第3の発光装置の構成を示した概略的な断面図である。

【図3A】実施例1～8、及び比較例1～9の各条件と評価結果をまとめた表である。

【図3B】実施例5、及び9～11の各条件と評価結果をまとめた表である。

【図3C】実施例5、12、及び13の各条件と評価結果をまとめた表である。

【図3D】実施例5、14、及び15の各条件と評価結果をまとめた表である。

【図3E】実施例16～19の各条件と評価結果をまとめた表である。

【図3F】実施例9、20～24の各条件と評価結果をまとめた表である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内であれば種々に変更して実施することができる。

【0014】

本実施形態について説明するにあたり、まず、固体Si-核磁気共鳴（以降では、「NMR: Nuclear Magnetic Resonance」と呼ぶ）スペクトルについて説明する。

10

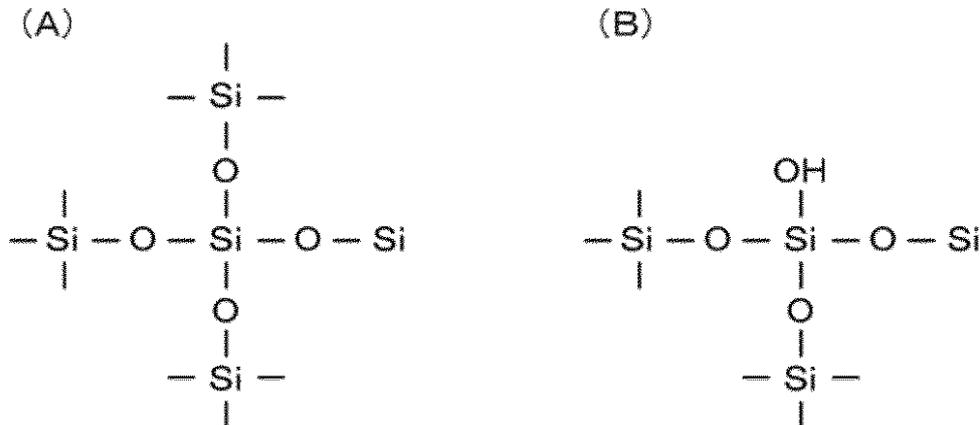
【0015】

ケイ素を主成分とする化合物は、 $SiO_2 \cdot nH_2O$ の示性式で表されるが、構造的には、ケイ素原子Siの四面体の各頂点に酸素原子Oが結合され、これらの酸素原子Oに更にケイ素原子Siが結合してネット状に広がった構造を有する。そして、以下に示す模式図は、上記の四面体構造を無視し、Si-Oのネット構造を表わしたものであるが、Si-O-Si-O-の繰り返し単位において、酸素原子Oの一部が他の成員（例えば-H、-CH₃など）で置換されているものもあり、一つのケイ素原子Siに注目した場合、模式図の(A)に示す様に4個の-O-Siを有するケイ素原子Si(Q⁴)、模式図の(B)に示す様に3個の-O-Siを有するケイ素原子Si(Q³)等が存在する。そして、固体Si-NMRスペクトルにおいて、上記の各ケイ素原子Siに基づくピークは、順次に、Q⁴ピーク、Q³ピーク、・・・と呼ばれる。

20

【0016】

[化1]



30

【0017】

これら酸素原子が4つ結合したケイ素原子（即ち、Qⁿ化合物に該当するケイ素）は、一般にQサイトと総称される。本明細書においてはQサイトに由来するQ⁰～Q⁴の各ピークをQⁿピーク群と呼ぶこととする。有機置換基を含まないシリカ膜のQⁿピーク群は、通常ケミカルシフト-80～-130ppmの領域に連続した多峰性のピークとして観測される。

40

【0018】

これに対し、酸素原子が3つ結合し、それ以外の原子（通常は炭素である。）が1つ結合しているケイ素原子（即ち、Tⁿ化合物に該当するケイ素）は、一般にTサイトと総称される。Tサイトに由来するピークはQサイトの場合と同様に、T⁰～T³の各ピークとして観測される。本明細書においてはTサイトに由来する各ピークをTⁿピーク群と呼ぶこととする。Tⁿピーク群は一般にQⁿピーク群より高磁場側（通常ケミカルシフト-80～-40ppm）の領域に連続した多峰性のピークとして観測される。

50

【0019】

更に、酸素原子が2つ結合するとともに、それ以外の原子（通常は炭素である）が2つ結合しているケイ素原子（即ち、 D^n 化合物に該当するケイ素）は、一般にDサイトと総称される。Dサイトに由来するピークも、QサイトやTサイトに由来するピーク群と同様に、 $D^0 \sim D^n$ の各ピーク（ D^n ピーク群）として観測され、 Q^n や T^n のピーク群より更に、高磁場側の領域（通常ケミカルシフト - 3 ~ - 40 ppmの領域）に、多峰性のピークとして観測される。

【0020】

同様に、酸素原子が1つ結合するとともに、それ以外の原子（通常は、炭素原子である）が3つ結合しているケイ素原子は、一般にMサイトと総称されて、最も高磁場側の領域（通常ケミカルシフト 0 ~ - 3 ppm）に多峰性のピークとして観測される。

10

【0021】

ここで、図1A及び図1Bを参照する。図1A及び図1Bは、固体 $Si-NMR$ スペクトルの一例を示している。図1A及び図1Bの横軸は、ケミカルシフトを示しており、縦軸は、各構造の化合物の存在量に依存した「相対強度」を示している。

【0022】

例えば、図1Aに示す測定結果は、 D^n ピーク群、 T^n ピーク群、 Q^n ピーク群それぞれの存在を示すケイ素を主成分とする発光装置用封止材を対象とした測定結果である。図1Aにおける、D11は、実測データを示しており、D12は、ガウス関数にてモデル化したデータを示している。また、D13は、差スペクトルを示している。図1Aに示す例では、ピークP11、P12、及びP13が検出されている。ピークP11は、ピークトップがケミカルシフト - 20.0 ppm近傍に存在する。即ち、ピークP11は、 D^n 化合物が含まれていることを示している。このピークP11において、相対強度がピーク値の1/2となる部分の幅（即ち、半値幅）は、約10 ppmである。なお、複数のピークが存在する場合は、ガウス関数またはローレンツ関数を用いたフィッティングによる $Si-NMR$ スペクトルの波形分離（ピーク分離）を行い、分離された各ピークについて相対強度がピーク値の1/2となる部分の幅を半値幅として導出する。

20

【0023】

また、ピークP12は、ピークトップがケミカルシフト - 60.0 ppm近傍に存在する。即ち、ピークP12は、 T^n 化合物が含まれていることを示している。このピークP12の半値幅は、約15 ppmである。また、ピークP13は、ピークトップがケミカルシフト - 100.0 ~ - 110 ppm近傍に存在する。即ち、ピークP13は、 Q^n 化合物が含まれていることを示している。このピークP13の半値幅は、約17 ppmである。このように、図1Aの例は、 D^n 化合物、 T^n 化合物、及び Q^n 化合物を含んでいることを示している。

30

【0024】

また、図1Bに示す測定結果は、 T^n ピーク群、 Q^n ピーク群それぞれの存在を示すケイ素を主成分とする発光装置用封止材を対象とした測定結果である。図1Bにおける、D21は、実測データを示しており、D22は、ガウス関数にて最適化したデータを示している。また、D23は、差スペクトルを示している。図1Bに示す例では、ピークP22及びP23が検出されている。ピークP22は、Tサイトに由来するピークであり、ピークP23は、Qサイトに由来するピークである。また、ピークP22の半値幅は、約15 ppmであり、ピークP23の半値幅は、約17 ppmである。なお、Dサイトに由来するピークは検出されていない。このことから、図1Bの例は、 T^n 化合物、及び Q^n 化合物を含んでおり、 D^n 化合物を含まないことを示している。

40

【0025】

これらの D^n 、 T^n 、 Q^n の各ピーク群の互いの面積比は、各ピーク群に対応する環境におかれたケイ素原子のモル比と夫々等しい。そのため、全ピーク的面積を全ケイ素原子のモル量とすれば、 Q^n ピーク群、 T^n ピーク群、 D^n ピーク群及び M^n ピーク群の合計面積は、通常これらに対応する炭素原子と直接結合した全ケイ素のモル量に相当する。

50

【0026】

上記を踏まえ、以降では、本発明に係る発光素子用封止材について説明する。本発明に係る発光素子用封止材は、半値幅が5 ppm以上12 ppm以下であるQⁿピーク群と、半値幅が5 ppm以上12 ppm以下であるTⁿピーク群とを有する。上述したように、Qⁿピーク群のピークトップの位置は、ケミカルシフト-120 ppm以上-90 ppm以下の領域に存在する。また、Tⁿピーク群のピークトップの位置は、ケミカルシフト-80 ppm以上-40 ppm以下の領域に存在する。なお、各ピーク群に複数のピークが存在する場合には、上述したように、ガウス関数またはローレンツ関数を用いたフィッティングにより複数のピークに分離し、この各ピークについて条件を判定する。なお、これらの各ピークが上述した半値幅の条件を満たしていることが好ましい。また、本発明に係る発光素子用封止材は、上記の条件を満たし、さらに、シラノール含有率が11重量%以上30重量%以下である。

10

【0027】

次に、本実施形態に係る発光装置用封止材の組成について説明する。

【0028】

1. 発光素子用封止剤

本発明の発光素子用封止剤は、発光素子を封止するための封止層の成膜に使用される。本発明の発光素子用封止剤を硬化させたものを、発光素子用封止材として用いることができる。本発明の発光素子用封止剤の硬化膜(封止層)は、発光素子との密着性が良好であり、さらに硫化ガスに対する耐性も高い。また当該硬化膜は、厚膜とした場合にも透明性、耐光性、耐熱性に優れ、かつ長期間使用してもクラックを生じることがない。このような特性が得られるメカニズムは、以下のように考えられる。

20

【0029】

本発明の発光素子用封止剤には、3官能シラン化合物および4官能シラン化合物を重合させた、ある程度架橋度が高いポリシロキサンが含まれる。4官能シラン化合物は、結合手が多く、金属反射層や樹脂部のOH基と効果的に反応し、共有結合を形成するため高い密着性を発現する。さらに、架橋密度も高くなるため、硫化ガスや水蒸気等を透過しにくくする。この結果、金属反射層等の腐食劣化を抑える効果を発現する。また、3官能シラン化合物はメチル基等の有機基により発光素子用封止剤層に柔軟性を付与し、4官能シラン化合物の高い架橋密度に由来するクラックを抑制する効果がある。

30

【0030】

本発明の4官能シラン化合物と3官能シラン化合物の両者を含む発光素子用封止剤を発光素子に塗布すると、はじめに発光素子表面近傍に存在する応性の高い4官能シラン化合物が3官能シラン化合物よりも効果的に発光素子表面のOH基と共有結合を形成し、高い密着性につながる地盤を作る。また、特に発光素子表面近傍は架橋密度がより高くなり、硫化ガスや水蒸気をより通しにくくなる。

【0031】

続いて、発光素子表面と結合した4官能シラン化合物の未反応基が残りの4官能シラン化合物と3官能シラン化合物と結合を形成することで発光素子用封止材層を形成する。3官能シラン化合物は、その反応性から発光素子との界面から少し離れたところでより多く重合するため、発光素子用封止材層に柔軟性が付与され、クラックが起こりにくくなる。さらに、未反応の4官能シラン化合物が発光素子用封止材層の架橋を進めるため、硫化ガスや水蒸気等のガスバリア性も向上する。

40

【0032】

このようにして、本発明の発光素子用封止材は、冷熱衝撃に耐えうる密着性とクラック耐性を両立すると考えられる。

【0033】

また、本発明では、高い柔軟性は出るが、有機基が多い2官能シラン化合物成分の使用を所定量以下とすることで、有機基の熱劣化や光劣化に由来する発光素子用封止材の変色を抑制することができ、高温かつ高光量が発せられるハイパワーLED用の封止材として

50

も用いることができる。

【0034】

本発明の発光素子用封止剤は、蛍光体粒子を含有しない場合（「バインダ型封止剤」と称する）と、蛍光体含有粒子を含有する場合（「蛍光体含有封止剤」と称する）とに大別される。

【0035】

a. バインダ型封止剤

バインダ型封止剤には、ポリシロキサン、有機金属化合物、及び溶媒が含まれ、必要に応じて無機微粒子等が含有される。

【0036】

（ポリシロキサン）

ポリシロキサンは、以下の一般式（I）で示されるシラン化合物またはそのオリゴマーを加水分解し、重縮合させた重合体である。



なお、式（I）中において、

OR¹は、加水分解性基を表わし、

Yは、1価の有機基を表わし、

mは、1から4の整数を表わす。

【0037】

上記一般式（I）において、OR¹は加水分解性基を表す。加水分解性基とは、バインダ型封止剤中の水で加水分解されて、反応性に富む水酸基を生成する基をいう。当該加水分解性基の例には、炭素数が1～5の低級アルコキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基、クロル基等が含まれる。これらの加水分解性基は1種が単独で含まれてもよく、2種以上が含まれてもよい。加水分解性基は、中でも反応後に遊離する成分が中性であることから、炭素数1～5の低級アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。これらは、反応性に富み、遊離する溶媒が軽沸であるため、容易に除去可能である。なお、一般式（I）においてOR¹がアセトキシ基やクロル基である場合には、加水分解反応によって酢酸や塩酸が遊離するため、反応後に酸成分を除去する工程等を行ってもよい。

【0038】

また、上記一般式（I）中において、Yは1価の有機基を表す。Yで表される1価の有機基には、いわゆるシランカップリング剤の1価の有機基として公知の基が挙げられる。具体的には、炭素数が1～1000、好ましくは500以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは6以下の脂肪族基、脂環族基、芳香族基、脂環芳香族基を表す。これらは、連結基として、O、N、S等の原子または原子団を有してもよい。上記の中でも特に、バインダ型封止剤の硬化膜の耐光性及び耐熱性を良好にし得るとの観点から、Yで表される1価の基は、メチル基が好ましい。

【0039】

上記一般式（I）においてYで表される有機基は、置換基を有していてもよい。置換基は、例えば、F、Cl、Br、I等の原子；ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、メルカプト基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシ基、イミノ基、フェニル基等の有機官能基等でありうる。

【0040】

上記一般式（I）において、mは1から4の整数を表わす。m=1の場合は1官能シラン化合物である。同様にして、m=2の場合は2官能シラン化合物、m=3の場合は3官能シラン化合物、m=4の場合は4官能シラン化合物となる。なお、本発明の封止剤に含まれるポリシロキサンは、少なくとも3官能シラン化合物と、4官能シラン化合物との重合体を含んでいる必要がある。

【0041】

10

20

30

40

50

3官能シラン化合物には、下記一般式(II)で表される化合物が含まれる。



上記一般式(II)中、 R^1 は、それぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を表し、好ましくは炭素数1~5のアルキル基、またはフェニル基を表す。また、上記では、 CH_3 が、(I)式における Y_1 ($m=3$ とした場合の Y_{4-3})に相当する。なお、この3官能シラン化合物が、上述した T^n 化合物に相当する。

【0042】

上記3官能シラン化合物の具体例には、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノプロトキシシランなどが含まれる。これらの中でもメチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランが好ましく、メチルトリメトキシシランがより好ましい。

10

【0043】

4官能シラン化合物の例には、下記一般式(III)で表される化合物が含まれる。



上記一般式(III)中、 R^2 はそれぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を表し、好ましくは炭素数1~5のアルキル基、またはフェニル基を表す。なお、この4官能メチルシラン化合物が、上述した Q^n 化合物に相当する。なお、上記(III)式のように、(I)式において、 $\text{Y}_{4-4} = \text{Y}_0$ は、1価の有機基を含まないことを示している。

20

【0044】

4官能シラン化合物の具体例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラプロトキシシラン、テトラペンチルオキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリプロトキシシラン、モノメトキシトリペンチルオキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロトキシシラン、ジメトキシジプロトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリプロトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノプロトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノプロトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノプロトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノプロトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノプロトキシシラン、ジプロトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノプロトキシシランなどのテトラアルコキシシランが含まれる。これらの中でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

30

【0045】

本発明に係る発光素子用封止剤は、固体 Si-NMR スペクトルにおいて、半値幅が5ppm以上12ppm以下である Q^n ピーク群と、半値幅が5ppm以上12ppm以下である T^n ピーク群とを有する。 Q^n ピーク群は、 Q^n 化合物、即ち4官能シラン化合物に由来し、 T^n ピーク群は、 T^n 化合物、即ち3官能モノメチルシラン化合物に由来する。そのため、本実施形態に係るポリシロキサンは、上記の条件を満たすように、上記3官能モノメチルシラン化合物と、4官能シラン化合物とを重合する。具体的には、固体 Si-NMR スペクトルにおいて、全ケイ素に対する Q^n 化合物に該当するケイ素のモル比が25%以上、60%以下であり、かつ、 T^n 化合物に該当するケイ素のモル比が25%以上、60%以下となるように重合する。また、このとき、 D^n 化合物に該当するケイ素のモル比が30%未満であることが望ましい。

40

【0046】

Q^n 化合物に該当するケイ素のモル比が上記の範囲より小さくなると、本発明に係る発

50

光素子用封止剤を用いて波長変換部を形成した場合、発光素子用封止剤と被塗布物である発光装置（例えば、金属反射板やパッケージ）との間の共有結合が足りず、冷熱衝撃に耐えうる密着性が発現しない。さらに、架橋密度が低くなり、腐食ガス等の透過による金属反射層の劣化を抑制できない。また、上記の範囲より大きくなると架橋密度が高すぎてクラックが入りやすくなってしまふ。

【0047】

また、 T^n 化合物に該当するケイ素のモル比が上記の範囲より小さくなると、本発明に係る発光素子用封止剤の柔軟性が不十分となり、クラックを抑制することができなくなる。また、上記の範囲を超える場合には、発光素子用封止剤と被塗布物である発光装置との間の共有結合が足りず、冷熱衝撃に耐えうる密着性が発現しない。これは、 T^n 化合物は3官能であり、ある程度、発光装置の各部（例えば、金属反射板やパッケージ）との間で共有結合を形成することはできるが、4官能の Q^n 化合物のような十分な共有結合にはなっていないためであると考えられる。

10

【0048】

また、 D^n 化合物に該当するケイ素のモル比が30%以上の場合、柔軟性によるクラック耐性は向上するが、発光素子用封止剤と被塗布物である発光装置（例えば、金属反射板やパッケージ）との間の共有結合が足りず、冷熱衝撃に耐えうる密着性が発現しない。 D^n 化合物は2官能であるため、 T^n 化合物よりも密着性が低いものとなる。また、 D^n 化合物の存在に由来して架橋密度が低くなり、腐食ガス等の透過による金属反射層の劣化を抑制できなくなってしまう。さらに、 D^n 化合物は熱で変色する有機物由来の官能基がより多くなってしまふため、耐熱性の低下につながる。

20

【0049】

本発明に係る発光素子用封止材は、少なくとも Q^n 化合物と T^n 化合物の双方を上記した範囲で含む。このような組成とすることで、密着性、クラック耐性、及びガスバリア性に優れた発光素子用封止材を得ることができる。

【0050】

また、本発明に係る発光素子用封止剤は、シラノール含有率が通常11%以上30%以下、好ましくは20%以上25%以下である。同範囲内での発光装置用封止材のシラノール含有率調整は、4官能のシラン化合物と、3官能のシラン化合物を所定の割合で混合したものをモノマーとし、重合させることで達成することができる。このとき、発光装置用封止材のシラノール含有率が11%以上30%以下を超えない範囲で2官能のシラン化合物も混合してもよい。

30

【0051】

さらに、この発光層使用封止材は、ケイ素含有率が20重量%以上であることが望ましい。シロキサン結合が3次元的に、しかも高架橋度で結合した骨格で形成されるシリコン系の発光素子用封止剤は、エポキシ樹脂などの従来の樹脂系半導体発光装置用封止材と異なりガラス或いは岩石などの無機質に近い。そのため、耐熱性・耐光性に富む保護皮膜となることが理解できる。特にメチル基を置換基とするシリコン系発光素子用封止剤は、紫外領域に吸収を持たないため光分解が起こりにくく、耐光性に優れる。

【0052】

本発明に係る発光素子用封止剤のケイ素含有率は、上述の様に20重量%以上であるが、中でも25重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。一方、上限としては、 SiO_2 のみからなるガラスのケイ素含有率が47重量%であるという理由から、通常47重量%以下の範囲である。

40

【0053】

なお、本発明に係る発光素子用封止材のケイ素含有率は、前述した一般式(I)中のYで表わされる1価の有機基の選定により、制御することができる。本発明の半導体発光装置用封止材のケイ素含有率を20重量%以上とするには、Yで表わされる1価の有機基の炭素数を6以下にすることで達成することができる。中でも特に、バインダ型封止剤の硬化膜の耐光性及び耐熱性を良好にし得るとの観点から、Yで表される1価の基は、メチル

50

基が好ましい。

【0054】

なお、発光素子用封止材のケイ素含有率は、例えば、誘導結合高周波プラズマ分光 (Inductively Coupled Plasma spectrometry: 以下適宜「ICP」と略する。) 分析を行ない、その結果に基づいて算出することができる。

【0055】

また、半導体発光デバイス用部材のシラノール含有率は、例えば、固体 Si - NMR スペクトルによる測定を行ない、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率 (%) を求める。これを、別に分析したケイ素含有率と比較することにより算出することができる。

10

【0056】

なお、上記した条件を満たせば、3官能モノメチルシラン化合物と4官能シラン化合物との重合比は特に制限されない。4官能シラン化合物のモル比が過剰であると、硬化膜作成時に、ポリシロキサンの架橋度が大きくなる。したがって、硬化膜の収縮量が大きくなり、クラックが発生しやすくなる。また、官能モノメチルシラン化合物のモル比が過剰となると、硬化膜中に3官能モノメチルシロキサン由来のメチル基 (有機基) の量が多くなる。これにより、バインダ型封止剤塗布時に液はじきが生じやすくなる。またポリシロキサンの架橋度が小さくなることで、硫化ガス耐性が低下しやすい。これらの特徴を考慮して重合比を決定すればよい。

20

【0057】

ポリシロキサンの質量平均分子量は、1000~3000であり、好ましくは1200~2700、より好ましくは1500~2000である。質量平均分子量が、1000未満であると粘度が低く、液はじき等が生じやすくなる。一方、質量平均分子量が3000を超えると、粘度が高くなり、均一な膜形成が困難となる場合がある。また、発光素子の埋め込み性が不良となる場合もある。質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値 (ポリスチレン換算) である。

【0058】

・ポリシロキサンの調製方法

ポリシロキサンは、上記3官能モノメチルシラン化合物及び4官能シラン化合物を、酸触媒、水、有機溶媒の存在下で加水分解し、縮合反応させて調製される。得られるポリシロキサンの質量平均分子量は、反応条件 (特に反応時間) 等で、調整可能である。

30

【0059】

この際、3官能モノメチルシラン化合物と、4官能シラン化合物とを上記のモル比率で予め混合し、ランダムに重合させてもよい。また3官能モノメチルシラン化合物のみをある程度重合させた後、この重合体に4官能シラン化合物のみを重合させる等、ブロックで重合させてもよい。

【0060】

3官能モノメチルシラン化合物及び4官能シラン化合物の重合時に添加する酸触媒は、水の存在下でシラン化合物を加水分解する化合物であればよく、有機酸、無機酸のいずれであってもよい。

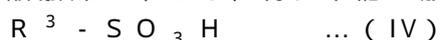
40

【0061】

無機酸の例には、硫酸、リン酸、硝酸、塩酸等が含まれ、中でも、リン酸、硝酸が好ましい。また有機酸の例には、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、n-酪酸などのカルボン酸残基、及び有機スルホン酸等の硫黄含有酸残基を有する化合物が含まれる。有機酸の具体例には、有機スルホン酸、もしくはこれらのエステル化物 (有機硫酸エステル、有機亜硫酸エステル) 等がある。

【0062】

酸触媒は中でも、特に下記一般式 (IV) で表わされる有機スルホン酸が好ましい。



50

(一般式(IV)中、 R^3 は、置換基を有していてもよい炭化水素基である。)

【0063】

上記一般式(IV)中、 R^3 で表される炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、環状の炭素数1~20の炭化水素基でありうる。当該炭化水素は、飽和炭化水素であってもよく、また不飽和炭化水素であってもよい。また例えばフッ素原子等のハロゲン原子、スルホン酸基、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。

【0064】

上記一般式(IV)中、 R^3 で表される環状炭化水素基の例には、フェニル基、ナフチル基、またはアントリル基等の芳香族炭化水素基が含まれ、特に好ましくはフェニル基である。当該芳香族炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、または環状の、炭素数1~20の飽和若しくは不飽和の炭化水素基を置換基に有してもよい。

10

【0065】

上記一般式(IV)で表わされる有機スルホン酸は、好ましくはノナフルオロブタンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸またはこれらの混合物である。

【0066】

ポリシロキサン調製時に混合する酸触媒の量は、シラン化合物の加水分解反応を行う系における酸触媒の濃度が1~1000ppmとなる量が好ましく、より好ましくは5~800ppmの範囲である。

【0067】

また、ポリシロキサン調製時に混合する水の量によって、ポリシロキサンの膜質や保存安定性が変化する。したがって、目的とする膜質等に応じて、水添加率を調整する。ここで、水添加率とは、前述のポリシロキサンを調製するための反応系に添加するシラン化合物のアルコキシ基のモル数に対する、添加する水分子のモル数の割合(%)である。

20

【0068】

上記水添加率は、50~200%が好ましく、より好ましくは75~180%である。当該水添加率を、50%以上とすることで、バインダ型封止剤の硬化膜の膜質が安定する。また200%以下とすることでバインダ型封止剤の保存安定性が良好となる。

【0069】

ポリシロキサンの調製時に使用する溶媒の例には、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール等の一価アルコール；メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のアルキルカルボン酸エステル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのモノエーテル類、あるいはこれらのモノアセテート類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン等のケトン類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等の多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類；等が含まれる。これらは1種単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせてもよい。

30

40

【0070】

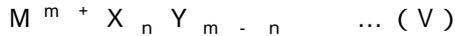
50

(有機金属化合物)

バインダ型封止剤には、4族または13族の金属元素を含む金属アルコキシドまたは金属キレートからなる有機金属化合物が含まれていてもよい。前述のように、有機金属化合物中の金属は、ポリシロキサンや、発光素子の各部材の水酸基と、メタロキサン結合を形成する。また有機金属化合物の一部は、バインダ型封止剤の硬化膜中で、シロキサン結合からなるナノサイズのクラスタを形成する。

【0071】

当該有機金属化合物は、以下の一般式(V)で表される化合物が好ましい。



一般式(V)中、Mは4族または13族の金属元素を表す。また一般式(V)中、mはMの価数を表し、3または4を表す。一般式(V)中、nはX基の数を表し、2以上4以下の整数である。但し、 $m \geq n$ である。

10

【0072】

一般式(V)中、Mで表される金属元素は、アルミニウム、ジルコニウム、チタンが好ましく、特に好ましくはジルコニウムである。ジルコニウムの金属アルコキシドまたは金属キレートは、一般的な発光素子の発光波長域(特に青色光(波長420nm~485nm))に吸収波長を有しない。したがって、ジルコニウム系の金属元素を含有する硬化膜は、発光素子から放射される光を吸収せずに透過させ、光取り出し性が良好となる。

【0073】

また、上記一般式(V)において、Xは加水分解性基を表す。加水分解性基とは、バインダ型封止剤中の水で加水分解されて、反応性に富む水酸基を生成する基をいう。当該加水分解性基の例には、炭素数が1~5の低級アルコキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基、クロル基等が含まれる。これらの加水分解性基は1種が単独で含まれてもよく、2種以上が含まれてもよい。加水分解性基は、中でも反応後に遊離する成分が中性であることから、炭素数1~5の低級アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。これらは、反応性に富み、遊離する溶媒が軽沸であるため、容易に除去可能である。なお、一般式(V)においてXがアセトキシ基やクロル基である場合には、加水分解反応によって酢酸や塩酸が遊離するため、反応後に酸成分を除去する工程等を行ってもよい。

20

【0074】

また、上記一般式(V)中、Yは1価の有機基を表す。Yで表される1価の有機基には、いわゆるシランカップリング剤の1価の有機基として公知の基が挙げられる。具体的には、炭素数が1~1000、好ましくは500以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは6以下の脂肪族基、脂環族基、芳香族基、脂環芳香族基を表す。これらは、連結基として、O、N、S等の原子または原子団を有してもよい。上記の中でも特に、バインダ型封止剤の硬化膜の耐光性及び耐熱性を良好にし得るとの観点から、Yで表される1価の基は、メチル基が好ましい。

30

【0075】

一般式(V)においてYで表される有機基は、置換基を有していてもよい。置換基は、例えば、F、Cl、Br、I等の原子;ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、メルカプト基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシ基、イミノ基、フェニル基等の有機官能基等でありうる。

40

【0076】

上記一般式(V)で表される有機金属化合物の具体例には、下記の化合物がある。アルミニウム元素を含む金属アルコキシドまたは金属キレートの例には、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリn-ブトキシド、アルミニウムトリt-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド等がある。

【0077】

ジルコニウム元素を含む金属アルコキシドまたは金属キレートの例には、ジルコニウム

50

テトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ*i*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ*t*-ブトキシド、ジルコニウムジメタクリレートジブトキシド、ジブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテート)等がある。

【0078】

チタン元素を含む金属アルコキシドまたは金属キレートの例には、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ*n*-ブトキシド、チタンテトラ*i*-ブトキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンテトラメトキシプロポキシド、チタンテトラ*n*-プロポキシド、チタンテトラエトキシド、チタンラクテート、チタニウムビス(エチルヘキソキシ)ビス(2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド)、チタンアセチルアセトネート等がある。

10

【0079】

ただし、上記で例示した化合物は、入手容易な市販の有機金属化合物の一部であり、科学技術総合研究所発行の「カップリング剤最適利用技術」9章のカップリング剤及び関連製品一覧表に示される化合物も、上記有機金属化合物として、本発明に適用し得る。

【0080】

上記有機金属化合物は、前述のポリシロキサン100質量部に対して、5~100質量部添加することが好ましく、8~40質量部がより好ましく、10~15質量部がさらに好ましい。5質量部未満であると、有機金属化合物の添加効果が得られない。一方で、100質量部を超えると、バインダ型封止剤の保存性が低下する。

20

【0081】

(溶媒)

バインダ型封止剤には、溶媒が含まれる。溶媒は、水と、水との相溶性に優れた有機溶媒を組み合わせた水性溶媒、もしくは、水との相溶性が低い有機溶媒であって、水を含わない非水性溶媒でありうる。水との相溶性に優れた有機溶媒の例には、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどのアルコール類が含まれる。

【0082】

本発明のバインダ型封止剤は、特に水性溶媒、すなわち水が含まれることが好ましい。バインダ型封止剤に含まれる水の量は、前述のポリシロキサン100質量部に対して、10~120質量部が好ましく、より好ましくは80~100質量部である。ポリシロキサン100質量部に対して、水が10質量部以上含まれると、ポリシロキサンを十分に加水分解することが可能となり、硬化膜の耐湿熱性等が十分となる。一方、ポリシロキサン100質量部に対して、水が120質量部より多く含まれると、バインダ型封止剤の保存中に加水分解等が生じる可能性がある。

30

【0083】

バインダ型封止剤の溶媒には、エチレングリコールや、プロピレングリコール等、沸点が150以上の有機溶媒が含まれることも好ましい。沸点が150以上の有機溶媒が含まれると、バインダ型封止剤の保存安定性が向上する。また沸点が150以上の有機溶媒が含まれると、バインダ型封止剤の塗布時に、吐出装置の吐出口から容易に吐出できる。一方、溶媒の沸点は250以下であることが好ましい。バインダ型封止剤の乾燥性を良好とできるためである。

40

【0084】

(無機微粒子)

バインダ型封止剤には、無機微粒子が含まれてもよい。無機微粒子が含まれることで、バインダ型封止剤の増粘効果が得られる。またさらに、バインダ型封止剤の硬化膜の強度が向上する。さらに、屈折率の高い無機微粒子が含まれると、バインダ型封止剤の硬化膜の光取り出し効率が高まる。

【0085】

無機微粒子の例には、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛等の酸化

50

物微粒子（即ち、無機酸化微粒子）、フッ化マグネシウム等のフッ化物微粒子が含まれる。

【0086】

無機微粒子の平均粒径は、上述したそれぞれの効果を考慮して1nm以上50μm以下であることが好ましい。無機微粒子の平均粒径は、例えばコールターカウンター法によって測定する。

【0087】

また、無機微粒子は、多孔質であることが好ましく、その比表面積は200m²/g以上が好ましい。無機微粒子が多孔質であると、多孔質の空隙部に溶媒が入り込み、バインダ型封止剤の粘度が効果的に高まる。ただし、バインダ型封止材の粘度は、単に多孔質無機微粒子の量によって定まるものではなく、無機微粒子と溶媒との比率や、その他の成分の量等によって変化する。

10

【0088】

バインダ型封止剤中の無機微粒子の量は、バインダ型封止剤の硬化物中の無機微粒子量が、0.5質量%以上50質量%以下となる量が好ましく、より好ましくは1~40質量%である。無機微粒子の量が0.5質量%未満であると、前述の増粘効果や、硬化膜の強度向上効果が得られない。また50質量%を超えると、バインダ型封止剤の硬化膜の強度が低下する。

【0089】

無機微粒子の表面は、シランカップリング剤やチタンカップリング剤で処理されていてもよい。表面処理によって、無機微粒子と、ポリシロキサンや溶媒との相溶性が高まる。

20

【0090】

（バインダ型封止剤の物性）

バインダ型封止剤のpHは、1~4であることが好ましい。pHが1未満もしくは4を超えると、ポリシロキサンもしくは有機金属化合物が反応してしまい、保存時に沈殿物等が生じる場合がある。バインダ型封止剤のpH調整のため、必要に応じて、例えば硝酸等、pH調整剤等が含まれてもよい。

【0091】

またバインダ型封止剤の粘度は、10~1000cPが好ましく、より好ましくは12~800cP、さらに好ましくは20~600cPである。バインダ型封止剤の粘度が低すぎる場合には、バインダ型封止剤の塗布時に、バインダ型封止剤が流れてしまい、目的の領域に封止層を塗布できない。またバインダ型封止剤の粘度が高すぎる場合には、バインダ型封止剤の塗布が困難となる。またさらに発光素子の埋め込み性が不良となる場合がある。粘度は、前述の無機微粒子の量等によって調整し得る。

30

【0092】

（バインダ型封止剤の調製方法）

バインダ型封止剤は、溶媒に、ポリシロキサンと、有機金属化合物と、必要に応じて、無機微粒子等を混合して調製する。混合液の攪拌は、任意の方法で行うことができ、例えば、攪拌ミル、ブレード混練攪拌装置、薄膜旋回型分散機などを用いて行うことができる。

40

【0093】

（バインダ型封止剤の用途）

バインダ型封止剤は、例えば図2Cの概略断面図に示すような、LED装置100の封止層7の成膜に用いられる。当該構成のLED装置100は、当該封止層7上にさらに、LEDチップ3から出射する光の波長を変換する蛍光体含有樹脂層8を有する。当該LED装置100において、封止層7は、発光素子のパッケージ1、メタル部2、LEDチップ3等を封止する機能を担う。当該封止層7は、発光素子のパッケージ1、メタル部2、LEDチップ3等を被覆するように、バインダ型封止剤を塗布し、これを乾燥・硬化させることで成膜する。

【0094】

50

また、バインダ型封止剤は、例えば図2Aの概略断面図に示すような、LED装置100の封止層6の成膜にも用いられる。当該LED装置では、封止層6が、LEDチップ3やメタル部2等の封止機能だけでなく、LEDチップ3から出射する光の波長を変換する波長変換機能も担う。

【0095】

当該LED装置100における封止層6は、予め、パッケージ1やメタル部2、LEDチップ3を保護するためのガラス基板5上に蛍光体粒子を配置しておき、この蛍光体粒子上にバインダ型封止剤を塗布し、乾燥・硬化させることで得られる。すなわち当該方法で成膜することで、層内部に蛍光体含有粒子を含む封止層6を成膜する。

【0096】

b. 蛍光体含有封止剤

蛍光体含有封止剤には、ポリシロキサン、有機金属化合物、溶媒、及び蛍光体粒子が含まれ、必要に応じて平板状粒子、及び無機微粒子等が含まれる。

【0097】

(ポリシロキサン)

蛍光体含有封止剤に含まれるポリシロキサンは、前述のバインダ型封止剤に含まれるポリシロキサンと同様でありうる。蛍光体含有封止剤に含まれるポリシロキサンの量は、蛍光体含有封止剤の硬化物中のポリシロキサン量が3質量%以上35質量%以下となる量が好ましく、10質量%以上30質量%以下となる量が好ましい。

【0098】

蛍光体含有封止剤の硬化物中でポリシロキサンはバインダとして機能するため、当該バインダ量が3質量%未満では、十分な塗膜強度を有する硬化膜が得られない。一方、ポリシロキサン量が35質量%を超えると、蛍光体粒子や、平板状粒子等の含有量が相対的に低下し、蛍光体含有封止剤の粘度が低下しやすい。

【0099】

(有機金属化合物)

蛍光体含有封止剤に含まれる有機金属化合物は、前述のバインダ型封止剤に含まれる有機金属化合物と同様でありうる。またポリシロキサンの量に対する、有機金属化合物の量も前述のバインダ型封止剤と同様でありうる。

【0100】

(溶媒)

蛍光体含有封止剤に含まれる溶媒は、水と、水との相溶性に優れた有機溶媒を組み合わせた水性溶媒、もしくは、水との相溶性が低い有機溶媒であって、水を含みしない非水性溶媒のいずれであってもよい。ただし、蛍光体含有封止剤に含まれる蛍光体粒子が、水によって劣化しやすい場合には、非水性溶媒が好ましい。

【0101】

一方、蛍光体含有封止剤に含まれる蛍光体粒子が、水による劣化が少ない場合は、前述のように水性溶媒が好ましい。水が含まれることで、ポリシロキサンの加水分解が促進される。またさらに、平板状粒子やフッ化物粒子等を膨潤させることができ、蛍光体含有封止剤の粘度が高まる。このとき、水に不純物が含まれていると、平板状粒子等の膨潤が阻害されるおそれがある。そこで、蛍光体含有封止剤に含まれる水は不純物を含まないことが望ましい。

【0102】

(蛍光体粒子)

蛍光体粒子は、発光素子(LEDチップ)からの出射光の波長(励起波長)により励起されて、励起波長と異なる波長の蛍光を出射するものであればよい。例えば、LEDチップから青色光が出射される場合、黄色の蛍光を発する蛍光体粒子が含まれることで、白色LED素子が得られる。黄色の蛍光を発する蛍光体粒子の例には、YAG(イットリウム・アルミニウム・ガーネット)蛍光体が挙げられる。YAG蛍光体は、青色LED素子から出射される青色光(波長420nm~485nm)を黄色光(波長550nm~650

10

20

30

40

50

nm)に変換することができる。

【0103】

蛍光体粒子は、例えば1)所定の組成を有する混合原料に、フラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して加圧し、成形体を得て、2)得られた成形体を坩堝に詰め、空气中1350～1450の温度範囲で2～5時間焼成し、焼結体を得ることで製造し得る。

【0104】

所定の組成を有する混合原料は、Y、Gd、Ce、Sm、Al、La、Gaの酸化物、または高温で容易に酸化物となる化合物を、化学量論比で十分に混合して得ることができる。あるいは、所定の組成を有する混合原料は、Y、Gd、Ce、Smの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶液を、シュウ酸で共沈して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して得ることができる。

10

【0105】

蛍光体の種類は、YAG蛍光体に限定されるものではなく、例えばCeを含まない非ガーネット系蛍光体等、他の蛍光体とすることもできる。

【0106】

蛍光体粒子の平均粒径は1μm以上50μm以下であることが好ましく、10μm以下であることがより好ましい。蛍光体粒子の粒径が大きいほど発光効率(波長変換効率)は高くなる。一方、蛍光体粒子の粒径が大きすぎると、蛍光体粒子とポリシロキサン等との界面に生じる隙間が大きくなる。これにより、蛍光体含有封止剤の硬化膜の強度が低下する。蛍光体粒子の平均粒径は、例えばコールターカウンター法によって測定することができる。

20

【0107】

蛍光体含有封止剤に含まれる蛍光体粒子の量は、蛍光体含有封止剤の硬化膜中の蛍光体粒子量が60～95質量%となる量が好ましい。基本的には、蛍光体含有封止剤の硬化膜中における蛍光体粒子の濃度は高いほど好ましい。蛍光体粒子の濃度が高くなると、バインダの含有比率が低下するので、硬化膜中における蛍光体粒子の分布が均一になりやすい。また、蛍光体粒子の濃度を高くすると、硬化膜を薄くしても必要量の蛍光体粒子をLED装置に配置することができる。

【0108】

また、蛍光体含有封止剤の硬化膜における蛍光体粒子の濃度が高いと、蛍光体粒子同士が密着するため、蛍光体含有封止剤の硬化膜の強度が高まる。さらには、当該硬化膜における蛍光体粒子の濃度が高いと、蛍光体粒子からの発熱が、硬化膜から放散されやすくなる。

30

【0109】

一方で、蛍光体含有封止剤の硬化膜中の蛍光体粒子の濃度が高すぎる(95質量%超である)と、バインダの含有比率が極端に低下して、蛍光体粒子同士が結着することができない場合がある。

【0110】

硬化膜中の蛍光体粒子の濃度は、蛍光体含有封止剤に添加する蛍光体粒子量から求めることができる。

40

【0111】

(平板状粒子)

蛍光体含有封止剤には、上記蛍光体粒子と共に、平板状粒子が含まれてもよい。蛍光体含有封止剤に平板状粒子が含まれていると、蛍光体含有封止剤の粘度が高まり、該封止剤中での蛍光体粒子の沈降が抑制される。平板状粒子は、蛍光体含有封止剤中においてカードハウス構造として存在し、少量で封止剤の粘度が大幅に高まる。

【0112】

蛍光体含有封止剤に含まれる平板状粒子の典型例には、層状粘土鉱物微粒子がある。層状粘土鉱物微粒子の主成分は層状ケイ酸塩鉱物であり、雲母構造、カオリナイト構造、ス

50

メクタイト構造などの構造を有する膨潤性粘土鉱物が好ましく、膨潤性に富むスメクタイト構造を有する膨潤性粘土鉱物がより好ましい。層状粘土鉱物微粒子は平板状を呈するため、蛍光体含有封止剤を構成するセラミック層の膜強度を向上させることもできる。

【0113】

平板状粒子の含有量は、蛍光体含有封止剤の硬化膜中の平板状粒子量が0.5質量%以上20質量%以下となる量が好ましく、0.5質量%以上10質量%以下となる量がより好ましい。硬化膜における平板状粒子の含有量が0.5質量%未満になると、平板状粒子の添加効果が十分に得られない。一方、層状ケイ酸塩鉱物の含有量が20質量%を超えると蛍光体含有封止剤の強度が低下する。

【0114】

平板状粒子は、上記溶媒との相溶性を考慮して、層状粘土鉱物微粒子の表面は、アンモニウム塩等で修飾（表面処理）されていてもよい。

【0115】

（無機微粒子）

蛍光体含有封止剤には、無機微粒子が含まれてもよい。無機微粒子が含まれることで、無機微粒子が蛍光体同士の隙間に入り込み、蛍光体含有封止剤の硬化膜の強度が高まる。また無機微粒子が多孔質である場合には、多孔質の空隙部に溶媒が入り込み、蛍光体含有封止剤の粘度が効果的に高まる。無機微粒子の比表面積は $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましい。

【0116】

無機微粒子の例には、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛等の酸化物微粒子、フッ化マグネシウム等のフッ化物微粒子がある。

【0117】

蛍光体含有封止剤に含まれる無機微粒子の平均粒径は、上述したそれぞれの効果を考慮して 1 nm 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 1 nm ～ $10\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 1 nm ～ 100 nm がさらに好ましい。無機微粒子の平均粒径は、例えばコールターカウンター法によって測定することができる。

【0118】

蛍光体含有封止剤に含まれる無機微粒子の量は、蛍光体含有封止剤の硬化物中の無機微粒子量が、0.5質量%以上50質量%以下となる量が好ましく、より好ましくは1～40質量%である。無機微粒子の量が0.5質量%未満であると、蛍光体粒子の隙間を、無機微粒子で埋めることができず、前述の増粘効果や膜強度向上効果が得られない。さらに、無機微粒子の量が0.5重量%未満であると、相対的に蛍光体粒子成分が多くなるため、蛍光体含有封止剤の塗布時のハンドリング性が低下する。したがって、色度の均一な層の成膜が困難となる。一方で、無機微粒子の量が50質量%を超えると、発光素子の励起光を無機微粒子が過度に散乱させてしまい、発光装置の光取り出し効率が低下する。

【0119】

無機微粒子の表面は、シランカップリング剤やチタンカップリング剤で処理されていてもよい。表面処理によって、無機微粒子と、ポリシロキサンや溶媒との相溶性が高まる。

【0120】

（環状エーテル化合物）

発光装置用封止剤には、環状エーテル化合物が含まれていてもよい。環状エーテル化合物の環は金属イオン等を捕捉することができる。このため、湿熱下で発光装置の金属反射板等から流出する金属イオンを捕捉し、金属のマイグレーションによる腐食を抑制することができる。

【0121】

発光装置用封止剤に含まれる環状エーテル化合物は、式(VI)で表される環状化合物でありうる。



【0122】

10

20

30

40

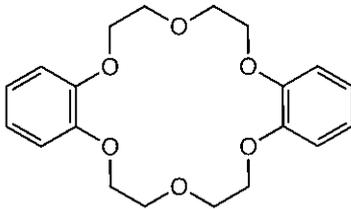
50

一般式(VI)において、Zが酸素「O」であるものはクラウンエーテル、Zが窒素化合物「N-R」であるものはアザクラウンエーテル、Zが硫黄「S」であるものはチアクラウンエーテルと総称されている。ここで、nは1以上の整数を表す。また、Rは水素「H」または炭素数が1~1000のアルキレン基を表わす。

【0123】

また、環状エーテル化合物は式(VII)で表わされるように、ベンゼン環等を含んでもよい。

[化2]



... (VII)

10

【0124】

環状エーテル化合物の具体例には、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、21-クラウン-7、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジアザ-18-クラウン-6等が挙げられる。

【0125】

また、環のサイズは15員環から21員環であることが好ましく、18員環であることがより好ましい。

【0126】

環状エーテル化合物の含有量は、発光装置用封止剤の固形分全量に対して、0.1~5.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.5~3.0質量%であり、さらに好ましくは1.0~2.0質量%である。環状エーテル化合物が0.1質量%以上含まれると、発光装置用封止剤の硬化膜の湿熱耐性が高まりやすい。

【0127】

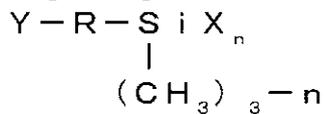
(シランカップリング剤)

発光装置用封止剤には、シランカップリング剤が含まれていてもよい。シランカップリング剤が加水分解されて発現する水酸基は、発光素子表面に存在する水酸基と脱水縮合反応してシロキサン結合する。また、当該水酸基はポリシロキサン(第一のポリシロキサン及び第二のポリシロキサン)とも反応して、シロキサン結合を形成する。したがって、発光装置用封止剤にシランカップリング剤が含まれると、発光装置用封止剤の硬化物と発光素子との密着性がさらに高まる結果、水蒸気等と発光装置の接触が抑制されるために湿熱耐性が向上する。

【0128】

発光装置用封止剤に含まれるシランカップリング剤は、下記一般式(VIII)で表される化合物でありうる。

[化3]



... (VIII)

40

【0129】

一般式(VIII)において、Yは2価の有機基、Xは加水分解性基、Rはアルキレン基を表す。また、nは1~3の整数のいずれかを表す。

【0130】

一般式(VIII)において、Yで表される2価の有機基は、炭素数が1~1000、好ましくは500以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは50以下、特に好まし

50

くは6以下の脂肪族基、脂環族基、芳香族基、脂環芳香族基でありうる。これらは、連結基として、O、N、S等の原子または原子団を有してもよい。

【0131】

一般式(VIII)におけるYは、置換基を有していてもよい。置換基は、例えば、F、Cl、Br、I等の原子；ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、メルカプト基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシ基、イミノ基、フェニル基等の有機官能基等でありうる。

【0132】

一般式(VIII)において、Xは加水分解性基である。当該加水分解性基の例には、炭素数が1~5の低級アルコキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基、クロル基等が含まれる。これらの加水分解性基は1種が単独で含まれてもよく、2種以上が含まれてもよい。中でも反応後に遊離する成分が中性であることから、加水分解性基は炭素数1~5の低級アルコキシ基であることが好ましく、より好ましくはメトキシ基またはエトキシ基である。

10

【0133】

一般式(VIII)において、Rで表されるアルキレン基は炭素数が1~1000、好ましくは500以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは6以下の脂肪族基であり、これらは、連結基として、O、N、S等の原子または原子団を有してもよい。

【0134】

シランカップリング剤の具体例には、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、クロロプロピルメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-トリヒドロキシシリルメチルホスホネートナトリウム塩、ニトクロトリス(メチレン)トリホスホン酸、トリス(トリメチルシリル)ホスフェート、トリス(トリメチルシリル)ホスファイト、ジエチルホスフェートエチルトリエトキシシラン等が含まれる。

20

【0135】

シランカップリング剤の含有量は、発光装置用封止剤の固形分全量に対して、0.1~5.0質量%であることが好ましく、より好ましくは0.15~2.0質量%であり、さらに好ましくは0.2~1.0質量%である。シランカップリング剤が0.1質量%以上含まれると、発光装置用封止剤の硬化膜の湿熱耐性が高まりやすい。

40

【0136】

(蛍光体含有封止剤の物性)

蛍光体含有封止剤のpHは、1~4であることが好ましい。pHが1未満もしくは4を超えると、ポリシロキサンもしくは有機金属化合物が反応してしまい、保存時に沈殿等が生じる場合がある。蛍光体含有封止剤のpH調整のため、必要に応じて、例えば硝酸等、pH調整剤等を添加してもよい。

【0137】

また蛍光体含有封止剤の粘度は、10~1000cPが好ましく、より好ましくは12~800cP、さらに好ましくは20~600cPである。蛍光体含有封止剤の粘度が低すぎる場合には、蛍光体含有封止剤の塗布時に、蛍光体含有封止剤が流れてしまい、目的

50

の領域に封止層を塗布できない。また蛍光体含有封止剤の粘度型高すぎる場合には、蛍光体含有封止剤の塗布が困難となり、さらに発光素子の埋め込み性が不良となる場合がある。粘度は、前述の無機微粒子の量等によって調整し得る。

【0138】

(蛍光体含有封止剤の調製方法)

蛍光体含有封止剤は、溶媒に、蛍光体粒子、ポリシロキサン、有機金属化合物、及び必要に応じて、無機微粒子、平板状粒子等を混合して調製する。

【0139】

各成分の混合順序は特に制限されないが、溶媒の一部を水とする場合は、1)水以外の分散溶媒に平板状粒子(親油性に表面処理されたもの)を予備混合して、その後ポリシロキサン、有機金属化合物、蛍光体粒子、無機微粒子、及び水を添加混合して攪拌する態様、2)平板状粒子(親油性に表面処理されたもの)と水とを予備混合して、その後、ポリシロキサン、有機金属化合物、蛍光体粒子、無機酸化物を、水以外の分散溶媒とともに攪拌する態様が例示される。このようにして、蛍光体含有封止剤中に平板状粒子を均一に分散させて、粘度をより高めることができる。

10

【0140】

混合液の攪拌は、例えば、攪拌ミル、ブレード混練攪拌装置、薄膜旋回型分散機などで行うことができる。攪拌条件を調整することで、蛍光体分散液における蛍光体粒子の沈降を抑制することができる。

【0141】

(蛍光体含有封止剤の用途)

蛍光体含有封止剤は、例えば図2の概略断面図に示すような、LED装置100の封止層6を成膜に用いられる。当該LED装置では、封止層6が、LEDチップ3やメタル部2等の封止機能だけでなく、LEDチップ3から出射する光の波長を変換する波長変換機能も担う。当該封止層6は、発光素子のパッケージ1、メタル部2、LEDチップ3を保護するガラス基板5等を被覆するように、蛍光体含有封止剤を塗布し、これを乾燥・硬化させることで成膜し得る。

20

【0142】

2. 発光装置

本発明の発光装置は、発光素子と、前述の発光素子用封止剤の硬化膜からなる封止層とを有する。発光装置としては、以下の3つの構成を有する発光装置が挙げられるが、本発明はこれに限定されるものではない。

30

【0143】

(第1の発光装置)

第1の発光装置は、例えば図2Aの概略断面図に示す発光素子と、これを被覆する封止層とを有する。第1の発光装置における発光素子は、パッケージ(LED基板)1と、メタル部(メタル配線)2と、パッケージ1に配置されたLEDチップ3と、メタル部2とLEDチップ3とを接続する突起電極4と、LEDチップ3の発光面を覆うガラス基板5とを有する。このように、突起電極4を介してメタル部2とLEDチップ3とを接続する態様を、フリップチップ型という。

40

【0144】

第1の発光装置(以下、「LED装置」と称する)では、この発光素子を被覆する封止層6を有する。第1のLED装置における封止層6は、上述した本発明に係る発光装置用封止材を適用した封止層である。この封止層6は、蛍光体粒子を含有し、LEDチップからの発光波長を変換するための波長変換部位としての機能も果たす(以下「波長変換型封止層」と称する)。

【0145】

なお、図2に示されるLED装置100には、パッケージ1に、1つのLEDチップ3が配置されているが、パッケージ1に、複数のLEDチップ3が配置されていてもよい。

【0146】

50

・発光素子

パッケージ 1 は、例えば液晶ポリマーやセラミックであるが、絶縁性と耐熱性を有していれば、その材質は特に限定されない。またその形状も特に制限はなく、平板状であってもよく、また凹部を有する形状であってもよい。

【0147】

LEDチップ 3 は、例えば青色LEDである。青色LEDの構成の例には、パッケージ (LED基板) 1 に積層された n - GaN 系化合物半導体層 (クラッド層) と、InGa N 系化合物半導体層 (発光層) と、p - GaN 系化合物半導体層 (クラッド層) と、透明電極層との積層体がある。LEDチップ 3 は、例えば 200 ~ 300 μm × 200 ~ 300 μm の面を有し、LEDチップ 3 の高さは 50 ~ 200 μm である。

10

【0148】

メタル部 2 は、銀等の金属からなる配線であり、LEDチップ 3 からの出射光を反射する反射板として機能する場合もある。メタル部 2 は、突起電極 4 を介して、LEDチップと接続される。

【0149】

また、LEDチップ 3 の発光面を覆うガラス基板 5 は、LEDチップ保護の目的で配置される。ガラス基板の厚みは、通常 200 ~ 2000 μm である。

【0150】

波長変換型封止層 6 は、発光素子のパッケージ (LED基板) 1 と、メタル部 (メタル配線) 2 と、パッケージ 1 に配置されたLEDチップ 3 と、LEDチップ 3 の発光面を覆うガラス基板 5 とを被覆する。

20

【0151】

・波長変換型封止層

波長変換型封止層 6 の厚みは、LED装置が必要とする蛍光体の量に応じて設定されるため、特に限定されない。ただし、波長変換型封止層 6 の厚みを 10 μm 以上 500 μm 未満とすることが望ましい。これは、波長変換型封止層 6 の膜厚が 10 μm 未満の場合は、10 ~ 20 μm の粒径である一般的な蛍光体粒子を保持するのに膜厚が十分でなく、蛍光体粒子のはがれが起り、色度ばらつきの原因となるためである。また、蛍光体粒子のはがれが封止層のパスとなり、硫化耐性も低下してしまう。また、発光装置用封止材の膜厚が 500 μm 以上の場合には、光源 (即ち、LEDチップ 3) からの光が波長変換型封止層 6 中を通過し、出射するまでに当たる蛍光体粒子の数の差が大きくなり、発光装置の中央付近と周辺付近で色度が変わってしまうという問題が起きてしまうためである。

30

【0152】

波長変換型封止層 6 の厚みの下限は特に制限されないが、通常は 15 μm 以上、好ましくは 20 μm 以上である。

【0153】

また、波長変換型封止層 6 の厚みより、波長変換型封止層 6 に含まれる蛍光体粒子、及び無機微粒子の粒径が小さいことが望ましい。

【0154】

波長変換型封止層 6 の厚みは、ガラス基板 5 の上面に配置された層の最大厚みを意味する (図 2 参照)。また、ガラス基板 5 上に成膜された波長変換型封止層 6 の厚みは、その最大厚みを意味する。層の厚みは、レーザホロゲージを用いて測定することができる。

40

【0155】

・波長変換型封止層 6 の形成方法

波長変換型封止層 6 の形成方法は、前述の蛍光体含有封止剤を成膜して形成する方法 (1 液型)、及び前述のバインダ型封止剤と蛍光体分散液とをそれぞれ成膜して形成する方法 (2 液型) に大別される。

【0156】

[波長変換型封止層 6 の第 1 の形成方法 (1 液型)]

波長変換型封止層 6 を 1 液型で形成する場合には、前述の発光素子上に、前述の蛍光体

50

含有封止剤を塗布し、これを硬化させる方法でありうる。

【0157】

蛍光体含有封止剤は、前記発光素子の、少なくともメタル部（メタル配線）2と、パッケージ1に配置されたLEDチップ3の側面と、ガラス基板5とを覆うように塗布する。塗布の手段は特に限定されないが、ブレード塗布、スピコート塗布、ディスペンサー塗布、スプレー塗布などが例示される。特に、スプレー塗布は薄い塗布膜を成膜しやすく、従って薄いセラミックス層を形成しやすいために好ましい。

【0158】

蛍光体含有封止剤の塗布後、塗膜を100以上、好ましくは150～300に加熱することで、ポリシロキサン及び有機金属化合物を乾燥・硬化させる。加熱温度が100未満であると、シラン化合物の脱水縮合時に生じる有機成分等を十分に除去できず、塗膜の耐光性等が低下する可能性がある。

10

【0159】

なお、上記波長変換型封止層6の成膜後、さらに保護層等で波長変換型封止層6を覆ってもよい。保護層の成膜は、スプレー装置やディスペンサー装置等で行い得る。

【0160】

[波長変換型封止層6の第2の形成方法（2液型）]

波長変換型封止層6を2液型で形成する方法は、1)前述の発光素子を被覆するように、蛍光体分散液を塗布して蛍光体粒子を配置する工程と、2)蛍光体分散液を塗布した発光素子を被覆するように、前述のバインダ型封止剤を塗布し、硬化させる工程とを行う方法でありうる。当該方法によれば、内部に蛍光体含有粒子を含む波長変換型封止層6が成膜される。

20

【0161】

・蛍光体分散液

蛍光体分散液は、蛍光体粒子と、平板状粒子とを溶媒に分散させた分散液等とすることができ、さらに無機微粒子等が含まれてもよい。すなわち、ポリシロキサン、及び有機金属化合物が含まれないこと以外は、蛍光体含有封止剤と同様である。つまり、各成分（蛍光体粒子、平板状粒子、無機微粒子）や溶媒の種類など、前述の蛍光体含有封止剤と同様に調製すればよい。

【0162】

なお、蛍光体分散液の溶媒には、アルコール類が含まれることが好ましい。アルコール類は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなどの1価アルコールでもよく、2価以上の多価アルコールであってもよい。2種以上のアルコールを組み合わせてもよい。2価以上のアルコールを溶媒として用いれば、蛍光体分散液の粘度を高めやすく、分散質である蛍光体粒子の沈降が防止しやすくなる。

30

【0163】

2価以上の多価アルコールは、溶媒として用いることができる限り、いずれの多価アルコールでも使用できるが、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどが挙げられ、好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどである。

40

【0164】

また、蛍光体分散液は、前述の蛍光体含有封止剤と同様に調製すればよく、例えば、溶媒に蛍光体粒子を混合して、さらに平板状粒子を混合し、必要に応じて、他の無機微粒子を添加して調製し得る。

【0165】

前述の1液型蛍光体含有封止材では、溶媒、蛍光体粒子、ポリシロキサン、有機金属化合物、無機微粒子、平板状粒子等が含まれ、液の調製から時間が経つと化学反応を起こし、経時で粘度が高くなる可能性がある。一方、ポリシロキサン、有機金属化合物などのバインダ型封止剤を含まない蛍光体分散液では、このような化学反応が発生せず、ポットラ

50

イフの長い安定した液となる。

【0166】

・蛍光体分散液の塗布

蛍光体分散液は、前記発光素子の、少なくともメタル部（メタル配線）2と、パッケージ1に配置されたLEDチップ3の側面と、ガラス基板5とを覆うように塗布する。塗布の手段は特に限定されないが、ブレード塗布、スピンコート塗布、ディスペンサー塗布、スプレー塗布などが例示される。特に、スプレー塗布は薄い塗布膜を成膜しやすく、好ましい。蛍光体分散液の塗布後、必要に応じて、塗膜を乾燥させる。

【0167】

・バインダ型封止剤の塗布

バインダ型封止剤は、前記蛍光体粒子を覆うように塗布する。塗布の手段は特に限定されないが、ブレード塗布、スピンコート塗布、ディスペンサー塗布、スプレー塗布などが例示される。特に、スプレー塗布は薄い塗布膜を成膜しやすいために好ましい。

【0168】

バインダ型封止剤の塗布後、塗膜を100以上、好ましくは150～300に加熱することで、ポリシロキサン及び有機金属化合物を乾燥・硬化させる。加熱温度が100未満であると、シラン化合物の脱水縮合時に生じる有機成分等を十分に除去できず、塗膜の耐光性等が低下する可能性がある。

【0169】

2液型で波長変換型封止層6を成膜する場合、上記蛍光体分散液とバインダ型封止剤とを、交互に繰り返し発光素子に塗布してもよい。また、上記波長変換型封止層6の成膜後、さらに保護層等で波長変換型封止層6を覆ってもよい。

【0170】

（第2の発光装置）

第2の発光装置は、例えば図2Bの概略断面図に示す発光素子と、これを被覆する封止層とを有する。第2の発光装置における発光素子は、例えばパッケージ（LED基板）1と、メタル部（メタル配線）2と、パッケージ1に配置されたLEDチップ3と、メタル部2とLEDチップ3とを接続する突起電極4とを有する。

【0171】

第2の発光装置では、さらに、この発光素子を被覆する封止層6を有する。本構成における封止層6は、上述した本発明に係る発光装置用封止材を適用した封止層である。この封止層6は、蛍光体粒子を含有し、波長変換部位としての機能も果たす（波長変換型封止層）。すなわち、第2の構成の発光装置は、LEDチップを保護するガラス基板5がないこと以外は、第1の構成の発光装置と同様であり、波長変換型封止層6の形成方法も、同様とし得る。これは、封止層6の厚みについても同様である。即ち、10μm以上500μm未満とすることが望ましい。

【0172】

なお、図2Bに示されるLED装置100には、パッケージ1の凹部に1つのLEDチップ3が配置されているが、パッケージ1の凹部に、複数のLEDチップ3が配置されていてもよい。

【0173】

（第3の発光装置）

第3の発光装置は、例えば図2Cの概略断面図に示す発光素子と、この発光素子を被覆する封止層7と、この封止層7上に形成された、LEDチップ3からの出射光を波長変換するための蛍光体含有樹脂層8を有する。

【0174】

具体的には、第3の発光装置の発光素子は、パッケージ（LED基板）1と、メタル部（メタル配線）2と、パッケージ1に配置されたLEDチップ3と、メタル部2とLEDチップ3とを接続する突起電極4とを有する発光素子を含む。

【0175】

10

20

30

40

50

また、第3の発光装置では、さらに、この発光素子を被覆する封止層7を有し、さらにこの封止層7上に、LEDチップ3の発光波長を変換するための蛍光体含有樹脂層8を有する。この封止層7は、上述した本発明に係る発光装置用封止材を適用した封止層である。すなわち、第3の発光装置は、波長変換型封止層6の替わりに、封止層7及び蛍光体含有樹脂層8を有する以外は、第2の構成の発光素子と同様である。

【0176】

図2Cに示されるLED装置100には、パッケージ1の凹部に、1つのLEDチップ3が配置されているが、パッケージ1の凹部に、複数のLEDチップ3が配置されていてもよい。

【0177】

第3のLED装置では、封止層7を有することで、蛍光体含有樹脂層8のみを有する半導体発光装置と比較して、光取り出し効率を向上させることができる。これは、封止層7に、有機金属化合物に由来する金属元素が含まれるため、封止層7の屈折率が、LEDチップ表面の屈折率と、蛍光体含有樹脂層8の屈折率との中間の値となる。これにより、界面屈折率鎖による界面反射によるロスが軽減され、蛍光体含有樹脂層8のみを有する場合と比較して、光取り出し効率が向上する。

【0178】

(封止層7)

封止層は、発光素子のパッケージ(LED基板)1と、メタル部(メタル配線)2と、パッケージ1に配置されたLEDチップ3と、LEDチップ3の発光面とを被覆する。

【0179】

封止層7の厚みは、0.7 μ m以上15 μ m以下が好ましい。これは、封止層7の膜厚が0.7 μ m未満の場合、膜厚が薄く十分なガスバリア性が出ないためである。このため、屋外で使用する際に硫化ガス等の腐食性ガスで金属反射層が劣化しやすく、長期間使用できない恐れがある。また、封止層7の膜厚が15 μ mを超える場合、膜割れが起こりやすくなり、これに伴い硫化ガス等による腐食も起こりやすくなる。

【0180】

また、封止層7の厚みより、封止層7に含まれる無機微粒子の粒径が小さいことが望ましい。なお、封止層7の厚みとは、LEDチップ3の上面に配置された層の最大厚みを意味する。層の厚みは、レーザホロゲージを用いて測定することができる。

【0181】

・封止層7の形成方法

封止層7は、前述のバインダ型封止剤を塗布して、成膜し得る。具体的には、上述したバインダ型封止剤を、発光素子の、メタル部(メタル配線)2と、パッケージ1に配置されたLEDチップ3と、メタル部2とLEDチップ3とを接続する突起電極4と、LEDチップ3の発光面を覆うように塗布する。塗布の手段は特に限定されないが、ブレード塗布、スピンコート塗布、ディスペンサー塗布、スプレー塗布などが例示される。特に、スプレー塗布は薄い塗布膜を成膜しやすいために好ましい。

【0182】

バインダ型封止剤の塗布後、塗膜を100以上、好ましくは150~300に加熱することで、ポリシロキサン及び有機金属化合物を乾燥・硬化させる。加熱温度が100未満であると、シラン化合物の脱水縮合時に生じる有機成分等を十分に除去できず、塗膜の耐光性等が低下する可能性がある。

【0183】

(蛍光体含有樹脂層8)

蛍光体含有樹脂層8は、LEDチップの発光波長を変換するための層であり、前述の封止層7上に積層される。蛍光体含有樹脂層8は、透明樹脂中に蛍光体粒子が分散した層である。蛍光体粒子は、前述の蛍光体含有封止剤に含まれる蛍光体粒子と同様でありうる。また透明樹脂は、例えば透明の熱硬化性樹脂とすることができ、具体的には、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられ、特にシリコーン樹脂が好ましい。

10

20

30

40

50

【0184】

蛍光体含有樹脂層の膜厚は、LED装置が必要とする蛍光体の量に応じて設定されるため、特に限定されない。ただし、通常、蛍光体含有樹脂層8の厚みを25 μ m～5mmとすることが好ましく、さらに1～3mmとすることが好ましい。蛍光体含有樹脂層8の厚みが上限値を超えると、通常は、蛍光体含有樹脂層8における蛍光体粒子の濃度が過剰に低くなるので、蛍光体粒子が均一に分散されない恐れがある。

【0185】

蛍光体含有樹脂層中の蛍光体粒子の濃度は、5～15質量%が好ましく、より好ましくは、9～11質量%である。

【0186】

蛍光体含有樹脂層8の形成方法は、液状の透明樹脂（熱硬化性樹脂）に蛍光体粒子を分散させ、この分散液をディスペンサー等の注入装置を用いて、前記封止層7上に塗布する。その後、この分散液を加熱硬化させることで、蛍光体含有樹脂層8を形成し得る。

【0187】

[発光装置の用途]

前述の発光装置には、さらに他の光学部品（レンズなど）が設けられて各種光学部材とされる。特に、本発明の発光装置は、硫化ガス耐性や、耐光性、耐熱性等に優れることから、車輛用の照明や、屋外で使用する照明用途等に好適である。

【0188】

次に、本発明の実施例について説明する。しかしながら、本発明の範囲はこれによって何ら制限を受けない。まず、各実施例の評価方法を示す。

【0189】

< 固体Si-NMRスペクトル測定及びシラノール含有率の算出 >

各実施例及び各比較例の発光装置用封止材について、以下の条件で固体Si-NMRスペクトル測定及び波形分離解析を行なった。得られた波形データより、各実施例及び各比較例の発光装置用封止材について、各々のピークの半値幅を求めた。また、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率より、全ケイ素原子中のシラノールとなっているケイ素原子の比率（%）を求め、別に分析したケイ素含有率と比較することによりシラノール含有率を求めた。

【0190】

< 装置条件 >

装置：Chemagnetics社 Infinity CMX-400 核磁気共鳴分光装置

²⁹Si共鳴周波数：79.436MHz

プローブ：7.5mm CP/MAS用プローブ

測定温度：室温

試料回転数：4kHz

測定法：シングルパルス法

¹Hデカップリング周波数：50kHz

²⁹Siフリップ角：90°

²⁹Si90°パルス幅：5.0 μ s

くり返し時間：600s

積算回数：128回

観測幅：30kHz

ブロードニングファクター：20Hz

【0191】

< データ処理法 >

実施例1～24及び比較例1～9の発光装置用封止材については、512ポイントを測定データとして取り込み、8192ポイントにゼロフィリングしてフーリエ変換した。

【0192】

10

20

30

40

50

< 波形分離解析法 >

フーリエ変換後のスペクトルの各ピークについてローレンツ波形及びガウス波形或いは両者の混合により作成したピーク形状の中心位置、高さ、半値幅を可変パラメータとして、非線形最小二乗法により最適化計算を行なった。

【0193】

なお、ピークの同定はA I C H E J o u r n a l , 4 4 (5) , p . 1 1 4 1 , 1 9 9 8 年等を参考にした。

【0194】

< 密着性評価 >

作製したLED装置を、ヒートショック試験機（エスベック社製）を用いて、- 30（30分）と100（30分）との間でサイクル処理を行う。この処理後に、膜はがれによるLED装置の不点灯が発生するかを調べ、下記の基準で硫化耐性評価を行った。

：ヒートショック2000サイクルで不点灯無し

：ヒートショック1500サイクル以上、2000サイクル未満で不点灯発生

：ヒートショック1000サイクル以上、1500サイクル未満で不点灯発生

x：ヒートショック1000サイクル未満で不点灯発生

10

【0195】

< 硫化耐性評価 >

J I S 規格のガス暴露試験（J I S C 6 0 0 6 8 - 2 - 4 3）にもとづき、LEDチップを硫化水素ガス15ppm、温度25、相対湿度75%RHの環境下、1000時間暴露する前後で全光束測定を行い、下記の基準で硫化耐性評価を行った。

20

：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 硫化ガス処理後全光束値 × 100）が98%以上である

：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 硫化ガス処理後全光束値 × 100）が96%以上である

：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 硫化ガス処理後全光束値 × 100）が92%以上96%未満である

x：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 硫化ガス処理後全光束値 × 100）が92%以下である

30

【0196】

< クラック耐性評価 >

S E M（V E 7 8 0 0, K e y e n c e 社製）により拡大倍率1000倍でLEDチップの外観観察を行い、下記の基準でクラック耐性評価を行った。

：塗膜に5μm以上の長さの亀裂が無い

：塗膜に10μm以上の長さの亀裂が無い

：塗膜に10μm以上の長さの亀裂が1本以上5本以下有る

x：塗膜に10μm以上の長さの亀裂が5本以上有る

【0197】

< 湿熱耐性評価 >

湿熱試験機S H 2 5 1（エスベック社製）を用いて、LEDチップを80、90%RHの環境下、1000時間暴露する前後で全光束測定を行い、下記の基準で湿熱耐性評価を行った。

40

：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 湿熱処理後全光束値 × 100）が98%以上である

：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 湿熱処理後全光束値 × 100）が96%以上である

：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 湿熱処理後全光束値 × 100）が92%以上96%未満である

x：全光束対初期比（未処理品全光束値 / 湿熱処理後全光束値 × 100）が92%以下である

50

【0198】

<光取り出し性評価>

作製したLED装置の光取り出し性を、分光放射輝度計(CS-1000;コニカミノルタセンシング社製)を用いて測定した。測定条件としては10mAの電流を印加し、封止層を有さないLED装置の全光束値を1.0とした時の相対値により下記の基準で評価した。

- : 相対値が1.1以上である
- : 相対値が1.03~1.09である
- : 相対値が0.98~1.02である
- x: 相対値が0.97以下である

10

【0199】

<耐光性評価>

実施例5、実施例12及び実施例13で用いた発光装置用封止剤をスライドガラス上に塗布し、実施例5、実施例12及び実施例13に記載の温度で焼成した。この際、焼成後の膜厚が10µm厚となるように積層した。当該スライドガラスについて、メタルハライドランプ耐光性試験機(M6T,スガ試験機社製)で150mW、100時間処理する前後の透過率を測定し、下記の基準で耐光性を評価した。

- : 処理後に波長300nm~500nmの光の平均透過率が1.0%未満低下
- : 処理後に波長300nm~500nmの光の平均透過率低下が1.0%以上1.5%

%未満

20

- x: 処理後に波長300nm~500nmの光の平均透過率低下が1.5%以上

【0200】

<色度ばらつき評価>

各実施例及び比較例のLED装置について、(i)LED装置正面における出射光の色度、(ii)LED装置正面から60°傾けた場合の出射光の色度、(iii)LED装置正面から-60°((ii)とは反対方向に60°)傾けた場合の出射光の色度を測定した。色度は分光放射輝度計(CS-1000A、コニカミノルタセンシング社製)で、CIE表色系のx値とy値を測定した。x+y+z=1の関係から得られるz座標は省略した。測定された各色度(x値及びy値)について、それぞれ標準偏差を求めた。そして、x値の標準偏差及びy値の標準偏差の平均値で評価した。評価基準を下記に示す。

30

- : 標準偏差の平均値が0.01以下である
- : 標準偏差の平均値が0.01より大きく、0.02以下である
- x: 標準偏差の平均値が0.02より大きい

【0201】

次に、各実施例及び比較例の詳細について説明する。まず、各実施例及び比較例で使用する蛍光体の調整方法についてまとめる。

【0202】

[蛍光体の調整]

蛍光体原料として、 Y_2O_3 7.41g、 Gd_2O_3 4.01g、 CeO_2 0.63g、及び Al_2O_3 7.77gを十分に混合した。これにフラックスとしてフッ化アンモニウムを適量混合し、アルミ製の坩堝に充填した。当該充填物を、水素含有窒素ガスを流通させた還元雰囲気中において、1350~1450の温度範囲で2~5時間焼成して焼成品($(Y_{0.72}Gd_{0.24})_3Al_5O_{12}:Ce_{0.04}$)を得た。

40

【0203】

得られた焼成品を粉砕、洗浄、分離、乾燥して、平均粒径が10µm程度の黄色蛍光体粒子を得た。波長465nmの励起光における発光波長を測定したところ、おおよそ波長570nmにピーク波長を有していた。

【0204】

次に、実施例1~8及び比較例1~9のそれぞれについて、サンプルである発光装置を製造するうえでの具体的な条件と、評価結果についてまとめる。なお、実施例1~8及び

50

比較例 1 ~ 9 のサンプルの構成としては、図 2 A に示した第 1 の発光装置を使用する。また、これらに対して、「密着性」、「クラック耐性」、「硫化耐性」、及び「湿熱耐性」の評価を行っている。これらの評価結果については、図 3 A にまとめる。図 3 A は、実施例 1 ~ 8 及び比較例 1 ~ 9 の各条件と評価結果をまとめた表である。

【 0 2 0 5 】

(実施例 1 : L E D 装置 1 - 1 の作製)

実施例 1 として、サンプルである L E D 装置 1 - 1 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。まず、メチルトリメトキシシラン 23 . 6 g、テトラメトキシシラン 39 . 3 g、メタノール 40 . 0 g、及びアセトン 40 . 0 g を混合して、これを攪拌した。そこに、水 54 . 6 g 及び 60 % 硝酸 4 . 7 μ L を加え、さらに 3 時間攪拌した。その後、26 で 2 日間熟成させた。得られた組成物をポリシロキサン固形分値が 10 % となるようにメタノールで希釈し、3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比が 4 : 6 である発光装置用封止剤を得た。

10

【 0 2 0 6 】

また、前述の方法で調製した蛍光体粒子 1 g と、0 . 05 g の M K - 100 (合成雲母、コープケミカル社製) と、R X 300 (1 次粒子の平均粒径 7 nm、比表面積 300 m² / g、日本エアロジル社製) 0 . 05 g と、プロピレングリコール 1 . 5 g とを混合し、蛍光体分散液を調製した。調製した蛍光体分散液を、図 2 A に示す構成の発光素子 (L E D チップ) 上に配置されたガラス基板上にスプレー塗布し、50 で 1 時間乾燥させ、ガラス基板上に蛍光体粒子を配置した。

20

【 0 2 0 7 】

発光装置は、平板状のパッケージの中央に、1 つの青色 L E D チップ (直方体状 ; 200 μ m \times 300 μ m \times 100 μ m) をフリップチップ実装し、その L E D チップ上にガラス基板 (200 μ m \times 300 μ m \times 500 μ m) を配置した L E D チップ実装パッケージとした。

【 0 2 0 8 】

続いて、前述の発光装置用封止剤 (バインダ型封止剤) を、前述の方法により配置した蛍光体粒子上にスプレー塗布した。その後、150 で 1 時間焼成し、蛍光体含有封止層 6 を設けることで、蛍光体粒子を含む厚み 10 μ m の封止層 (波長変換型封止層) を有する L E D 装置 1 - 1 を得た。

30

【 0 2 0 9 】

なお、この L E D 装置 1 - 1 の封止層を対象として固体 S i - N M R スペクトルを行ったところ、半値幅が 5 p p m の Qⁿ ピーク群と、半値幅 5 p p m の Tⁿ ピーク群とが検出され、Dⁿ ピーク群は検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は 20 % である。

【 0 2 1 0 】

実施例 1 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

【 0 2 1 1 】

(実施例 2 : L E D 装置 1 - 2 の作製)

次に、実施例 2 として、サンプルである L E D 装置 1 - 2 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、メチルトリメトキシシランの添加量を 29 . 5 g、テトラメトキシシランの添加量を 32 . 8 g とし、3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比を 4 : 6 とした。なお、その他の条件については、L E D 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、L E D 装置 1 - 2 を得た。

40

【 0 2 1 2 】

なお、この L E D 装置 1 - 2 の封止層を対象として固体 S i - N M R スペクトルを行ったところ、半値幅が 9 p p m の Qⁿ ピーク群と、半値幅 9 p p m の Tⁿ ピーク群とが検出され、Dⁿ ピーク群は検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は

50

20%である。

【0213】

実施例2における評価結果は、図3Aに示すように、密着性が「 Δ 」、クラック耐性が「 Δ 」、硫化耐性が「 Δ 」、湿熱耐性が「 Δ 」である。

【0214】

(実施例3：LED装置1-3の作製)

次に、実施例3として、サンプルであるLED装置1-3の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、メチルトリメトキシシランの添加量を35.4g、テトラメトキシシランの添加量を26.2gとし、3官能モノメチルシラン化合物：4官能シラン化合物の重合モル比を6：4とした。なお、その他の条件については、LED装置1-1と同様である。このようにして、LED装置1-3を得た。

10

【0215】

なお、このLED装置1-3の封止層を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が12ppmの Q^n ピーク群と、半値幅12ppmの T^n ピーク群とが検出され、 D^n ピーク群は検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%である。

【0216】

実施例3における評価結果は、図3Aに示すように、密着性が「 Δ 」、クラック耐性が「 Δ 」、硫化耐性が「 Δ 」、湿熱耐性が「 Δ 」である。

20

【0217】

(実施例4：LED装置1-4の作製)

次に、実施例4として、サンプルであるLED装置1-4の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシランの添加量を13.0g、メチルトリメトキシシランの添加量を29.4g、テトラメトキシシランの添加量を16.4gとし、2官能ジノメチルシラン化合物：3官能モノメチルシラン化合物：4官能シラン化合物の重合モル比を25：50：25とした。なお、その他の条件については、LED装置1-1と同様である。このようにして、LED装置1-4を得た。

【0218】

30

なお、このLED装置1-4の封止層を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が5ppmの Q^n ピーク群と、半値幅5ppmの T^n ピーク群と、半値幅5ppmの D^n ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%である。

【0219】

実施例4における評価結果は、図3Aに示すように、密着性が「 Δ 」、クラック耐性が「 Δ 」、硫化耐性が「 Δ 」、湿熱耐性が「 Δ 」である。

【0220】

(実施例5：LED装置1-5の作製)

次に、実施例5として、サンプルであるLED装置1-5の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシランの添加量を6.0g、メチルトリメトキシシランの添加量を23.4g、テトラメトキシシランの添加量を29.5gとし、2官能ジノメチルシラン化合物：3官能モノメチルシラン化合物：4官能シラン化合物の重合モル比を15：40：45とし、固形分濃度10%の発光装置用封止剤を得た。なお、その他の条件については、LED装置1-1と同様である。このようにして、LED装置1-5を得た。

40

【0221】

なお、このLED装置1-5の封止層を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が9ppmの Q^n ピーク群と、半値幅9ppmの T^n ピーク群と、半値幅9ppmの D^n ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率

50

は 20% である。

【0222】

実施例 5 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」である。

【0223】

(実施例 6 : LED 装置 1 - 6 の作製)

次に、実施例 6 として、サンプルである LED 装置 1 - 6 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシランの添加量を 5.2 g、メチルトリメトキシシランの添加量を 17.6 g、テトラメトキシシランの添加量を 39.4 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物 : 3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比を 10 : 30 : 60 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 6 を得た。

10

【0224】

なお、この LED 装置 1 - 6 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 12 ppm の Qⁿ ピーク群と、半値幅 12 ppm の Tⁿ ピーク群と、半値幅 12 ppm の Dⁿ ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は 20% である。

【0225】

実施例 6 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」である。

20

【0226】

(実施例 7 : LED 装置 1 - 7 の作製)

次に、実施例 7 として、サンプルである LED 装置 1 - 7 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシランの添加量を 13.0 g、メチルトリメトキシシランの添加量を 29.3 g、テトラメトキシシランの添加量を 16.4 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物 : 3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比を 25 : 50 : 25 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 7 を得た。

30

【0227】

なお、この LED 装置 1 - 7 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 9 ppm の Qⁿ ピーク群と、半値幅 9 ppm の Tⁿ ピーク群と、半値幅 9 ppm の Dⁿ ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は 11% である。

【0228】

実施例 7 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」である。

【0229】

(実施例 8 : LED 装置 1 - 8 の作製)

次に、実施例 8 として、サンプルである LED 装置 1 - 8 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシランの添加量を 5.2 g、メチルトリメトキシシランの添加量を 17.6 g、テトラメトキシシランの添加量を 39.4 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物 : 3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比を 10 : 30 : 60 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 8 を得た。

40

【0230】

なお、この LED 装置 1 - 8 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 12 ppm の Qⁿ ピーク群と、半値幅 12 ppm の Tⁿ ピーク群と、

50

半値幅 12 ppm の Dⁿ ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は 30% である。

【0231】

実施例 8 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

【0232】

(比較例 1 : LED 装置 1 - 9 の作製)

次に、比較例 1 として、サンプルである LED 装置 1 - 9 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、テトラメトキシシラン 65.6 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物 : 3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比を 0 : 0 : 100 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 9 を得た。

10

【0233】

なお、この LED 装置 1 - 9 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 15 ppm の Qⁿ ピーク群が検出され、Tⁿ ピーク群及び Dⁿ ピーク群は検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は 35% である。

【0234】

比較例 1 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「x」、硫化耐性が「x」、湿熱耐性が「x」である。

20

【0235】

(比較例 2 : LED 装置 1 - 10 の作製)

次に、比較例 2 として、サンプルである LED 装置 1 - 10 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、メチルトリメトキシシラン 58.7 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物 : 3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比を 0 : 100 : 0 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 10 を得た。

【0236】

なお、この LED 装置 1 - 10 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 8 ppm の Tⁿ ピーク群が検出され、Qⁿ ピーク群及び Dⁿ ピーク群は検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は 20% である。

30

【0237】

比較例 2 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「x」、湿熱耐性が「x」である。

【0238】

(比較例 3 : LED 装置 1 - 11 の作製)

次に、比較例 3 として、サンプルである LED 装置 1 - 11 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシラン 51.8 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物 : 3 官能モノメチルシラン化合物 : 4 官能シラン化合物の重合モル比を 100 : 0 : 0 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 11 を得た。

40

【0239】

なお、この LED 装置 1 - 11 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 2 ppm の Dⁿ ピーク群が検出され、Qⁿ ピーク群及び Tⁿ ピーク群は検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は 8% である。

【0240】

比較例 3 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「x」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「x」、湿熱耐性が「x」である。

50

【0241】

(比較例4：LED装置1-12の作製)

次に、比較例4として、サンプルであるLED装置1-12の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシラン20.8g、メチルトリメトキシシランの添加量を35.3gとし、2官能ジノメチルシラン化合物：3官能モノメチルシラン化合物：4官能シラン化合物の重合モル比を40：60：0とした。なお、その他の条件については、LED装置1-1と同様である。このようにして、LED装置1-12を得た。

【0242】

なお、このLED装置1-12の封止層を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が8ppmのTⁿピーク群と、半値幅が8ppmのDⁿピーク群とが検出され、Qⁿピークは検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は8%である。

10

【0243】

比較例4における評価結果は、図3Aに示すように、密着性が「x」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「x」、湿熱耐性が「x」である。

【0244】

(比較例5：LED装置1-13の作製)

次に、比較例5として、サンプルであるLED装置1-13の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシラン26.0g、テトラメトキシシランの添加量を32.9gとし、2官能ジノメチルシラン化合物：3官能モノメチルシラン化合物：4官能シラン化合物の重合モル比を50：0：50とした。なお、その他の条件については、LED装置1-1と同様である。このようにして、LED装置1-13を得た。

20

【0245】

なお、このLED装置1-13の封止層を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が8ppmのQⁿピーク群と、半値幅が8ppmのDⁿピーク群とが検出され、Tⁿピークは検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%である。

【0246】

比較例5における評価結果は、図3Aに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「x」、湿熱耐性が「x」である。

30

【0247】

(比較例6：LED装置1-14の作製)

次に、比較例6として、サンプルであるLED装置1-14の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、メチルトリメトキシシランの添加量を44.1g、テトラメトキシシランの添加量を5.5gとし、2官能ジノメチルシラン化合物：3官能モノメチルシラン化合物：4官能シラン化合物の重合モル比を0：90：10とした。なお、その他の条件については、LED装置1-1と同様である。このようにして、LED装置1-14を得た。

40

【0248】

なお、このLED装置1-14の封止層を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が2ppmのQⁿピーク群と、半値幅が2ppmのTⁿピーク群とが検出され、Dⁿピークは検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%である。

【0249】

比較例6における評価結果は、図3Aに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「x」、湿熱耐性が「x」である。

【0250】

(比較例7：LED装置1-15の作製)

50

次に、比較例 7 として、サンプルである LED 装置 1 - 15 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、メチルトリメトキシシランの添加量を 4.9 g、テトラメトキシシランの添加量を 49.3 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物：3 官能モノメチルシラン化合物：4 官能シラン化合物の重合モル比を 0：10：90 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 15 を得た。

【0251】

なお、この LED 装置 1 - 15 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 15 ppm の Qⁿ ピーク群と、半値幅が 15 ppm の Tⁿ ピーク群とが検出され、Dⁿ ピークは検出されなかった。また、この封止層におけるシラノール含有率は 20% である。

10

【0252】

比較例 7 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

【0253】

(比較例 8：LED 装置 1 - 16 の作製)

次に、比較例 8 として、サンプルである LED 装置 1 - 16 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシラン 30.3 g、メチルトリメトキシシランの添加量を 9.8 g、テトラメトキシシランの添加量を 5.5 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物：3 官能モノメチルシラン化合物：4 官能シラン化合物の重合モル比を 70：20：10 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 16 を得た。

20

【0254】

なお、この LED 装置 1 - 16 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 2 ppm の Qⁿ ピーク群と、半値幅が 2 ppm の Tⁿ ピーク群と、半値幅が 2 ppm の Dⁿ ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は 8% である。

【0255】

比較例 8 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

30

【0256】

(比較例 9：LED 装置 1 - 17 の作製)

次に、比較例 9 として、サンプルである LED 装置 1 - 17 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。この比較例では、発光装置用封止剤を調製する際のシラン化合物を、ジメトキシジメチルシラン 4.3 g、メチルトリメトキシシランの添加量を 14.7 g、テトラメトキシシランの添加量を 32.9 g とし、2 官能ジノメチルシラン化合物：3 官能モノメチルシラン化合物：4 官能シラン化合物の重合モル比を 10：30：60 とした。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 1 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 17 を得た。

40

【0257】

なお、この LED 装置 1 - 17 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 15 ppm の Qⁿ ピーク群と、半値幅が 15 ppm の Tⁿ ピーク群と、半値幅が 15 ppm の Dⁿ ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は 8% である。

【0258】

比較例 9 における評価結果は、図 3 A に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

【0259】

以上の評価結果が示すように、以下の条件を満たす場合（即ち、実施例 1 ~ 8）に、密

50

着性とクラック耐性が両立し、かつ、高い硫化耐性と湿熱耐性を得ることが可能となる。

・固体 Si - NMR スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 120 ppm 以上 - 90 ppm 以下の領域に存在し（即ち、Qⁿ ピーク群）、半値幅が 5 ppm 以上 12 ppm 以下であるピークを有する。かつ

・固体 Si - NMR スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 80 ppm 以上 - 40 ppm 以下の領域に存在し（即ち、Tⁿ ピーク群）、半値幅が 5 ppm 以上 12 ppm 以下であるピークを有する。かつ

・シラノール含有率が 11 重量% 以上 30 重量% 以下である。

【0260】

これは、固体 Si - NMR スペクトルにおいて、ピーク半値幅 5 ppm 以上 12 ppm 以下、かつシラノール含有率が 11% 以上 30% 以下となる際に、ヒートショックに耐える密着性につながる結合手を多く持つ Qⁿ 化合物と、応力を緩和してクラックを抑制する Tⁿ 化合物それぞれの、全体に対する比率が最適となったためであると考えられる。また、この場合には、膜割れを起こさず、架橋度も十分に高い緻密な膜となっているため、硫化ガスや水蒸気の透過を抑制し、メタル部 2 の腐食劣化も抑制されたものと考えられる。

10

【0261】

一方で、ピーク半値幅が 15 ppm と値が大きい比較例 1、7、及び 9 では、膜の架橋度が高すぎてしまい、硬いがもろい膜となってしまったため、クラック耐性が低下してしまうことがわかる。また、クラックの発生に伴い、封止層のガスバリア性が低下し、硫化耐性および湿熱耐性が低下したのと考えられる。

20

【0262】

また、ピーク半値幅が 2 ppm と値が小さく、シラノール含有率が 10% 未満である比較例 3、6、及び 8 では、架橋度が低くクラック耐性はある。しかしながら、封止層 6 とパッケージ 1、メタル部 2、LED チップ 3、及びガラス基板 5 との化学的な結合が不足してしまっているため、密着性が不十分となってしまったと考えられる。さらに、架橋度が低く、疎な膜となってしまったため、封止層のガスバリア性が低く、硫化耐性および湿熱耐性も低いものになったと考えられる。

【0263】

次に、実施例 5 に示した LED 装置 1 - 5 をベースとして、発光装置用封止剤に無機酸化物粒子を添加することで LED 装置 1 - 18 ~ LED 装置 1 - 20 を作製し、これらを実施例 9 ~ 10 として、「密着性」、「クラック耐性」、「硫化耐性」、「湿熱耐性」、及び「光取り出し性」の評価を行った。これらの評価結果については、図 3 B にまとめる。図 3 B は、実施例 5、及び実施例 9 ~ 10 の各条件と評価結果をまとめた表である。なお、実施例 5 の評価結果は、図 3 B に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」、光取り出し性が「」である。

30

【0264】

（実施例 9：LED 装置 1 - 18 の作製）

実施例 9 として、サンプルである LED 装置 1 - 18 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LED 装置 1 - 5 作製で用いた発光装置用封止剤に、さらに ZrO₂ 微粒子が分散したスラリー（TECNADIS-ZR-220、TECNAN 社製）を ZrO₂ 微粒子が固形分全体の 15% となるように添加した。なお、その他の条件については、LED 装置 1 - 5 と同様である。このようにして、LED 装置 1 - 18 を得た。

40

【0265】

実施例 9 における評価結果は、図 3 B に示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」、光取り出し性が「」である。

【0266】

（実施例 10：LED 装置 1 - 19 の作製）

次に、実施例 10 として、サンプルである LED 装置 1 - 19 の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LE

50

D装置1-5作製で用いた発光装置用封止剤に、さらにTiO₂微粒子が分散したスラリー(TECNADIS-TI-220、TECNAN社製)をTiO₂微粒子が固形分全体の15重量%となるように添加した。なお、その他の条件については、LED装置1-5と同様である。このようにして、LED装置1-19を得た。

【0267】

実施例10における評価結果は、図3Bに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」、光取り出し性が「」である。

【0268】

(実施例11:LED装置1-20の作製)

次に、実施例11として、サンプルであるLED装置1-20の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LED装置1-5作製で用いた発光装置用封止剤に、さらにAl₂O₃微粒子が分散したスラリー(TECNADIS-AL-220、TECNAN社製)をAl₂O₃微粒子が固形分全体の15%となるように添加した。なお、その他の条件については、LED装置1-5と同様である。このようにして、LED装置1-20を得た。

10

【0269】

実施例11における評価結果は、図3Bに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」、光取り出し性が「」である。

【0270】

なお、実施例9~11において、LED装置1-18~LED装置1-20の封止層(波長変換型封止層)を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が9ppmのQⁿピーク群と、半値幅9ppmのTⁿピーク群と、半値幅9ppmのDⁿピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%であった。

20

【0271】

以上の評価結果が示すように、発光素子用封止剤に無機微粒子を含む実施例9~11では、発光素子用封止剤に無機微粒子(ZrO₂、TiO₂、または、Al₂O₃)を含まない実施例5と比較して、膜強度が向上し、クラック耐性が向上した。さらに、無機微粒子としてZrO₂を使用した実施例9では、光取り出し性も向上した。これは、LEDの発光素子部が屈折率1.7以上の高屈折率材料であるが、封止層6に高屈折率かつ可視光領域の吸収が少ないZrO₂粒子が添加されたことで、発光素子部と封止層6との界面の反射による光取り出しの損失が低減されたためであると考えられる。

30

【0272】

次に、実施例5に示したLED装置1-5をベースとして、発光装置用封止剤の硬化温度(即ち、焼成時の温度)を変更してLED装置1-21及びLED装置1-22を作製し、これらを実施例12及び13として、「密着性」、「クラック耐性」、「硫化耐性」、「湿熱耐性」、「耐光性」の評価を行った。これらの評価結果については、図3Cにまとめる。図3Cは、実施例5、実施例12、及び13の各条件と評価結果をまとめた表である。なお、実施例5では、発光装置用封止剤(バインダ型封止剤)を、蛍光体粒子上にスプレー塗布した後に、150℃で1時間焼成を行っている。実施例5の評価結果は、図3Cに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」、耐光性評価が「」である。

40

【0273】

(実施例12:LED装置1-21の作製)

実施例12として、サンプルであるLED装置1-21の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤(バインダ型封止剤)を、蛍光体粒子上にスプレー塗布した後に、80℃で1時間焼成を行っている。なお、その他の条件については、LED装置1-5と同様である。このようにして、LED装置1-21を得た。

【0274】

実施例12における評価結果は、図3Cに示すように、密着性が「」、クラック耐性

50

が「 」、硫化耐性が「 」、湿熱耐性が「 」、耐光性評価が「 」である。

【0275】

(実施例13：LED装置1-22の作製)

次に、実施例13として、サンプルであるLED装置1-22の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では発光装置用封止剤(バインダ型封止剤)を、蛍光体粒子上にスプレー塗布した後に、100 で1時間焼成を行っている。なお、その他の条件については、LED装置1-5と同様である。このようにして、LED装置1-22を得た。

【0276】

実施例13における評価結果は、図3Cに示すように、密着性が「 」、クラック耐性が「 」、硫化耐性が「 」、湿熱耐性が「 」、耐光性評価が「 」である。

10

【0277】

なお、実施例12~13において、LED装置1-21~LED装置1-22の封止層(波長変換型封止層)を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が9ppmのQⁿピーク群と、半値幅9ppmのTⁿピーク群と、半値幅9ppmのDⁿピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%であった。

【0278】

以上の評価結果が示すように、発光素子用封止剤の硬化温度が100 以上である実施例5及び13では、耐光性評価結果が良好であった。これに対し、硬化温度が100 未

20

【0279】

次に、実施例5に示したLED装置1-5をベースとして、蛍光体分散液を調整する際に、添加する合成雲母の量を調整することで封止層の膜厚を調整してLED装置1-23及びLED装置1-24を作製し、これらを実施例14及び15として、「密着性」、「クラック耐性」、「硫化耐性」、「湿熱耐性」、及び「色度ばらつき」の評価を行った。これらの評価結果については、図3Dにまとめる。図3Dは、実施例5、及び実施例14

30

【0280】

(実施例14：LED装置1-23の作製)

実施例14として、サンプルであるLED装置1-23の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、蛍光体分散液を調整する際に、MK-100(合成雲母、コープケミカル社製)の添加量を0.02gとした。なお、その他の条件については、LED装置1-5と同様である。このようにして、LED装置1-23を得た。この条件で封止層を形成した場合、その膜厚は100μmとなる。

40

【0281】

実施例14における評価結果は、図3Dに示すように、密着性が「 」、クラック耐性が「 」、硫化耐性が「 」、湿熱耐性が「 」、色度ばらつきが「 」である。

【0282】

(実施例15：LED装置1-24の作製)

次に、実施例15として、サンプルであるLED装置1-24の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、蛍光体分散液を調整する際に、MK-100(合成雲母、コープケミカル社製)の添加量を0.45gとした。なお、その他の条件については、LED装置1-5と同様である。このようにして、LED装置1-24を得た。この条件で封止層を形成した場合、その膜厚は450μmとなる。

50

【0283】

実施例15における評価結果は、図3Dに示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」、色度ばらつきが「 \square 」である。

【0284】

なお、実施例14~15において、LED装置1-23~LED装置1-24の封止層（波長変換型封止層）を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が9ppmの Q^n ピーク群と、半値幅9ppmの T^n ピーク群と、半値幅9ppmの D^n ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%であった。

【0285】

以上の評価結果が示すように、上述した発光装置用封止材（例えば、実施例5）を用いて図2Aに示すような構成で発光装置を製造する際に、封止層の膜厚を10 μ m、100 μ m、450 μ mと変化させた場合において、それぞれ良好な密着性、クラック耐性、硫化耐性、湿熱耐性、色度ばらつきが得られることが確認された。

【0286】

次に、図2Bに示した第2の発光装置の構成を有するサンプルとしてLED装置2-1~2-24と、図2Cに示した第3の発光装置の構成を有するサンプルとしてLED装置3-1~3-22、及び3-23~3-31とを作製し、それぞれについて評価を行った。以降では、各サンプルの製造方法、評価方法、及びその評価結果について示す。まず、LED装置2-1~2-24の製造方法についてまとめる。

【0287】

図2Bに示すように、凹部を有するパッケージ1（LED基板）を備えた発光素子（LEDチップ）を準備した。具体的には、円形パッケージ（開口径3mm、底面直径2mm、壁面角度60°）の収容部の中央に、1つの青色LEDチップ（直方体状；200 μ m \times 300 μ m \times 100 μ m）をフリップチップ実装した、LEDチップ実装パッケージを用意した。当該LEDチップ実装パッケージ上に、前述のLED装置1-1~1-24とそれぞれ同様の蛍光体分散液及び発光素子用封止剤を使用し、ガラス基板が無いこと以外は同条件で、LEDチップ上に直接封止層を形成し、LED装置2-1~2-24を得た。

【0288】

次に、LED装置3-1~3-22の製造方法についてまとめる。LED装置2-1~2-22と同様に、図2Cに示す構成の、凹部を有するパッケージ（LED基板）を有する発光素子（LEDチップ）を準備した。具体的には、円形パッケージ（開口径3mm、底面直径2mm、壁面角度60°）の収容部の中央に、1つの青色LEDチップ（直方体状；200 μ m \times 300 μ m \times 100 μ m）をフリップチップ実装した、LEDチップ実装パッケージを用意した。

【0289】

LEDチップ実装パッケージ上に、蛍光体分散液を塗布しなかった以外は、前述のLED装置1-1~1-22とそれぞれ同様の発光素子用封止剤を使用し、厚み1.5 μ mの封止層7をLEDチップ上に直接形成した。

【0290】

その後、封止層7上に、前述の方法により調製した蛍光体を10質量%分散させたシリコーン樹脂（OE6630、東レダウ社製）をディスペンサーにより滴下し、150、1時間焼成することで蛍光体含有樹脂層8を形成し、LED装置3-1~3-22の蛍光体含有樹脂層8の厚みは、2.5mmとした。

【0291】

LED装置2-1~2-24についても、LED装置1-1~1-24と同様に評価を行った。その結果、いずれもLED装置1-1~1-24と同様の結果が得られた。

【0292】

また、LED装置3-1~3-22について、LED装置1-1~1-22と同様に評

10

20

30

40

50

価を行った。その結果、いずれもLED装置1-1~1-22と同様の結果が得られた。

【0293】

また、LED装置3-18をベースとして、封止層7の膜厚を調整してLED装置3-25~3-28を作製し、これらを実施例16~19として、「密着性」、「クラック耐性」、「硫化耐性」及び「湿熱耐性」の評価を行った。これらの評価結果については、図3Eにまとめる。図3Eは、実施例16~19の各条件と評価結果をまとめた表である。なお、膜厚の調整方法については、発光素子用封止剤の塗布量を調整することにより行う。

【0294】

(実施例16：LED装置3-23の作製)

実施例16として、サンプルであるLED装置3-23の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、膜厚が0.7 μ mとなるように封止層7を形成している。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0295】

実施例16における評価結果は、図3Eに示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」である。

【0296】

(実施例17：LED装置3-24の作製)

次に、実施例17として、サンプルであるLED装置3-24の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、膜厚が1.5 μ mとなるように封止層7を形成している。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0297】

実施例17における評価結果は、図3Eに示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」である。

【0298】

(実施例18：LED装置3-25の作製)

次に、実施例18として、サンプルであるLED装置3-25の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、膜厚が5 μ mとなるように封止層7を形成している。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0299】

実施例18における評価結果は、図3Eに示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」である。

【0300】

(実施例19：LED装置3-26の作製)

次に、実施例19として、サンプルであるLED装置3-26の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、膜厚が15 μ mとなるように封止層7を形成している。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0301】

実施例19における評価結果は、図3Eに示すように、密着性が「 \square 」、クラック耐性が「 \square 」、硫化耐性が「 \square 」、湿熱耐性が「 \square 」である。

【0302】

なお、実施例16~19において、LED装置3-23~LED装置3-26の封止層を対象として固体Si-NMRスペクトルを行ったところ、半値幅が9ppmのQⁿピーク群と、半値幅9ppmのTⁿピーク群と、半値幅9ppmのDⁿピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は20%であった。

【0303】

以上の評価結果が示すように、上述した発光装置用封止材(例えば、LED装置3-28に用いた封止材)を用いて図2Cに示すような構成で発光装置を製造する際に、封止層の膜厚が0.7 μ m以上15 μ m以下の範囲において、良好な密着性、クラック耐性、硫化耐性、湿熱耐性が得られることが確認された。

10

20

30

40

50

【0304】

(実施例20：LED装置3-27の作製)

次に、実施例20として、サンプルであるLED装置3-27の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LED装置3-18作製で用いた発光装置用封止剤に、さらにジベンゾ-18-クラウン6-エーテルが固形分全体の2重量%となるように添加した。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0305】

実施例20における評価結果は、図3Fに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

10

【0306】

(実施例21：LED装置3-28の作製)

次に、実施例21として、サンプルであるLED装置3-28の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LED装置3-18作製で用いた発光装置用封止剤に、さらに3-アミノプロピルトリメトキシシランが固形分全体の1重量%となるように添加した。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0307】

実施例21における評価結果は、図3Fに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

20

【0308】

(実施例22：LED装置3-29の作製)

次に、実施例22として、サンプルであるLED装置3-29の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LED装置3-18作製で用いた発光装置用封止剤に、さらに3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランが固形分全体の1重量%となるように添加した。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0309】

実施例22における評価結果は、図3Fに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

30

【0310】

(実施例23：LED装置3-30の作製)

次に、実施例23として、サンプルであるLED装置3-30の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LED装置3-18作製で用いた発光装置用封止剤に、さらにジベンゾ-18-クラウン6-エーテルが固形分全体の1重量%、3-アミノプロピルトリメトキシシランが固形分全体の0.5重量%となるように添加した。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0311】

実施例23における評価結果は、図3Fに示すように、密着性が「」、クラック耐性が「」、硫化耐性が「」、湿熱耐性が「」である。

40

【0312】

(実施例24：LED装置3-31の作製)

次に、実施例24として、サンプルであるLED装置3-31の具体的な作製条件と、その評価結果について説明する。本実施例では、発光装置用封止剤を調製する際に、LED装置3-18作製で用いた発光装置用封止剤に、さらにジベンゾ-18-クラウン6-エーテルが固形分全体の1重量%、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランが固形分全体の0.5重量%となるように添加した。なお、その他の条件については、LED装置3-18と同様である。

【0313】

50

実施例 24 における評価結果は、図 3 F に示すように、密着性が「 Δ 」、クラック耐性が「 Δ 」、硫化耐性が「 Δ 」、湿熱耐性が「 Δ 」である。

【0314】

実施例 20 から実施例 24 で用いた発光装置用封止剤を用いて作製した図 2 A で示される本発明に係る第 1 の形態である LED 装置 1 - 27 ~ 1 - 31、また図 2 B で示される本発明に係る第 2 の形態である LED 装置 2 - 27 ~ 2 - 31 についても、LED 装置 3 - 27 ~ 3 - 31 と同様に評価を行った。その結果、いずれも LED 装置 3 - 27 ~ 3 - 31 と同様の結果が得られた。

【0315】

なお、実施例 20 ~ 24 において、LED 装置 3 - 27 ~ LED 装置 3 - 31 の封止層を対象として固体 Si - NMR スペクトルを行ったところ、半値幅が 9 ppm の Q^n ピーク群と、半値幅 9 ppm の T^n ピーク群と、半値幅 9 ppm の D^n ピーク群とが検出された。また、この封止層におけるシラノール含有率は 20 % であった。

10

【0316】

以上の評価結果が示すように、上述した環状エーテル化合物およびシランカップリング剤の一方またはその両方を含む発光装置用封止剤（例えば、LED 装置 3 - 27 ~ 3 - 31 に用いた封止材）を用いて封止層を形成することで、さらに良好な湿熱耐性を得ることが可能となる。

【0317】

以上のように、この発明に係る発光装置用封止材は、以下に示す条件を満たす。

20

- ・固体 Si - NMR スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 120 ppm 以上 - 90 ppm 以下の領域に存在し（即ち、 Q^n ピーク群）、半値幅が 5 ppm 以上 12 ppm 以下であるピークを有する。かつ
- ・固体 Si - NMR スペクトルにおいて、ピークトップの位置がケミカルシフト - 80 ppm 以上 - 40 ppm 以下の領域に存在し（即ち、 T^n ピーク群）、半値幅が 5 ppm 以上 12 ppm 以下であるピークを有する。かつ
- ・シラノール含有率が 11 重量% 以上 30 重量% 以下である。

これにより、この発光装置用封止材は、密着性とクラック耐性が両立し、かつ、高い硫化耐性と湿熱耐性を得ることが可能となる。

30

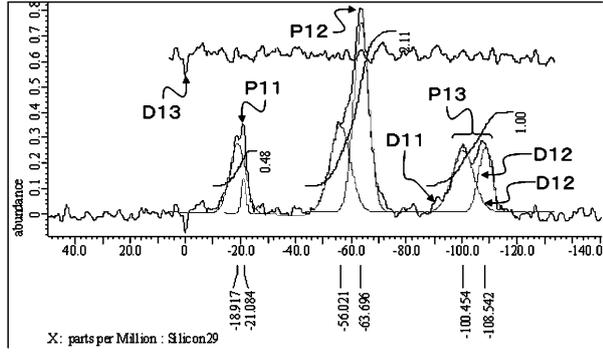
【符号の説明】

【0318】

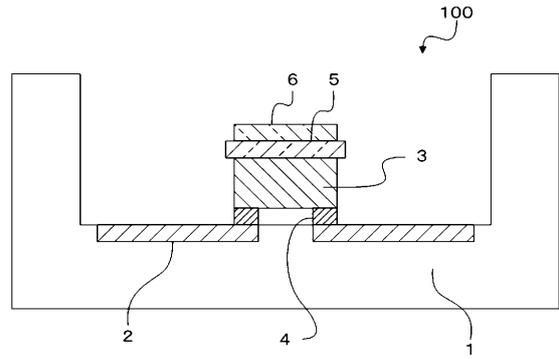
- 1 LED 基板
- 2 メタル部
- 3 LED チップ
- 4 突起電極
- 5 ガラス基板
- 6 波長変換型封止層
- 7 封止層
- 8 蛍光体含有樹脂層
- 100 LED 装置

40

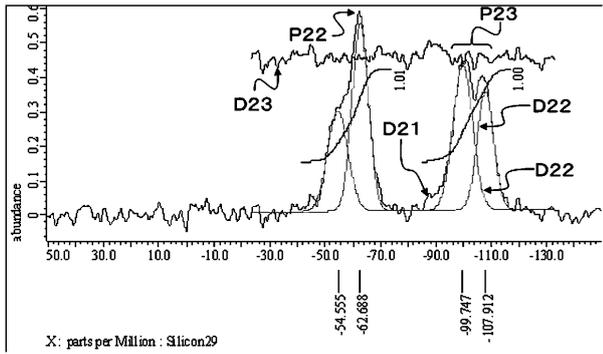
【図 1 A】



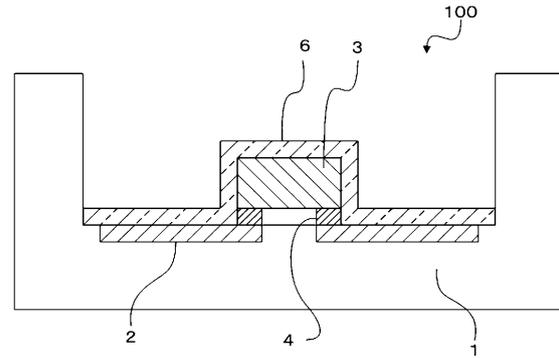
【図 2 A】



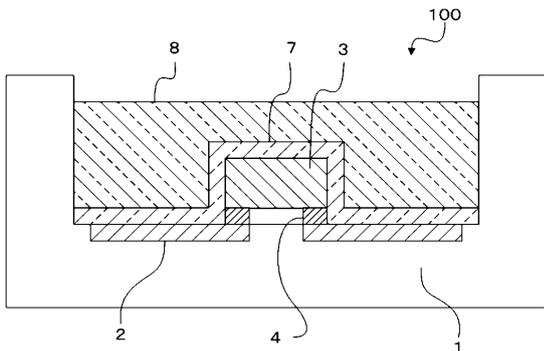
【図 1 B】



【図 2 B】



【図 2 C】



【図 3 A】

	ピークトップ位置と有無(カッコ内は半幅)				シリコン含有率 [%]	評価			
	0'ピーク群 -120~-90ppm	1'ピーク群 -80~-45ppm	0''ピーク群 -40~0ppm	0'''ピーク群 -40~0ppm		密着性	クラック耐性	酸化耐性	湿熱耐性
実例1	有り (5ppm)	有り (5ppm)	無し	-	20	○	○	○	○
実例2	有り (9ppm)	有り (9ppm)	無し	-	20	○	○	○	○
実例3	有り (12ppm)	有り (12ppm)	無し	-	20	○	○	○	○
実例4	有り (5ppm)	有り (5ppm)	有り (5ppm)	有り (5ppm)	20	○	○	○	○
実例5	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	20	○	○	○	○
実例6	有り (12ppm)	有り (12ppm)	有り (12ppm)	有り (12ppm)	20	○	○	○	○
実例7	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	11	○	○	○	○
実例8	有り (12ppm)	有り (12ppm)	有り (12ppm)	有り (12ppm)	30	○	○	○	○
比較例1	有り (15ppm)	無し	無し	-	35	○	×	×	×
比較例2	無し	有り (9ppm)	無し	-	20	△	×	×	×
比較例3	-	無し	有り (2ppm)	有り (2ppm)	8	×	×	×	×
比較例4	無し (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	20	△	×	×	×
比較例5	有り (9ppm)	無し	有り (2ppm)	有り (2ppm)	20	△	×	×	×
比較例6	有り (2ppm)	有り (15ppm)	有り (15ppm)	無し	20	○	×	×	×
比較例7	有り (15ppm)	有り (15ppm)	有り (15ppm)	無し	20	△	×	×	×
比較例8	有り (2ppm)	有り (2ppm)	有り (2ppm)	有り (2ppm)	8	×	×	×	×
比較例9	有り (15ppm)	有り (15ppm)	有り (15ppm)	有り (15ppm)	20	△	×	×	×

【 図 3 B 】

実施例	膜厚 [μm]	ピークトップ位置と有無 (カッコ内半価幅)					シラ/含有率 (%)	評価						
		Q ⁺ ピーク群 -120~-90ppm	T ⁺ ピーク群 -80~-45ppm	D ⁺ ピーク群 -40~0ppm	クラック耐性	密着性		クラック耐性	酸化耐性	湿熱耐性	光取り出し性			
実施例5	10	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	100	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	450	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	450	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○

【 図 3 D 】

実施例	膜厚 [μm]	ピークトップ位置と有無 (カッコ内半価幅)					シラ/含有率 (%)	評価						
		Q ⁺ ピーク群 -120~-90ppm	T ⁺ ピーク群 -80~-45ppm	D ⁺ ピーク群 -40~0ppm	クラック耐性	密着性		クラック耐性	酸化耐性	湿熱耐性	色変化			
実施例5	10	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例14	100	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例15	450	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○

【 図 3 C 】

実施例	膜厚 [μm]	ピークトップ位置と有無 (カッコ内半価幅)					シラ/含有率 (%)	評価						
		Q ⁺ ピーク群 -120~-90ppm	T ⁺ ピーク群 -80~-45ppm	D ⁺ ピーク群 -40~0ppm	クラック耐性	密着性		クラック耐性	酸化耐性	湿熱耐性	耐光性			
実施例12	0.7	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例13	1.5	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例15	15	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○

【 図 3 E 】

実施例	膜厚 [μm]	ピークトップ位置と有無 (カッコ内半価幅)					シラ/含有率 (%)	評価						
		Q ⁺ ピーク群 -120~-90ppm	T ⁺ ピーク群 -80~-45ppm	D ⁺ ピーク群 -40~0ppm	クラック耐性	密着性		クラック耐性	酸化耐性	湿熱耐性				
実施例16	0.7	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例17	1.5	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例18	5	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○
実施例19	15	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	有り (9 ppm)	20	○	○	○	○	○	○	○

【 図 3 F 】

実施例	環状エーテル化合物	シランカップリング剤	ヒートアップ温度と湿度 (カゴ内半電熱)				シラン含有率 [%]	評価			
			0ヒューズ -100~-60ppm	1ヒューズ -80~-40ppm	2ヒューズ -40~0ppm	3ヒューズ 0~20ppm		密着性	クラック発生	酸化耐性	湿熱耐性
実施例10	無し	無し	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	20	○	○	○	○	○
実施例11	ジシロキサン系	アミノシランカップリング剤	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	20	○	○	○	○	○
実施例12	無し	メチルシランカップリング剤	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	20	◎	○	○	◎	◎
実施例13	ジシロキサン系	アミノシランカップリング剤	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	20	○	○	○	○	○
実施例14	ジシロキサン系	メチルシランカップリング剤	有り (9ppm)	有り (9ppm)	有り (9ppm)	20	◎	○	○	◎	◎

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/065151
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08G77/16(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L33/00-33/64, C08G77/00-77/62, C08L83/00-83/16 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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-112975 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0063], [0093], [0100], [0101], [0120], [0156]) & US 2009/0008673 A1 & US 2011/0121321 A1 & EP 1854831 A1 & WO 2006/090804 A1 & KR 10-2007-0095448 A & CN 101128516 A & KR 10-2009-0028840 A & KR 10-0922488 B1 & KR 10-1131410 B1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 14 June, 2013 (14.06.13)		Date of mailing of the international search report 02 July, 2013 (02.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/065151

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 2011-026570 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 10 February 2011 (10.02.2011), entire text; all drawings (particularly, paragraph [0020]; fig. 1) & US 2012/0100298 A1 & EP 2447303 A1 & WO 2010/150861 A1 & TW 201120103 A & CN 102459423 A & KR 10-2012-0022878 A	1-10
Y	JP 2006-229221 A (Kawasaki Microelectronics, Inc.), 31 August 2006 (31.08.2006), entire text; all drawings (particularly, fig. 1) & US 5840821 A & US 5998522 A & EP 701121 A1 & WO 1995/024639 A1 & CN 1125481 A	1-10
Y	JP 2003-292626 A (JSR Corp.), 15 October 2003 (15.10.2003), entire text; all drawings (particularly, fig. 1, 2) (Family: none)	1-10
Y	JP 09-071654 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 March 1997 (18.03.1997), entire text; all drawings (particularly, paragraphs [0014], [0042]) & US 5844060 A & EP 752441 A2 & DE 69608173 T2 & TW 430681 B	1-10
Y	JP 2011-159912 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 August 2011 (18.08.2011), entire text (particularly, claim 1) (Family: none)	4
Y	JP 2005-309215 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), entire text (particularly, paragraphs [0001], [0008]) (Family: none)	4

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 5 1 5 1									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G77/16(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L33/00-33/64, C08G77/00-77/62, C08L83/00-83/16											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y	JP 2007-112975 A (三菱化学株式会社) 2007.05.10, 全文、全図 (特に、[0063], [0093], [0100], [0101], [0120], [0156]) & US 2009/0008673 A1 & US 2011/0121321 A1 & EP 1854831 A1 & WO 2006/090804 A1 & KR 10-2007-0095448 A & CN 101128516 A & KR 10-2009-0028840 A & KR 10-0922488 B1 & KR 10-1131410 B1	1-10									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。									
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献									
国際調査を完了した日 14.06.2013		国際調査報告の発送日 02.07.2013									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/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) 佐藤 秀樹	2K 3154								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3255								

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 5 1 5 1
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-026570 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011.02.10, 全文、全図 (特に、[0020]、図1) & US 2012/0100298 A1 & EP 2447303 A1 & WO 2010/150861 A1 & TW 201120103 A & CN 102459423 A & KR 10-2012-0022878 A	1-10
Y	JP 2006-229221 A (川崎マイクロエレクトロニクス株式会社) 2006.08.31, 全文、全図 (特に、図1) & US 5840821 A & US 5998522 A & EP 701121 A1 & WO 1995/024639 A1 & CN 1125481 A	1-10
Y	JP 2003-292626 A (JSR 株式会社) 2003.10.15, 全文、全図 (特に、図1, 2) (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 09-071654 A (信越化学工業株式会社) 1997.03.18, 全文、全図 (特に、[0014], [0042]) & US 5844060 A & EP 752441 A2 & DE 69608173 T2 & TW 430681 B	1-10
Y	JP 2011-159912 A (積水化学工業株式会社) 2011.08.18, 全文 (特に、請求項1) (ファミリーなし)	4
Y	JP 2005-309215 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2005.11.04, 全文 (特に、[0001], [0008]) (ファミリーなし)	4

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

Fターム(参考) 4J246 AA03 AA19 AB11 BA17X BA26X BA27X BB020 BB022 BB02X CA120
CA129 CA12X CA240 CA249 CA24X FA071 FA131 FA431 FA441 FA461
FB031 FC131 FC141 FC171 FC181 GA12 GB04 GC17 HA16 HA29
5F142 AA44 AA58 AA63 AA74 BA32 CA11 CD02 CD17 CE08 CE13
CG05 CG13 CG42 DA02 DA12 DA73 FA14 FA26 GA21

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。