

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年2月4日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/017592 A1

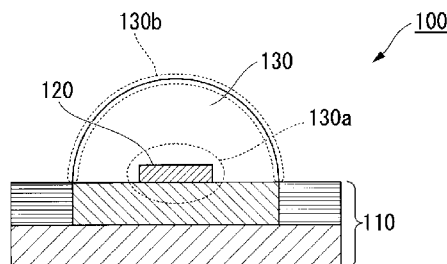
- (51) 国際特許分類:  
C09K 3/10 (2006.01) C08G 77/06 (2006.01)  
C08L 83/04 (2006.01) C08G 77/44 (2006.01)  
H01L 33/56 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071274
- (22) 国際出願日: 2015年7月27日(27.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-153266 2014年7月28日(28.07.2014) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉川 岳(YOSHIKAWA Gaku); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 高島 正之(TAKASHIMA Masayuki); 〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番98号 住友化学株式会社内 Osaka (JP). 増井 建太郎(MASUI Kentaro); 〒3003294 茨城県つくば市北原6 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: SILICONE-BASED SEALANT COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: シリコン系封止材組成物及び半導体発光装置

[図1]



(57) Abstract: A silicone-based sealant composition containing (A) a bifunctional thermosetting silicone resin, (B) a multifunctional thermosetting silicone resin having a hydroxyl group, and (C) a curing catalyst, wherein: the weight-average molecular weight of component (A) is 300-4,500; the proportion by mass of component (B) relative to the total mass of component (A) and component (B) is at least 0.5 mass% and less than 100 mass%; the average functional group number of component (B) is 2.5-3.5; as a repeating unit constituting component (B), at least 50 mass% of the total mass of component (B) is trifunctional; and the visible light transmittance measured at a wavelength of 600nm and an optical path length of 1cm is 70% or higher.

(57) 要約: (A) 二官能熱硬化性シリコン樹脂、(B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂、及び(C) 硬化触媒、を含み、(A) 成分の重量平均分子量が300~4500であり、(A) 成分の質量及び(B) 成分の質量の合計に対して、(B) 成分の質量割合が、0.5質量%以上100質量%未満であり、(B) 成分の平均官能数が2.5~3.5であり、かつ、(B) 成分を構成する繰り返し単位は、(B) 成分の総質量に対して50質量%以上が三官能型であり、光路長1cm、かつ、波長600nmで測定した可視光透過率が70%以上である、シリコン系封止材組成物。



WO 2016/017592 A1



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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：シリコン系封止材組成物及び半導体発光装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、シリコン系封止材組成物及び半導体発光装置に関する。

本願は、2014年7月28日に、日本に出願された特願2014-153266号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 近年、UV（紫外）-LEDが市場に出回り始めている。UV-LEDの封止には石英ガラスが一般的に用いられている。しかしながら、石英ガラスは高価であり、また、屈折率の関係からUV光の取出し効率が低いという問題がある。そこで、UV-LEDを、エポキシ樹脂や付加反応型シリコン樹脂等の樹脂で封止することが検討されている。しかしながら、UV-LEDをこれらの樹脂で封止した場合、UV光の透過性が低く、また、樹脂の劣化が激しいという問題がある。

[0003] 上記問題を解決するシリコン系封止材組成物として縮合型シリコン樹脂を用いた封止材が提案されている。例えば、(A) 二官能熱硬化性シリコン樹脂、(B) 多官能熱硬化性シリコン樹脂、及び(C) 硬化触媒を含有してなるシリコン系封止材組成物であって、80℃において、(A) と (B) とは相溶しない、シリコン系封止材組成物が提案されている（特許文献1参照。）。

[0004] 特許文献1のシリコン系封止材組成物は、80℃において、(A) と (B) とが相溶しないことにより、溶融した系内で(A) と (B) とが相分離し、また、(B) の密度が(A) の密度より高いことから、主に(B) 成分が、液化した封止材組成物中で沈降して底部のリード電極付近に集まり、そこで高度の架橋反応を起こすことで、リード電極の表面をガスバリア性の高い層で覆うことを特徴としている。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-238636号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のシリコン系封止材組成物は、耐クラック性が十分ではない場合がある。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、耐クラック性が向上したシリコン系封止材を与えるシリコン系封止材組成物、及び耐クラック性が向上した半導体発光装置を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下のように本発明に至った。すなわち、本発明の一態様は、(A) 二官能熱硬化性シリコン樹脂、(B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂、及び(C) 硬化触媒、を含有してなるシリコン系封止材組成物であって、(A)の重量平均分子量が300~4500であり、(A)及び(B)の合計を基準とした(B)の割合が、0.5質量%以上100質量%未満であり、(B)の官能数が2.5~3.5であり、かつ、(B)を構成する繰り返し単位の50%以上は三官能型であり、光路長1cm、かつ、波長600nmで測定した可視光透過率が70%以上である、シリコン系封止材組成物を提供する。

[0009] 本発明の一態様において、シリコン系封止材組成物は、(A)の重量平均分子量 $y$ と、(B)のケイ素原子100個当たりの水酸基の数 $x$ とが、下記式(F1)及び(F2)を満たす構成としてもよい。

$$y < -60x + 4500 \quad \dots (F1)$$

$$x > 0 \quad \dots (F2)$$

[0010] 本発明の一態様において、シリコン系封止材組成物は、(A)と(B)とを含む液状組成物及び(C)を含む液状組成物とから構成される二液型組

成物としてもよい。

- [0011] 本発明の一態様において、シリコン系封止材組成物は、(A)及び(B)の合計を基準とした(B)の割合が、20~70質量%であってもよい。
- [0012] 本発明の一態様において、シリコン系封止材組成物は、(A)及び(B)の合計を基準とした(C)の割合が、0.001~3.0質量%であってもよい。
- [0013] 本発明の一様態において、シリコン系封止材組成物は、(C)がリン酸系触媒であってもよい。リン酸系触媒については後述する。
- [0014] 本発明の一態様において、シリコン系封止材組成物は、(C)が、金属成分としてスズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ビスマス(Bi)、ハフニウム(Hf)、イットリウム(Y)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)及びガリウム(Ga)からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機錯体又は有機酸塩であってもよい。
- [0015] 本発明の一態様において、シリコン系封止材組成物は、更に、(D)水酸基を有しない重量平均分子量300~1500の多官能熱硬化性シリコンオリゴマーを、(A)及び(B)の合計を基準として0.5~20質量%含有する構成としてもよい。
- [0016] 本発明の一態様において、本発明は、基板と、前記基板上に配置された半導体発光素子と、前記半導体発光素子の表面を覆って設けられた封止部と、を有し、前記半導体発光素子は、前記基板と前記封止部とによって周囲を囲まれて封止され、前記封止部の形成材料は、(A')二官能熱硬化性シリコン樹脂の硬化物及び(B')水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂の硬化物を含み、前記封止部において、(A')及び(B')の合計を基準とした(A')の存在割合を、前記半導体発光素子の表面から前記封止部の表面までの厚さ方向の2点において比較したとき、相対的に前記半導体発光素子の表面に近い点の前記存在割合は、前記封止部の表面に近い点の前記存在割合と同等以上である、半導体発光装置を提供する。

[0017] 即ち、本発明は以下に関する。

[1] (A) 二官能熱硬化性シリコーン樹脂、(B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコーン樹脂、及び(C) 硬化触媒、を含み、

(A) 成分の重量平均分子量が300~4500であり、

(A) 成分の質量及び(B) 成分の質量の合計に対して、(B) 成分の質量割合が、0.5質量%以上100質量%未満であり、

(B) 成分の平均官能数が2.5~3.5であり、かつ、(B) 成分を構成する繰り返し単位は、(B) 成分の総質量に対して50質量%以上が三官能型であり、光路長1cm、かつ、波長600nmで測定した可視光透過率が70%以上である、

シリコーン系封止材組成物。

[2] (A) 成分の重量平均分子量 $y$ と、(B) 成分におけるケイ素原子100個当たりの水酸基の数 $x$ とが、下記式(F1)及び(F2)を満たす、

[1] に記載のシリコーン系封止材組成物。

$$y < -60x + 4500 \quad \dots (F1)$$

$$x > 0 \quad \dots (F2)$$

[3] (A) 成分と(B) 成分とを含む液状組成物及び(C) 成分を含む液状組成物とから構成される二液型組成物である、[1] 又は[2] に記載のシリコーン系封止材組成物。

[4] (A) 成分及び(B) 成分の合計質量に対する(B) 成分の割合が、20~70質量%である、[1] ~ [3] のいずれか一つに記載のシリコーン系封止材組成物。

[5] (A) 成分及び(B) 成分の合計質量に対する(C) 成分の割合が、0.001~3.0質量%である、[1] ~ [4] のいずれか一つに記載のシリコーン系封止材組成物。

[6] (C) 成分が、リン酸系触媒である、[1] ~ [5] のいずれか一つに記載のシリコーン系封止材組成物。

[7] (C) 成分が、金属成分としてスズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉄(F

e)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、ビスマス (Bi)、ハフニウム (Hf)、イットリウム (Y)、アルミニウム (Al)、ホウ素 (B) 及びガリウム (Ga) からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機錯体又は有機酸塩である、[1]～[5]のいずれか一つに記載のシリコン系封止材組成物。

[8] 更に、(D) 水酸基を有しない重量平均分子量300～1500の多官能熱硬化性シリコンオリゴマーを、(A) 成分及び(B) 成分の合計質量に対して0.5～20質量%含有する、[1]～[7]のいずれか一つに記載のシリコン系封止材組成物。

[9] [1]～[8]のいずれか一つに記載のシリコン系封止材組成物に、さらに蛍光体を含む蛍光体シート用組成物。

[10] [9] 記載の蛍光体シート用組成物を用いてなる蛍光体シート。

[11] [10] 記載の蛍光体シートを有する半導体発光装置。

[12] 基板と、

前記基板上に配置された半導体発光素子と、

前記半導体発光素子の表面を覆って設けられた封止部と、を有し、

前記半導体発光素子は、前記基板と前記封止部とによって周囲を囲まれて封止されており、

前記封止部は、(A) 二官能熱硬化性シリコン樹脂及び(B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂を含む組成物の硬化物を含み、

前記封止部において、(A) 成分及び(B) 成分の合計質量に対する(A) 成分の存在割合を、前記封止部における前記半導体発光素子と接する表面から前記封止部における外気と接する表面までの厚さ方向の任意の2点において比較したとき、前記半導体発光素子と接する表面に近い点における前記

(A) 成分の存在割合は、前記外気と接する表面に近い点における前記(A) 成分の存在割合と同等以上である、半導体発光装置。

## 発明の効果

[0018] 本発明に係るシリコン系封止材組成物は、硬化させると耐クラック性が

向上したシリコン系封止材になるため有用である。また、本発明に係る半導体発光装置は、耐クラック性が向上しており有用である。

### 図面の簡単な説明

- [0019] [図1]本発明の1実施形態に係る半導体発光装置の断面図である。
- [図2A]二官能熱硬化性シリコン樹脂の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。
- [図2B]水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。
- [図3A]シリコン系封止材の上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。
- [図3B]シリコン系封止材の上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。
- [図3C]シリコン系封止材の上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。
- [図4A]半導体発光装置のヒートショック試験の結果を示す写真である。
- [図4B]半導体発光装置のヒートショック試験の結果を示す写真である。
- [図4C]半導体発光装置のヒートショック試験の結果を示す写真である。
- [図5]二官能熱硬化性シリコン樹脂の重量平均分子量と、水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂の水酸基の数との関係を示すグラフである。
- [図6]樹脂混合溶液の光透過率の測定結果を示すグラフである。
- [図7]本発明の1実施形態に係る蛍光体シートを有する半導体発光装置の断面図である。

### 発明を実施するための形態

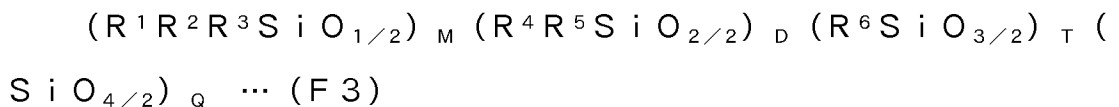
- [0020] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内であれば種々に変更して実施することができる。
- [0021] 本発明は、一実施形態として、(A)二官能熱硬化性シリコン樹脂、(B)水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂、及び(C)硬化触媒、

を含み、(A)成分の重量平均分子量が300~4500であり、(A)成分及び(B)成分の合計質量に対する、(B)成分の割合が、0.5質量%以上100質量%未満であり、(B)成分の平均官能数が2.5~3.5であり、かつ、(B)成分を構成する繰り返し単位のうち、(B)成分の総質量に対して、50質量%以上が三官能型の繰り返し単位であり、光路長1cm、かつ、波長600nmで測定した可視光透過率が70%以上である、シリコン系封止材組成物を提供する。以下、本実施形態の各構成について説明する。

[0022] [(A)二官能熱硬化性シリコン樹脂]

本明細書において、「二官能熱硬化性シリコン樹脂」とは、シロキサン結合を主鎖とする、以下に示す一般組成式(F3)で表される有機性重合体(ポリオルガノシロキサン)であり、平均官能数が、約2になる重合体をいう。

なお、ここでいう「約2」とは、1.7~2.3であればよい。



式(F3)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、アルキル基、フェニル基等の炭化水素基又はハロゲン原子である。アルキル基としては、炭素数1~3のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

$R^1 \sim R^6$ がハロゲン原子である場合、これらの原子は、上記式(F3)における酸素原子と見なして官能数をカウントする。

[0023] M、D、T及びQは、それぞれ0以上1未満であり、 $M+D+T+Q=1$ を満足する数である。

上記式(F3)で表されるポリオルガノシロキサンを構成する繰り返し単位は、一官能型 $[R^1R^2R^3SiO_{1/2}]$ (トリオルガノシルヘミオキサン)、二官能型 $[R^4R^5SiO_{2/2}]$ (ジオルガノシロキサン)、三官能型 $[R^6$

$\text{SiO}_{3/2}$ ] (オルガノシルセスキオキサン)、四官能型 [ $\text{SiO}_{4/2}$ ] (シリケート) であり、これら4種の繰り返し単位の構成比率によって、ポリオルガノシロキサンとしての官能数(即ち、平均官能数)が定まる。

[0024] すなわち、上記式(F3)のポリオルガノシロキサンとしての官能数(即ち、平均官能数)は、下記式(F4)によって算出できる。

$$\text{ポリオルガノシロキサンとしての官能数(平均官能数)} = (1 \times M + 2 \times D + 3 \times T + 4 \times Q) / (M + D + T + Q) \quad \dots (F4)$$

[0025] なお、典型的な二官能熱硬化性シリコーン樹脂は、上記式(F3)で全てが( $\text{R}^4\text{R}^5\text{SiO}_{2/2}$ )の繰り返し単位、すなわち、ジオルガノシロキサン構造( $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-\text{O}-$ )のみからなるポリオルガノシロキサンであり、この場合の官能数(即ち、平均官能数)は2.0である。

[0026] 本実施形態においては、上記のような典型的な二官能熱硬化性シリコーン樹脂だけでなく、平均官能数が約2となるような熱硬化性シリコーン樹脂を用いることができるが、両末端シラノール型ジオルガノシロキサンを用いることが好ましい。

[0027] また、本実施形態の(A)二官能熱硬化性シリコーン樹脂としては、重量平均分子量が300~4500の樹脂を使用する。(A)二官能熱硬化性シリコーン樹脂の重量平均分子量は、例えば500~4500であってもよく、800~4000であってもよい。分子量が小さすぎる場合、熱硬化時の揮発量が大きくなり、(A)成分が十分に硬化物中に含まれなくなる恐れがある。また、分子量が大きすぎる場合には、相溶性が悪化する恐れがある。

すなわち、(A)二官能熱硬化性シリコーン樹脂の重量平均分子量が前記下限値以上であれば熱硬化時の揮発量が大きくなりすぎず、(A)成分が十分に硬化物中に含まれやすくなる。また、分子量が上限値以下であれば、相溶性が良好である。

[0028] また、(A)二官能熱硬化性シリコーン樹脂は、特定分子量以上の分子量成分が少ないことが、良好な相溶性の観点から好ましい。具体的には、GPC(ゲルパーメーションクロマトグラフィー)分析値において、高分子量側

の分画範囲が5%となる分子量が、6500以下であることが好ましく、5500以下であることがより好ましい。

[0029] 別の側面としては、(A)二官能熱硬化性シリコーン樹脂は、GPC分析値において、高分子量側の分画範囲が5%となる分子量をYとし、重量平均分子量をXとした場合に、 $Y/X$ の値が1.25以上、3以下であることが好ましく、1.5以上、2.5以下であることがより好ましい。

[0030] 重量平均分子量は、一般的にゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC)法により測定した値を用いることができる。具体的には、測定対象の高分子サンプルを可溶性の溶媒に溶かした後、細孔(ポア)が数多く存在する充てん剤を用いたカラム内に移動相溶液と共に通液し、カラム内で分子量の大小によって分離させ、それを示差屈折率計やUV計、粘度計、光散乱検出器等を検出器として用いて検出する。重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算値で表示することが一般的である。本明細書における重量平均分子量は、この標準ポリスチレン換算値で表示された値である。使用するカラムは、想定される分子量にしたがって適宜選択すればよい。

[0031] GPC測定において、シリコーン樹脂又はシリコーンオリゴマーを溶解させるために使用する溶媒としては、GPC測定に用いる移動相溶媒と同一溶媒が好ましく、具体的にはテトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、キシレン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

[0032] [(B)多官能熱硬化性シリコーン樹脂]

本明細書において、(B)多官能熱硬化性シリコーン樹脂(以下、「(B)成分」という場合がある。)とは、上記式(F3)において、官能数(即ち、平均官能数)が2を超える熱硬化性シリコーン樹脂を意味する。本実施形態における多官能熱硬化性シリコーン樹脂としては、平均官能数が2.5~3.5であり、水酸基を有する樹脂を使用する。水酸基の数は、(B)成分を構成するケイ素原子100個当たり、例えば1~75個であり、5~50個が好ましく、10~30個がより好ましい。基板との密着性を高める観

点、及び、反応点を多くし、(A)成分との反応を十分に進行させる観点から、水酸基の数は1個以上が好ましい。縮合反応を制御し、クラックの原因となる硬化時の体積収縮を制御する観点から、水酸基の数は、75個以下が好ましい。また、(B)成分としては、(B)成分を構成する繰り返し単位のうち、(B)成分の総質量に対して50質量%以上、100質量%以下が三官能型の繰り返し単位である、多官能熱硬化性シリコーン樹脂を使用する。

[0033] なお、三官能型の繰り返し単位のみからなる典型的な三官能熱硬化性シリコーン樹脂は、上記式(F3)における繰り返し単位の全てが $(R^6SiO_{3/2})$ で表される繰り返し単位、すなわち、オルガノシルセスキオキサン構造 $(-O-Si(O)-(R^6)-O-)$ のみからなるポリオルガノシロキサンであり、この場合の官能数(平均官能数)は3.0である。

[0034] (B)成分の重量平均分子量は、例えば2000~20000であってもよい。

[0035] 本実施形態においては、上記のような典型的な三官能熱硬化性シリコーン樹脂だけでなく、平均官能数が約3(即ち、平均官能数が2.5~3.5)となるような熱硬化性シリコーン樹脂を用いてもよい。

[0036] [(C)硬化触媒]

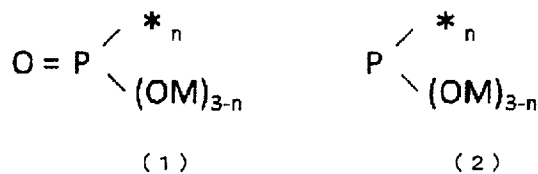
硬化触媒としては、シリコーン樹脂の縮合反応を促進し得る硬化触媒であれば特に制限はない。例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸；蟻酸、酢酸、蔞酸、クエン酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、コハク酸等の有機酸；水酸化アンモニウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等のアルカリ性化合物；金属成分としてスズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ビスマス(Bi)、ハフニウム(Hf)、イットリウム(Y)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)及びガリウム(Ga)からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機錯体又は有機酸塩等の有機金属化合物触媒等が挙げられる。

- [0037] これらの中でもSn、Ti、Zn、Zr、Hf、及びGaは、反応活性が高い点で好ましい。中でも、発光デバイスに用いる場合に電極腐食や光吸収が少なく、適度な触媒活性を有し、ポリシロキサン鎖の不要な切断劣化が起こりにくいZrやHf、及びGaが特に好ましい。
- [0038] スズ(Sn)を含有する有機金属化合物触媒としては、テトラアルキルスズ、ジアルキルスズオキサイド、ジアルキルスズジカーボネート等(アルキル基やカルボン酸の炭素原子数は1~10が好ましい。)が挙げられる。
- [0039] チタン(Ti)を含有する有機金属化合物触媒としては、テトラアルコキシチタン又はそのオリゴマー(アルキル基の炭素原子数は3~8が好ましい。)や、チタンアセチルアセトナート等が挙げられる。
- [0040] 亜鉛(Zn)を含有する有機金属化合物触媒としては、亜鉛トリアセチルアセトネート、ステアリン酸亜鉛、ビス(アセチルアセトナート)亜鉛(1:1)(一水和物)等が挙げられる。
- [0041] ジルコニウム(Zr)を含有する有機金属化合物触媒としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシジアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラアルコキシド(アルキル基の炭素原子数は3~8が好ましい。)、ジルコニル(2-エチルヘキサノエート)、及びジルコニウム(2-エチルヘキサノエート)等が挙げられる。
- [0042] ハフニウム(Hf)を含有する有機金属化合物触媒としては、前記ジルコニウムと同様の形態の化合物が挙げられる。
- [0043] ガリウム(Ga)を含有する有機金属化合物触媒としては、例えばガリウムトリアセチルアセトネート、ガリウムトリアルコキシド(アルキル基の炭素原子数は2~8が好ましい。)、ガリウムオクトエート、ガリウムラウレート、酢酸ガリウム等が挙げられる。
- [0044] また、無機酸の中では、シリコン成分との相溶性や硬化促進性の観点から、リン酸系触媒が好ましい。リン酸系触媒としては、以下の式(1)又は式(2)で表される化合物が挙げられる。式中、Mは、対カチオンを表す。\*は他の原子又は原子団を表す。nは0~2の整数である。Mが複数ある場

合、Mは、それぞれ同一でもよく、互いに異なっていてもよい。\*が複数ある場合、\*は、それぞれ同一でもよく、互いに異なっていてもよい。

上記対カチオンとしては、例えば、水素イオンが挙げられる。\*の表す原子又は原子団としては、例えばOR、R等が挙げられる。ここで、Rは一価の有機基を表し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。リン酸系触媒としては、具体的には、リン酸、亜リン酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。

[0045] [化1]



[0046] 硬化触媒は、所定の濃度で添加するために、有機溶媒やシリコーン系封止材組成物に馴染みやすいシリコーンモノマーやシリコーンオリゴマー等により希釈した状態でシリコーン系封止材組成物に添加させることができる。

[0047] 硬化触媒は、1種類を単独で用いてもよく、また2種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で用いてもよい。また反応促進剤や反応抑制剤と併用してもよい。

[0048] 硬化触媒の量（濃度）は、硬化反応時の加熱温度、反応時間、触媒の種類等を考慮して、適宜調整することができる。例えば、（A）成分と（B）成分との合計質量に対して、0.001～3.0質量%であり、例えば0.001～1.5質量%が好ましい。ここで記載する触媒の濃度とは、触媒として作用する酸、塩基、及び金属化合物の質量%を表し、溶媒で希釈して用いた場合においては溶媒の量は含んでいない。

[0049] 硬化触媒として有機金属化合物触媒を使用する場合には、硬化触媒の量は、（A）成分と（B）成分との合計質量に対して0.001～0.5質量%（金属原子換算）であることが好ましく、0.003～0.2質量%がより好ましい。有機金属化合物触媒の含有量は、その金属成分の高周波誘導結合

プラズマ（ICP）分析により測定できる。

[0050] 硬化触媒としてリン酸系触媒を用いる場合には、硬化触媒の量は、（A）成分と（B）成分との合計質量に対して0.1～3.0質量%であることが好ましく、0.2～1.5質量%がより好ましい。

[0051] 硬化触媒は、硬化反応を行う直前にシリコン系封止材組成物に添加してもよいし、シリコン系封止材組成物に元々含有させていてもよい。

[0052] [その他の成分]

本実施形態のシリコン系封止材組成物は、更にその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、シリコンオリゴマー、無機粒子、蛍光体、シランカップリング剤、硬化触媒等が挙げられる。

[0053] （（D）水酸基を有しない重量平均分子量300～1500の多官能熱硬化性シリコンオリゴマー）

シリコンオリゴマーとしては、水酸基を有しない重量平均分子量300～1500の多官能熱硬化性シリコンオリゴマー（以下、「（D）成分」という場合がある。）が挙げられ、例えば、上記式（F3）において、官能数（平均官能数）が2を超え、水酸基を有せず、かつ重量平均分子量が300～1500の熱硬化性シリコンオリゴマーを用いることができる。（D）成分における官能数（平均官能数）は2.5～3.5が好ましい。

[0054] （D）成分の重量平均分子量が1500以下であると、シリコン系封止材組成物の硬化物（即ち、シリコン系封止材）の耐クラック性が更に向上する傾向がある。（D）成分の重量平均分子量は、例えば300～800であってもよく、例えば350～700であってもよい。

[0055] （D）成分の添加量は、（A）成分及び（B）成分の合計質量に対して、例えば0.5～20質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましい。

[0056] シリコン系封止材組成物に上記の（D）成分を配合することにより、シリコン系封止材のガスバリア性を損なうことなく、耐クラック性及び密着性がより向上する傾向がある。（D）成分の添加により、得られるシリコン系封止材の耐クラック性及び他の材質との密着性が向上する理由は明らか

ではないが、低分子のシリコンオリゴマー（（D）成分）が、（A）成分の高分子間を架橋するように結合する結果、可とう性が向上すると共に、（D）成分中の官能基によりシリコン系封止材組成物全体における極性が増加することによって、他の材質との接着力が向上するためと推察される。

[0057] シリコンオリゴマー（（D）成分）は、シロキサン結合を生じ得る官能基を有する有機ケイ素化合物を出発原料として加水分解縮合法で反応させることにより合成することができる。また、こうして合成されたシリコンオリゴマーは工業的に市販されている。

[0058] （A）成分、（B）成分及び（D）成分の混合方法は特に限定されるものではなく、2種類以上の高分子化合物を混合する際に通常行われる公知の方法のいずれを用いてもよい。例えば、（A）成分、（B）成分、（D）成分（所望により、その他の樹脂）を有機溶媒に、同時にまたは順次に溶解することによって混合することができる。

[0059] 好ましくは、より均一に各成分を混合させることができ、かつその後の各成分を混合させた溶液（樹脂溶液）の安定性を向上させられる観点から、（A）成分、（B）成分及び（D）成分を一旦揮発性及び溶解性が高い有機溶媒中で溶解させた後、別の溶媒に置換することが好ましい。具体的には、まず、揮発性の高い有機溶媒（以下、有機溶媒Pということがある）中に（A）成分を投入し、有機溶媒Pの沸点付近の温度まで加熱し、攪拌させることによって溶解させる。次いで、（B）成分を投入して同様にして混合溶解させる。次いで、（D）成分を投入して同様にして混合溶解させる。その後、有機溶媒Pよりも揮発性が低い溶媒（以下、溶媒Qということがある）を投入し、有機溶媒Pの濃度が1%以下になるまで加熱することによって、有機溶媒Pから溶媒Qへの溶媒置換を行うことができる。その際、より効率的に溶媒置換を行う手段として、容器内を減圧にした状態で加熱してもよい。

[0060] （A）成分、（B）成分及び（D）成分を合成した際に使用した残存溶媒や未反応のまま残った水等を溶媒置換により同伴して除去することができるので、このような処理を行うことは、樹脂溶液の安定性に有効である。

[0061] 有機溶媒Pとしては、沸点が100℃未満の有機溶媒が好ましい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン等の炭化水素系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル等の酢酸エステル系溶媒；ジメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒が挙げられる。中でも、アルコール系、エステル系が好ましい。

[0062] 溶媒Qとしては、沸点が100℃以上の有機溶媒が好ましい。具体的には、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イソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノエチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、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イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノベンジルエーテル、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イソプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノエチルヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノベンジルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルヘキシルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル

等のグリコールエーテル系溶媒；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノヘキシルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルヘキシルエーテルアセテート、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、エチレングリコールモノベンジルエーテルアセテート等の、前記記載のグリコールエーテル系溶媒に酢酸基を付加させた、グリコールエステル系溶媒等が挙げられる。中でも、グリコールエステル系溶媒が好ましい。

[0063] (無機粒子、蛍光体)

シリコン系封止材組成物に、その他の成分として、光によって蛍光を発生する蛍光体又は無機粒子を含有させてもよい。これにより、得られるシリコン系封止材は、発光素子からの光の強度を高めることが可能になる。上記無機粒子は、シリコン系封止材中で光を散乱させて蛍光体を効果的に励起させる機能、蛍光体がシリコン系封止材組成物中で沈降することを防止する機能、シリコン系封止材組成物の粘度を調整する機能、得られるシリコン系封止材の光散乱性、屈折率、寸法安定性、及び機械的強度を改良する機能等を有する。

[0064] シリコン系封止材組成物に蛍光体又は無機粒子を混合させる場合、蛍光体は沈降しやすいため、あらかじめ無機粒子を混合させておき、蛍光体を混合した後は、速やかに光半導体素子の封止に供することが好ましい。

[0065] 無機粒子としては、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、鉄、亜鉛等の酸化物；カーボンブラック；チタン酸バリウム；ケイ酸カルシウム；炭酸カルシウム等が好ましい。中でもケイ素の酸化物、チタンの酸化物、及びアルミニウムの酸化物よりが好ましい。さらに、UV光への吸収率が低いという観点からケイ素、及びアルミニウムの酸化物が好ましい。

[0066] 無機粒子の形状としては、略球状、板状、柱状、針状、ウィスカー状、繊維状等が挙げられる。

[0067] 無機粒子の組成は1種類のみであってもよく、2種類以上であってもよい

。また、2種類以上の粒径の無機粒子を含むことが好ましく、一次粒子の平均粒子径が100～500nmである無機粒子Aと、一次粒子の平均粒子径が100nm未満である無機粒子Bとの少なくとも2種類を含むことがより好ましい。一次粒子の平均粒径が異なる2種類以上の無機粒子を含むことにより、光の散乱による蛍光体の励起効率がより向上し、蛍光体の沈降防止に効果を発揮することができる。

[0068] ここで一次粒子の平均粒子径は、電子顕微鏡等により直接粒子を観察する画像イメージング法等により求めることができる。具体的には、測定対象となる無機粒子を任意の溶媒に、超音波等を照射して十分に分散させた液をスライドガラス等に滴下乾燥させたもの、又は接着テープの接着面に直接無機粒子を振りかける等により付着させたものを、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）等により観察し、その形状から寸法を割り出すことによって得られる。例えば、無機粒子の投影面積を求め、この面積に相当する円の直径を求めて粒子径としてもよい。この場合、例えば、100個以上（好ましくは100個の粒子について粒子径を求め算術平均することにより平均粒子径とするとよい。

[0069] 無機粒子の含有量には特に制限はなく、例えば、（A）成分及び（B）成分の合計質量に対して、0.01～10質量%であってもよく、0.1～5質量%であってもよい。

[0070] また、蛍光体の組成や種類には特に制限はなく、例えば、波長570～700nmの範囲で蛍光を発する赤色蛍光体、490～570nmの範囲で蛍光を発する緑色蛍光体、420～480nmの範囲で蛍光を発する青色蛍光体等が挙げられる。また、明るさや色度によって複数の蛍光体を混合させてもよい。上述のような蛍光体としては、 $Y_3(AI, Ga)_5O_{12}:Ce$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 等のYAG系蛍光体； $Tb_3Al_5O_{12}:Ce$ 等のTAG系蛍光体； $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$ 、 $(Sr, Ba, Mg)_2SiO_4:Eu$ 等のシリケート系蛍光体； $(Ca, Sr)_2Si_5N_8:Eu$

、 $(Ca, Sr)AlSiN_3:Eu$ 、 $CaSiAlN_3:Eu$ 等のナイトライド系蛍光体； $Ca_x(Si, Al)_{12}(O, N)_{16}:Eu$ （いわゆる $\alpha$ -サイアロン）、 $(Si, Al)_6(O, N)_8:Eu$ （いわゆる $\beta$ -サイアロン）、 $BaSi_2O_2N_2:Eu$ 等のオキシナイトライド系蛍光体；さらには $(Ba, Sr, Ca)Si_2O_2N_2:Eu$ 系蛍光体； $Ca_8MgSi_4O_{16}Cl_2:Eu$ 系蛍光体； $SrAl_2O_4:Eu$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu$ 等の蛍光体が挙げられる。

なお、 $x$ は、0.75以上1.00以下である。

蛍光体の含有量には特に制限はなく、発光素子の光量や、半導体発光装置として必要な色度や明るさによって適宜調整することができる。蛍光体以外の組成物100質量部に対して、0.5～2000質量部、好ましくは5～1000質量部含むことが好ましい。0.5質量部以上では、十分な波長変換を起こすことができる。

蛍光体の粒子サイズとしては特に制限はないが、レーザー回折散乱式粒度分布測定法により測定して得られる体積基準粒度分布において、小粒径側からの通過分積算50%の粒子径（D50）で0.05～50 $\mu$ mの粒子サイズが好ましく用いられ、3～20 $\mu$ mの粒子サイズがさらに好ましく用いられる。0.05 $\mu$ m以上であると良好な分散性を維持することができ、また発光のスペクトル変化、効率の低下等を抑制することができる。一方、50 $\mu$ m以下の場合には、沈降を抑制することができ、その結果、発光のバラツキを抑制することができる。

#### [0071] (シランカップリング剤)

シランカップリング剤は、本発明の一実施態様であるシリコーン系封止材の硬化物と、半導体発光素子やパッケージとの密着性を向上させる効果がある。シランカップリング剤としては、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、ウレイド基、メルカプト基、スルフィド基及びイソシアネート基からなる群から選ばれる少なくとも一つの基を有するシランカップリング剤が好ましく、中でもエポキシ基又はメルカプト

基を含むカップリング剤が好ましい。具体的には2-(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、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、及び3-メルカプトプロピルトリメトキシシランが好ましい。

[0072] シランカップリング剤の含有量は、シリコーン系封止材組成物の固形分100質量部に対して、例えば0.0001~1.0質量部(固形分)であってもよく、例えば0.001~0.5質量部であってもよい。

[0073] このシランカップリング剤は、シリコーン系封止材組成物に混合してもよいが、半導体発光素子やパッケージの表面に予めこのシランカップリング剤をコーティングや浸漬処理により付着させておき、その後シリコーン系封止材組成物をポッティング等で形成し、硬化させてもよい。

[0074] (その他の添加物)

シリコーン系封止材組成物は、更に、(A)成分、(B)成分、及び(D)成分とは異なる改質用シリコーン化合物、並びに添加剤を含んでもよい。

[0075] 改質用シリコーン化合物としては、工業的に市販されている一般的なシリコーン化合物を挙げることができる。改質用シリコーン化合物を加えることにより、例えば、シリコーン系封止材に柔軟性を付与することができる。

[0076] シリコーン系封止材組成物における改質用シリコーン化合物の含有量は、シリコーン系封止材組成物の固形分100質量部に対して、0.1~20質量部(固形分)が好ましく、0.5~10質量部が好ましい。

[0077] 上記添加剤としては、本発明の一実施形態であるシリコーン系封止材組成物の混合時に発生する気泡を抑制させるための消泡剤等が挙げられる。シリコーン系封止材組成物における消泡剤の含有量は、シリコーン系封止材組成物の固形分100質量部に対して、0.01~3質量部(固形分)が好ましく、0.01~1質量部がより好ましい。

## [0078] [シリコン系封止材組成物]

本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物において、上記（A）二官能熱硬化性シリコン樹脂及び（B）水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂の合計質量に対する（B）成分の割合は、0.5質量%以上100質量%未満であり、より好ましくは10～80質量%であり、更に好ましくは10～75質量%であり、特に好ましくは20～70質量%である。

[0079] （B）成分の含有量が0.5質量%未満では、シリコン系封止材のガスバリア性が不十分となり、リード電極の光沢保持性が低下する傾向がある。また、架橋成分が少ないために十分な硬度が得られない可能性がある。一方（B）成分が100質量%になると、硬化速度が著しく速くなり、硬化反応の制御性が低下するとともに、硬化後の硬度が高くなり、シリコン系封止材の耐クラック性が低下する傾向がある。即ち、（B）成分の含有量が0.5質量%以上であると、シリコン系封止材のガスバリア性が十分であり、リード電極の光沢保持性が得られる。また、架橋成分が多いため十分な硬度が得ることができる。（B）成分が100質量%未満であると、硬化速度が著しく速くなることを防ぐことができ、硬化反応の制御性が良好であるとともに、硬化後の硬度が高くなりすぎず、シリコン系封止材の耐クラック性が良好である。

[0080] （B）成分に比べて（A）成分は、収縮が少なく応力緩和しやすいため、（A）成分と（B）成分とを併用することにより、シリコン系封止材の耐クラック性が向上するものと考えられる。

[0081] 本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物において、（A）成分及び（B）成分は、25～200℃において互いに相溶する。ここで、「（A）成分と（B）成分とが相溶する」とは、例えば等量の（A）成分及び（B）成分を混合して、例えば80℃において攪拌した時に、両者が濁ったり相分離したりせず、一つの均一相を形成することで判断できる。より簡便には、光路長1cm、波長600nmにおいて可視光透過率を測定し、70

%以上であれば相溶すると判断できる。

- [0082] 即ち、本明細書において「(A)成分及び(B)成分が相溶する」とは、本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物が、常温から硬化温度の範囲内(例えば25~200℃の範囲内)において、波長600nmで測定した可視光透過率(光路長1cm)が70%以上であることを意味する。波長600nmの光の透過率は、通常の分光光度計を用いて測定することができる。
- [0083] 本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物は、(A)成分及び(B)成分が相溶していることにより、シリコン系封止材を形成した場合に、その任意の部位、例えば、シリコン系封止材の上面(表面)部分、下面(底面)部分等において、(A)成分及び(B)成分の割合(質量比)をほぼ均一に維持した状態で硬化させることができる。これにより、シリコン系封止材の耐クラック性がより向上するものと考えられる。
- [0084] より厳密には、(A)二官能熱硬化性シリコン樹脂は、(B)水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂よりも揮発しやすい。このため、シリコン系封止材の下面部分のほうが、上面部分と比較してわずかに(A)成分の存在割合が高くなる。
- [0085] 後述するように、シリコン系封止材中の部位特異的な(A)成分及び(B)成分の存在割合(質量比)は、 $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ (Meはメチル基を表す。)結合由来の赤外吸収スペクトルのピーク位置の違いに基づいて測定することができる。
- [0086] 例えば、後述する(B)成分の一例は、 $1269\text{cm}^{-1}$ に、 $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ 結合由来の赤外吸収スペクトルのピーク位置を有する。また、後述する(A)成分の一例は、 $1257\text{cm}^{-1}$ に、 $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ 結合由来の赤外吸収スペクトルのピーク位置を有する。
- [0087] したがって、これらの(A)成分及び(B)成分を含むシリコン系封止材組成物を硬化させて得られたシリコン系封止材中の任意の領域について、赤外吸収スペクトルを測定すると、 $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ 結合に由来する2本のピ

ークが得られる。そして、これらの2本のピークの強度比が、その領域における(A)成分及び(B)成分の存在割合(質量比)を反映している。

[0088] 例えば、シリコン系封止材中の複数の領域由来のサンプルについて、赤外吸収スペクトルを測定した場合、各サンプルについて、上記の≡Si-Me結合由来の2本のピークが得られる。上記の(A)成分及び(B)成分を含むシリコン系封止材組成物を硬化させて得られたシリコン系封止材の場合、 $1269\text{ cm}^{-1}$ 及び $1257\text{ cm}^{-1}$ にピークが得られる。

[0089] 例えば、シリコン系封止材中の上面部分のサンプルから得られた $1269\text{ cm}^{-1}$ 及び $1257\text{ cm}^{-1}$ のピークと、シリコン系封止材中の下面部分のサンプルから得られた $1269\text{ cm}^{-1}$ 及び $1257\text{ cm}^{-1}$ のピークに基づいて、シリコン系封止材中の上面部分及び下面部分における(A)成分及び(B)成分の存在割合を求めることができる。

[0090] 具体的には、例えば、上面部分のサンプルの赤外線スペクトルのグラフを、縦軸方向に一定の割合で拡大又は縮小することにより、 $1269\text{ cm}^{-1}$ のピークの高さを、下面部分のサンプルの赤外線スペクトルのグラフの $1269\text{ cm}^{-1}$ のピークの高さと一致させる。この結果得られた、上面部分のサンプルに由来する $1257\text{ cm}^{-1}$ のピークの高さと、下面部分のサンプルに由来する $1257\text{ cm}^{-1}$ のピークの高さの比は、上面部分のサンプル中に存在する(A)成分の存在量(質量)と、下面部分のサンプル中に存在する(A)成分の存在量(質量)の比に対応する。

[0091] このようにして、シリコン系封止材中の任意の領域について、その領域における(A)成分及び(B)成分の存在割合を測定することができる。

[0092] ((A)成分の重量平均分子量と(B)成分の水酸基の数)

本発明の一実施形態におけるシリコン系封止材組成物は、1つの側面として、(A)成分の重量平均分子量 $y$ と、(B)成分におけるケイ素原子100個当たりの水酸基の数 $x$ とが、下記式(F1)及び(F2)を満たす構成としてもよい。

$$y < -60x + 4500 \quad \dots (F1)$$

$$x > 0 \quad \dots (F 2)$$

[0093] 後述するように、発明者らは、上記  $y$  と  $x$  とが上記式 (F 1) を満たす範囲において、(A) 成分及び (B) 成分が相溶する傾向にあることを見出した。また、上記式 (F 2) を満たすことにより、機械的強度、及び基板との密着性が得られることを見出した。

[0094] したがって、上記  $y$  及び  $x$  が上記式 (F 1) 及び (F 2) を満たすように (A) 成分及び (B) 成分を選択することにより、硬化させた場合に耐クラック性に優れたシリコン系封止材となるシリコン系封止材組成物を製造することができる。

[0095] [シリコン系封止材組成物]

上記の各成分をそれぞれの好適組成範囲で配合し、含有させることにより本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物を製造することができる。

[0096] このような封止材組成物は、上記 (A) 成分～(C) 成分全て含む一液型の組成物としてもよく、(A) 成分と (B) 成分とを一方の液状組成物、(C) 成分を他方の液状組成物とする、二液型の組成物としてもよい。

[0097] このとき、二つの液状組成物の少なくとも一方が、所定の混合比率で各成分を混合した場合でも、常温では液状にならない場合や、二液を使用する場合に極端にその用いる容量が異なる場合等は、安定な液状組成物としたり、使用量のバランスを取ったりするために、有機溶剤を適宜併用してもよい。有機溶剤は、特に (B) 成分の濃度が大きい場合に、操作性の向上を目的に、液状組成物の粘度を調整するために用いてもよい。

[0098] 有機溶剤の種類や使用量は、その目的に応じて定めればよいが、例えば液状組成物の沸点が  $40^{\circ}\text{C}$ ～ $250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは  $100^{\circ}\text{C}$ ～ $230^{\circ}\text{C}$  となるように有機溶剤を選択するのが好ましい。また、その含有割合は、通常少ないほど好ましいが、最大でも前記液状組成物の総質量に対して 30 重量%程度とすることが好ましい。

[0099] [シリコン系封止材]

本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物を硬化させるための条件としては、例えば40℃～250℃で5分間～6時間、加熱する方法が挙げられる。例えば、シリコン系封止材組成物に（C）硬化触媒を加えた後、250℃以下の温度の雰囲気内に0.5～15時間放置することによって硬化させてもよく、40～200℃の温度の雰囲気内に0.5～15時間放置することによって硬化させてもよい。また、硬化の際には、シリコン系封止材組成物中に存在する溶媒や水を除去し、シリコン樹脂の縮合反応速度を制御するために、例えば、40℃～60℃で5分間～30分間、次いで60℃～100℃で10分間～60分間、その後140℃～200℃で30分間～5時間というように、段階的に硬化させてもよい。

[0100] 本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物を硬化させて得られるシリコン系封止材は、UV光の透過性が高く、UV光による劣化が少なく、耐クラック性に優れている。また、石英ガラスで封止されたUV-LEDと比較して、UV光の取出し効率が高く安価である。

[0101] <蛍光体シート用組成物、蛍光体シート>

本発明の一実施形態である蛍光体シート用組成物は、上述した本発明の一実施形態であるシリコン系封止材組成物に、さらに蛍光体を含むことを特徴とする。また、本発明の一実施形態である蛍光体シートは、前記蛍光体シート用組成物を用いた蛍光体シートである。

本明細書において「蛍光体シート」とは、蛍光体が含まれたシート状の成型体を意味し、少なくとも（A）成分～（C）成分と、蛍光体とを含むシート、又はそれらの硬化物を含むシートであればよい。前記蛍光体シートは、所望により、さらにその他の成分を含んでもよい。

[0102] 蛍光体シートに含まれる蛍光体の含有量について特に制限はないが、半導体発光素子からの発光の波長変換効率を高める観点から、（A）成分～（C）成分を混合した組成物（即ち、（A）成分～（C）成分の合計含有量を100質量部としたとき、40質量部以上、であることが好ましく、60質量部以上であることが好ましい。蛍光体の含有量の上限は特に規定されないが

、作業性に優れた蛍光体シートが作成しやすいという観点から、(A)成分～(C)成分を混合した組成物(即ち、(A)成分～(C)成分の合計含有量)を100質量部としたとき、2000質量部以下であることが好ましく、1000質量部以下であることがより好ましい。即ち、蛍光体シートに含まれる蛍光体の含有量は、(A)成分～(C)成分を混合した組成物(即ち、(A)成分～(C)成分の合計含有量)を100質量部としたとき、40質量部以上、2000質量部以下であることが好ましく、60質量部以上、1000質量部以下であることがより好ましい。蛍光体シート中の蛍光体の含有量が上記範囲であることで、優れた性能を示す発光デバイスを得ることができる。

[0103] 蛍光体シートの膜厚は、蛍光体含有量と、所望の光学特性から適宜調整することができる。蛍光体含有量は上述のように作業性の観点から限界があるので、膜厚は1 $\mu$ m以上あることが好ましく、10 $\mu$ m以上であることが更に好ましい。一方、蛍光体シートの光学特性・放熱性を高める観点からは、蛍光体シートの膜厚は1000 $\mu$ m以下であることが好ましく、200 $\mu$ m以下であることがより好ましく、100 $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。即ち、蛍光体シートの膜厚は、1 $\mu$ m以上、1000 $\mu$ m以下であることが好ましく、10 $\mu$ m以上、200 $\mu$ m以下であることがより好ましく、10 $\mu$ m以上、100 $\mu$ m以下であることがさらに好ましい。蛍光体シートを1000 $\mu$ m以下の膜厚にすることによって、バインダ樹脂や蛍光体による光吸収や光散乱を低減することができるので、光学的に優れた蛍光体シートとなる。

なお、ここでいう「膜厚」は、例えば、蛍光体シートにおける複数箇所の膜厚(蛍光体シートの形状が4角形の場合、例えば、蛍光体シートの中心部1箇所と、蛍光体シートの隅部4箇所の合計5箇所)をマイクロメーターを用いて測定し、その平均値を算出することにより求めることができる。

[0104] 蛍光体シートは支持基材上に形成されていても支持基材が無くてもよい。支持基材としては特に制限無く公知の金属、フィルム、ガラス、セラミック

、紙等を使用することができる。具体的には、石英ガラス、ケイハウ酸ガラス、サファイア等の透明な無機酸化物ガラス；アルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、銅、鉄等の金属板や箔；セルロースアセテート、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール、アラミド等のプラスチックのフィルム；前記プラスチックがラミネートされた紙；又は前記プラスチックによりコーティングされた紙；前記金属がラミネート又は蒸着された紙；前記金属がラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルム等が挙げられる。上記の中でも、無機酸化物ガラス又は金属板が好ましい。支持基材の厚さは特に制限はないが、形状保護に十分な強度と、経済性の観点から、30  $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、50  $\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、5000  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、3000  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。即ち、支持基材の厚さは、30  $\mu\text{m}$ 以上、5000  $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、50  $\mu\text{m}$ 以上、3000  $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0105] <蛍光体シートの製造方法>

本発明の一実施形態である蛍光体シートの製造方法について説明する。なお、以下は一例であり蛍光体シートの作製方法はこれに限定されない。まず、蛍光体シート形成用の塗布液として蛍光体を樹脂（少なくとも（A）成分と（B）成分とを含む樹脂）に分散した組成物（以下「蛍光体シート作製用組成物」という）を作製する。拡散や塗布性改善のために無機微粒子及び接着助剤等その他の添加物を添加してもよい。流動性を適切にするために必要であれば、溶媒を加えて溶液とすることもできる。溶媒は流動状態の樹脂の粘度を調整できる溶媒であれば、特に限定されない。例えば、溶媒Pや溶媒Qで挙げられた溶媒を用いることができる。

[0106] これらの成分を所定の組成になるよう調合した後、ホモジナイザー、自公転型攪拌機、3本ローラー、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミル等の攪拌・混練機で均質に混合分散することで、蛍光体シート作製用組成物が

得られる。混合分散後、もしくは混合分散の過程で、真空もしくは減圧条件下で脱泡してもよい。

[0107] 次に、得られた蛍光体シート作製用組成物を支持基材上に塗布する。塗布は、リバースロールコーター、ブレードコーター、スリットダイコーター、ダイレクトグラビアコーター、オフセットグラビアコーター、リバースロールコーター、ブレードコーター、キスコーター、ナチュラルロールコーター、エアーナイフコーター、ロールブレードコーター、バリバーロールブレードコーター、トゥーストリームコーター、ロッドコーター、ワイヤーバーコーター、アプリケーター、ディップコーター、カーテンコーター、スピコーター、ナイフコーター等により行うことができる。蛍光体シート膜厚の均一性を得るためにはスリットダイコーターで塗布することが好ましい。また、本発明の一実施形態である蛍光体シートはスクリーン印刷、グラビア印刷、平版印刷等の印刷法を用いて作製してもよい。印刷法を用いる場合には、簡便性の観点からスクリーン印刷が好ましい。

[0108] 続いて加熱を行う。加熱は自然対流式オーブン、送風式オーブン、真空オーブン、イナートオーブン、ホットプレート、熱プレス機、赤外線ヒーター等の機器を用いて行われる。この中では生産性が高いという観点から送風式オーブンを用いることが好ましい。例えば、40～250℃で、5分間～6時間加熱する方法が挙げられる。例えば、シリコン系封止材組成物に蛍光体と(C)硬化触媒を加えた後、250℃以下の温度の雰囲気内に放置することによって硬化させてもよく、例えば40～200℃の温度の雰囲気内に放置することによって硬化させてもよい。また、硬化の際には、シリコン系封止材組成物中に存在する溶媒や水を除去し、シリコン樹脂の縮合反応速度を制御するために、例えば、40℃～60℃で5分間～30分間、次いで60℃～100℃で10分間～60分間、その後140℃～200℃で30分間～5時間というように、段階的に硬化させてもよい。

[0109] [半導体発光装置]

本発明は、一実施形態として、基板と、前記基板上に配置された半導体発

光素子と、前記半導体発光素子の表面を覆って設けられた封止部と、を有し、前記半導体発光素子は、前記基板と前記封止部とによって周囲を囲まれて封止されており、前記封止部は、(A) 二官能熱硬化性シリコーン樹脂及び (B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコーン樹脂を含む組成物の硬化物を含み、前記封止部において、(A) 成分及び (B) 成分の合計質量に対する (A) 成分の存在割合を、前記封止部において、前記半導体発光素子と接する表面から外気と接する表面までの厚さ方向における任意の 2 点において比較したとき、前記半導体発光素子と接する表面に近い点における (A) 成分の存在割合は、前記外気と接する表面に近い点における (A) 成分の存在割合と同等以上である、半導体発光装置を提供する。

[0110] 本実施形態の半導体発光装置は、半導体発光素子が、上述したシリコーン系封止材組成物の硬化物によって封止されていることが好ましい。

[0111] 図 1 は、本発明の一実施形態である半導体発光装置 100 の断面図である。半導体発光装置 100 は、基板 110 と、基板上に配置された半導体発光素子 120 と、半導体発光素子 120 を封止する封止部 130 とを備える。封止部 130 は、シリコーン系封止材組成物を硬化してなるシリコーン系封止材を形成材料とする。図に示すように、半導体発光素子 120 は、基板 110 と封止部 130 とで覆われて密封され、外気から隔離されている。

[0112] 封止部 130 は、(A) 二官能熱硬化性シリコーン樹脂及び (B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコーン樹脂を含む組成物の硬化物を含む。封止部 130 は、基板 110 に対して垂直な方向において不連続な面を有しない。不連続面の有無は、例えば、X線CT測定を行うことにより判別することができる。X線CTでは電子密度により散乱強度が異なるため、材料の不連続面があればCT画像の濃淡に現れる。また、封止部 130 において、半導体発光素子 120 と接する表面から外気と接する表面までの厚さ方向の任意の 2 点において比較したとき、半導体発光素子 120 と接する表面に近い点における (A) 成分及び (B) 成分の合計質量に対する (A) 成分の存在割合 (質量比) は、外気と接する表面に近い点の (A) 成分の存在割合と同等

以上であることが好ましい。

別の側面としては、封止部130の半導体発光素子近傍130aにおける(A)成分及び(B)成分の合計質量に対する(A)成分の存在割合(質量比)が、封止部130の外気と接する表面近傍130bにおける(A)成分及び(B)成分の合計質量に対する(A)成分の存在割合(質量比)と比較して、同等か又は高いことが好ましい。

なお、本明細書において「近傍」とは、表面から厚さ数 $\mu\text{m}$ 程度の領域を意味する。封止部130の厚さは0.1~2.5mmが好ましい。

なお、ここでいう「封止部の厚さ」とは、半導体素子の表面から封止部の外気と接する表面までの最短距離を意味する。厚さは、側面からの顕微鏡画像から計測することができる。また基板、素子、封止後の基板+素子+封止部の厚みをマイクロメーターで測定し、計算により求めることもできる。

[0113] これは、上述したように、硬化前のシリコン系封止材組成物中に含まれていた(A)二官能熱硬化性シリコン樹脂及び(B)水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂が、常温から硬化温度において(例えば25~200℃)相溶することに基づく。

[0114] 「半導体発光素子120に近い点における(A)成分及び(B)成分の合計質量に対する(A)成分の存在割合(質量比)が、封止部130における外気と接する表面に近い点における(A)成分及び(B)成分の合計質量に対する(A)成分の存在割合(質量比)と比較して同等か又は高い」とは、前記(A)成分の存在割合が、封止部130の上面部分(即ち、封止部130における外気と接する表面の近傍、封止部130の表面に近い点)と封止部130の下面部分(即ち、封止部130における半導体発光素子近傍、封止部130における半導体発光素子120と接する表面に近い点)で同等であるか、又は下面部分において、上面部分よりも高いことを意味する。

[0115] (A)成分の存在割合が、封止部130の上面部分と封止部130の下面部分で同等になるのは、(A)成分及び(B)成分が、相溶することに基づく。「(A)成分の存在割合が同等」とは、(A)成分及び(B)成分の割

合（質量比）が、封止部130の上面部分と封止部130の下面部分でほぼ均一であることを意味する。これにより、シリコン系封止材又は当前記シリコン系封止材からなる封止部の耐クラック性がより向上していると考えられる。

[0116] (A)成分の存在割合が、封止部の下面部分において、封止部の上面部分よりも高くなるのは、上述したように、(A)成分が、(B)成分よりも揮発しやすいことに基づく。この場合であっても、(A)成分と(B)成分の存在割合の差は10質量%以下であり、封止部の上面部分と封止部の下面部分でほぼ均一であるといえる。このような場合であっても、封止部は、優れた耐クラック性を示す。

[0117] なお、本明細書に記載する「半導体発光装置」とは、可視領域だけでなく、赤外領域や紫外領域の電磁波を放射する素子を含む。

[0118] 次に、上記の蛍光体シートにより半導体発光素子の発光面を被覆した発光デバイスについて説明する。蛍光体シートは半導体発光素子発光面の直上に設けてもよく、また透明樹脂等を間に挟んでその上に設けてもよく、また半導体発光素子との間に空間があってもよい。

蛍光体シートの被覆法は、接着性の樹脂を介して蛍光体シートを貼付する方法や、加熱により蛍光体シート自身が軟化して接着性を発現し、これにより貼付する方法等が挙げられる。このような発光デバイスに用いられる半導体発光素子としてはLEDやレーザーが好ましく、特に本発明の効果が発揮できる半導体発光素子としては、耐熱性、及び耐光性が要求される青色LED、青色レーザー、紫外線LED、及び紫外線レーザーが好ましく、特に紫外線LED、及び紫外線レーザーが好ましい。

[0119] 本発明に係るシリコン系封止材、封止部及び蛍光体シートは、UV光の透過性が高く、UV光による劣化が少なく、耐クラック性に優れている。また、石英ガラスで封止されたUV-LEDと比較して、UV光の取出し効率が高く安価である。

[0120] 本発明の一実施形態である半導体発光装置は、UV光発光装置であっても

よい。このようなUV光発光装置は、UV光の透過性が高く、UV光による封止部や蛍光体シートの劣化が少なく、封止部や蛍光体シートが耐クラック性に優れている。更に、UV光の取出し効率が高く安価である。

### 実施例

[0121] 以下、実験例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実験例に限定されるものではない。

[0122] 後述する実験例に示す各測定の実験条件について下記に示す。

[0123] <赤外吸収スペクトル測定>

装置名	: V A R I A N社製 670
アタッチメント	: G O L D E N G A T E ダイヤモンドATR
測定波長	: 4000~700 cm <sup>-1</sup>
分解能	: 4 cm <sup>-1</sup>
バックグラウンド測定	: 大気
積算回数	: 32回

[0124] <GPC測定条件>

装置名	: 東ソー社製HLC-8120 GPC
カラム	: T S K g e l M u l t i p o r e H X L - M ×3本
流量	: 1.0 ml / 分間
検出条件	: RI
濃度	: 100 mg + 5 ml (THF)
注入量	: 100 μl
カラム温度	: 40℃
溶離液	: THF

[0125] <透過率測定条件>

装置名	: 島津製作所社製 UV-3600
測定セル	: ガラスセル 厚み10mm
測定波長	: 190nm~800nm

バックグラウンド : Gelest社製 DMS-S21 (屈折率 : 1.402)

[0126] <ヒートショック試験>

装置名 : エスペック社製 小型冷熱衝撃装置TSE-11-A

冷熱温度 : -30℃ ⇔ 85℃

保持時間 : 30分間

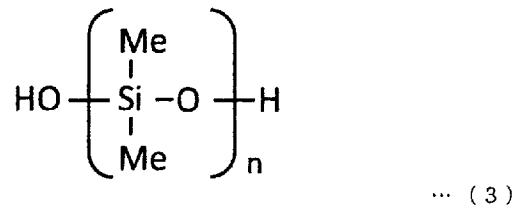
サイクル数 : 50サイクル

[0127] [実験例1]

(A) 成分の赤外吸収スペクトルの測定)

(A) 二官能熱硬化性シリコーン樹脂である、下記式(3)で表され、25℃で液体である樹脂A1 (重量平均分子量=2100、高分子量側5%分画分子量=4609)の赤外吸収スペクトルを測定した。

[0128] [化2]



[式中、Meはメチル基であり、nは1以上の整数である。]

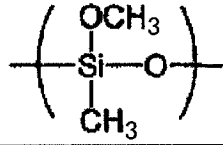
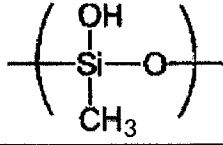
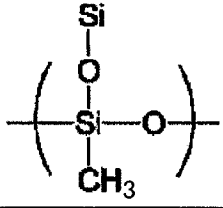
[0129] 図2Aは、樹脂A1の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。1257 cm<sup>-1</sup>に≡Si-Me結合由来のピーク位置が測定された。

[0130] ((B) 成分の赤外吸収スペクトルの測定)

(B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコーン樹脂として、25℃で固体であり、表1に示す繰り返し単位を表1に示す存在比率で有するオルガノポリシロキサン構造を有する樹脂B1 (重量平均分子量=3500)の赤外吸収スペクトルを測定した。

[0131]

[表1]

樹脂 B 1			
繰返し単位			
存在比率	0.08	0.15	0.77

[0132] 図 2 B は、樹脂 B 1 の赤外吸収スペクトルの測定結果を示すグラフである。  
。  $1269\text{ cm}^{-1}$  に  $\equiv\text{Si}-\text{Me}$  結合由来のピーク位置が測定された。

[0133] [実験例 2]

(シリコン系封止材の上面近傍及び下面近傍における (A) 成分及び (B) 成分の存在割合の測定)

上記樹脂 A 1 及び樹脂 B 1 を、40 : 60 の質量比で用いたシリコン系封止材組成物を熱硬化させてシリコン系封止材を作製した。具体的には、ウォーターバス内に設置した還留器付きフラスコ内に、60.0 g の上記樹脂 B 1 と、32.3 g のイソプロピルアルコールを投入し、液温が  $80\sim 85^\circ\text{C}$  でイソプロピルアルコールを還流させながら攪拌して樹脂を十分に溶解させた。

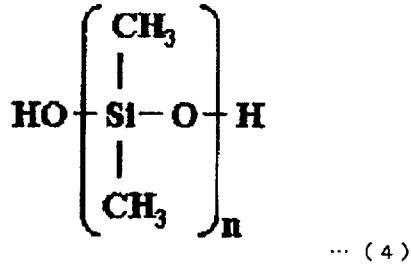
[0134] 次いで、上記樹脂 B 1 の溶液に、上記樹脂 A 1 を 40.0 g 投入し、1 時間以上攪拌し溶解させた。

[0135] その後、得られた組成物に、溶媒として 6.4 g の酢酸 2-ブトキシエチルを加え、シランカップリング剤として 0.026 g の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加えた後、エバポレーターにセットし、前記組成物の温度が  $80^\circ\text{C}$ 、圧力が 4 kPa の条件に放置し、前記組成物中のイソプロピルアルコール濃度が 1 質量%以下になるまでイソプロピルアルコールを留去した。

[0136] 上記の組成物に、硬化触媒としてリン酸を 15 質量%含む、下記式 (4) で表されるシリコンオリゴマー ( $n = 3\sim 7$  の整数) を 3 質量%添加し、

十分に攪拌混合し、シリコン系封止材組成物を得た。

[0137] [化3]



[0138] 上記のシリコン系封止材組成物 3.8 g をアルミニウム製のカップに入れ、オーブン内で 10 分間かけて 40℃ に昇温後 10 分間放置し、続いて 2 時間かけて 150℃ に昇温後 5 時間放置し、シリコン系封止材組成物を熱硬化させてシリコン系封止材を得た。

[0139] 得られたシリコン系封止材の上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルを測定した。ここで、「シリコン系封止材の上面近傍」とは、アルミニウム製のカップ内で成形されたシリコン系封止材の表面から厚さ数  $\mu\text{m}$  程度の領域を意味する。また、シリコン系封止材の下面近傍とは、アルミニウム製のカップ内で成形されたシリコン系封止材の底面から厚さ数  $\mu\text{m}$  程度の領域を意味する。赤外吸収スペクトルは、ATR 法（全反射減衰法）により測定した。この測定法により、表面から厚さ数  $\mu\text{m}$  程度の情報を得ることができる。

[0140] 図 3 A に、上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルのグラフを重ねた結果を示す。1257  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、(A) 成分の  $\equiv\text{Si}-\text{Me}$  結合由来のピークであり、1269  $\text{cm}^{-1}$  のピークは、(B) 成分の  $\equiv\text{Si}-\text{Me}$  結合由来のピークである。

[0141] シリコン系封止材の下面近傍における (A) 成分の存在割合が、上面近傍における (A) 成分の存在割合よりもわずかに高い結果が示された。

[0142] [実験例 3]

(シリコン系封止材の上面近傍及び下面近傍における (A) 成分及び (B) 成分の存在割合の測定)

上記樹脂A1及び樹脂B1の割合を、30：70の質量比に変更した以外は実験例2と同様にしてシリコン系封止材組成物を作製し、更に実験例2と同様にして熱硬化させ、シリコン系封止材を得た。上記樹脂A1を30.0g、上記樹脂B1を70.0g使用した。また、溶媒として酢酸2-ブトキシエチルを9.9g使用した。

[0143] 得られたシリコン系封止材について、実験例2と同様にして上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルを測定した。

[0144] 図3Bに、上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルのグラフを重ねた結果を示す。1257 $\text{cm}^{-1}$ のピークは、(A)成分の $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ 結合由来のピークであり、1269 $\text{cm}^{-1}$ のピークは、(B)成分の $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ 結合由来のピークである。

[0145] シリコン系封止材の下面近傍における(A)成分の存在割合が、上面近傍における(A)成分の存在割合よりもわずかに高い結果が示された。

[0146] [実験例4]

(シリコン系封止材の上面近傍及び下面近傍における(A)成分及び(B)成分の存在割合の測定)

上記樹脂A1及び樹脂B1の割合を、80：20の質量比に変更し、硬化触媒を4質量%添加した以外は実験例2と同様にして、シリコン系封止材組成物を作製し、更に実験例2と同様にして熱硬化させ、シリコン系封止材を得た。上記樹脂A1を80.0g、上記樹脂B1を20.0g使用した。また、溶媒は使用しなかった。また、硬化触媒としては、リン酸を15質量%含む、上記式(4)で表されるシリコンオリゴマー( $n=3\sim 7$ の整数)を使用した。

[0147] 得られたシリコン系封止材について、実験例2と同様にして上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルを測定した。

[0148] 図3Cに、上面近傍及び下面近傍の赤外吸収スペクトルのグラフを重ねた結果を示す。1257 $\text{cm}^{-1}$ のピークは、(A)成分の $\equiv\text{Si}-\text{Me}$ 結合由来のピークであり、1269 $\text{cm}^{-1}$ のピークは、(B)成分の $\equiv\text{Si}-\text{Me}$

結合由来のピークである。

[0149] シリコン系封止材の下面近傍における（A）成分の存在割合が、上面近傍における（A）成分の存在割合よりもわずかに高い結果が示された。

[0150] [実験例 5]

（ヒートショック試験）

実験例 3 で作製したシリコン系封止材組成物を、半導体発光素子用基板の上で硬化させた。基板としては、電極用基板を金メッキした 3.5 mm × 3.5 mm のサイズのもの（LTCC 製）を用いた。シリコン系封止材組成物は、実験例 2 と同様の条件で熱硬化させた。

[0151] 続いて、得られた半導体発光装置について、−30℃及び85℃各30分間ずつの温度サイクルを50回繰り返すヒートショック試験を行い、クラックの発生について評価した（n=3）。

[0152] 図 4 A は、半導体発光装置のヒートショック試験の結果を示す写真の一例である。

3つの半導体発光装置についてヒートショック試験を行った結果、クラックの発生は全く観察されなかった。本実験例のシリコン系封止材が高い耐クラック性を有することが示された。

[0153] [実験例 6]

（ヒートショック試験）

実験例 4 で作製したシリコン系封止材組成物を、実験例 5 と同様にして、半導体発光素子用基板の上で硬化させた。

[0154] 続いて、得られた半導体発光装置について、−30℃及び85℃各30分間ずつの温度サイクルを50回繰り返すヒートショック試験を行い、クラックの発生について評価した（n=3）。

[0155] 図 4 B は、半導体発光装置のヒートショック試験の結果を示す写真の一例である。

3つの半導体発光装置についてヒートショック試験を行った結果、クラックの発生は全く観察されなかった。本実験例のシリコン系封止材が高い耐

クラック性を有することが示された。

[0156] [実験例 7]

(ヒートショック試験)

(B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコーン樹脂として、上記樹脂 B 1 を使用し、(A) 二官能熱硬化性シリコーン樹脂を含まないシリコーン系封止材組成物を作製した。

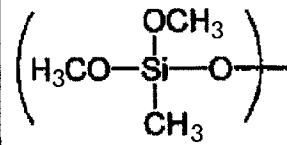
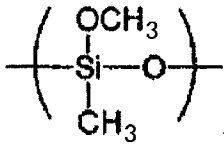
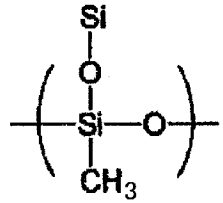
続いて、このシリコーン系封止材組成物を、実験例 5 と同様にして、半導体発光素子用基板の上で硬化させた。

[0157] 具体的には、ウォーターバス内に設置した還留器付きフラスコ内に、354 g の上記樹脂 B 1 と、190 g のイソプロピルアルコールを投入し、液温が80~85℃でイソプロピルアルコールを還流させながら攪拌して樹脂を十分に溶解させた。

[0158] 次に、上記樹脂 1 の溶液に、表 2 に示す繰り返し単位を表 2 に示す存在比率で有するオルガノポリシロキサン構造を有する樹脂 D 1 (重量平均分子量=450) を35 g 投入し、1時間以上攪拌し溶解させた。

[0159] [表2]

樹脂 D 1

繰り返し単位			
存在比率	0.39	0.49	0.12

[0160] その後、得られた組成物に、溶媒として123 g の酢酸 2-ブトキシエチルを加え、シランカップリング剤として0.1 g の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを加えた後、エバポレーターにセットし、この組成物を温度が70℃、圧力が4 kPa の条件に放置し、この組成物中のイソプロピルアルコール濃度が1質量%以下になるまでイソプロピルアルコールを除去した。

[0161] 上記の組成物に、(C) 硬化触媒としてリン酸を15質量%含む、上記式(4)で表されるシリコンオリゴマー( $n=3\sim 7$ の整数)を2質量%添加し、十分に攪拌混合し、シリコン樹脂組成物を得た。

[0162] 続いて、このシリコン系封止材組成物を半導体発光素子用基板上で硬化させた。シリコン系封止材組成物は、実験例2と同様の条件、すなわち、オープン内で10分間かけて40℃に昇温後10分間放置し、続いて2時間かけて150℃に昇温後5時間放置する条件で熱硬化させた。

[0163] 続いて、得られた半導体発光装置について、-30℃及び85℃各30分間ずつの温度サイクルを50回繰り返すヒートショック試験を行い、クラックの発生について評価した( $n=4$ )。

[0164] 図4Cは、半導体発光装置のヒートショック試験の結果を示す写真の一例である。

4つの半導体発光装置についてヒートショック試験を行った結果、全ての半導体発光装置でクラックの発生が観察された。

[0165] [実験例8]

(シリコン系封止材組成物の検討)

樹脂成分を変えたシリコン系封止材組成物を、実験例5と同様にして、半導体発光素子用基板の上で硬化させた。

[0166] 具体的には、(A)成分として、両末端シラノール型シリコンオイル(上記式(3)で示される化合物、型番KF-9701、信越化学工業社製、数平均分子量3000)200g(66.7mmol)に、(C)成分として、アルミニウムイソプロポキシド(型番016-16015、和光純薬工業社製)0.275g(1.35mmol)を加え、溶媒非存在下で室温(25℃)、24時間攪拌して反応させた。続いて、遠心分離にて不溶物を除去し、50℃で2時間減圧濃縮すると、アルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルとの混合物が無色透明オイルとして得られた(重量比:アルミノシロキサン/両末端シラノール型シリコンオイル=6/94)。

[0167] 上記の混合物90質量部に、水酸基を有しない多官能熱硬化性シリコーン樹脂である、シリコーンアルコキシオリゴマー（メトキシ基含有量24重量%、型番X-40-9225、信越化学工業社製）10質量部を添加して混合し、シリコーン系封止材組成物を得た。

[0168] 続いて、このシリコーン系封止材組成物を半導体発光素子用基板上で硬化させた。シリコーン系封止材組成物は、オーブン内で10分間かけて40℃に昇温後10分間放置し、続いて2時間かけて150℃に昇温後24時間放置する条件で熱硬化させた。

[0169] その結果、シリコーン系封止材が基板から剥離してしまった。この結果は、本実験例のシリコーン系封止材が、封止材として機能しないことを示す。

[0170] [実験例9]

（相溶性の検討）

（A）成分として、上記樹脂A1、上記樹脂A1と同一の式（3）で表される樹脂A2（重量平均分子量=4200、高分子量側5%分画分子量=10100）、上記樹脂A1と同一の式（3）で表される樹脂A3（重量平均分子量=950、高分子量側5%分画分子量=1800）を使用した。

[0171] また、（B）成分として、上記樹脂B1、下記表3に示す繰り返し単位を表3に示す存在比率で有するオルガノポリシロキサン構造を有する樹脂B2（重量平均分子量=58300）、下記表4に示す繰り返し単位を表4に示す存在比率で有するオルガノポリシロキサン構造を有する樹脂B3（重量平均分子量=3000）、下記表5に示す繰り返し単位を表5に示す存在比率で有するオルガノポリシロキサン構造を有する樹脂B4（重量平均分子量=2300）を使用した。

[0172]

[表3]

樹脂B 2

繰返し単位	$\left[ \begin{array}{c} \text{Me} \\   \\ \text{Me}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{Si} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$
存在比率	0.14	0.86

[式中、Meはメチル基である。]

[0173] [表4]

樹脂B 3

繰返し単位	$\left[ \begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{Si} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$
存在比率	0.01	0.26	0.73

[式中、Meはメチル基であり、Rは水素原子又はエチル基である。]

[0174] [表5]

樹脂B 4

繰返し単位	$\left[ \begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{RO}-\text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{OR} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$	$\left[ \begin{array}{c} \text{Si} \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si}-\text{O} \\   \\ \text{Me} \end{array} \right]$
存在比率	0.02	0.47	0.51

[式中、Meはメチル基であり、Rは水素原子又はエチル基である。]

[0175] 各樹脂の重量平均分子量を表6に示す。また、各樹脂のケイ素原子100個当たりの水酸基の数を表7に示す。

[0176]

[表6]

樹脂	重量平均分子量
樹脂A1	2100
樹脂A2	4200
樹脂A3	950

[0177] [表7]

樹脂	ケイ素原子100個 当たりの水酸基の数
樹脂B1	15個
樹脂B2	0個
樹脂B3	26個
樹脂B4	46個

[0178] (A) 成分及び (B) 成分を表 8 に示す組み合わせで質量比 40 : 60 で混合し、相溶するか否かを評価した。具体的には、実験例 2 と同様の方法で樹脂 A と樹脂 B の混合溶液を作製し、光路長 1 cm のセルを用いて室温で波長 600 nm の可視光透過率を測定した。

[0179] 相溶するか否かは以下の基準により評価した。

A : 透過率 70% 以上 (相溶した。)

B : 透過率 70% 未満 (相溶しなかった。)

[0180] 結果を表 8、図 5 及び図 6 に示す。図 6 は、樹脂 A 1 と樹脂 B 1 との混合溶液及び樹脂 A 2 と樹脂 B 1 との混合溶液の光透過率の測定結果を示すグラフである。図 5 のグラフより、下記式 (F 1) を満たす範囲において、(A) 成分及び (B) 成分が相溶する傾向にあることが示された。

$$y < -60x + 4500 \quad \dots (F 1)$$

[0181]

[表8]

	樹脂B1	樹脂B2	樹脂B3	樹脂B4
樹脂A1	A	—	A	B
樹脂A2	B	A	—	—
樹脂A3	A	—	—	A

[0182] また、樹脂B2と樹脂A2の組み合わせのシリコーン樹脂組成物液を作製し、実験例2と同様の加熱条件で熱硬化を試みたが、硬化せず、加熱処理後も液体の状態であった。よって、下記式(F2)を満たす範囲において縮合反応が十分に進むことが示された。

$$x > 0 \quad \dots (F2)$$

[0183] [実験例10]

(相溶性の検討)

(A)成分として、上記樹脂A1(重量平均分子量=2100、高分子量側5%分画分子量=4609)、上記樹脂A1と同一の式(3)で表される樹脂A4(重量平均分子量=2100、高分子量側5%分画分子量=6800)を使用した。また、(B)成分として、上記樹脂B1を使用した。

[0184] (A)成分及び(B)成分を表9に示す組み合わせで質量比40:60で混合し、実験例9と同様にして相溶するか否かを評価した。結果を表9に示す。その結果、樹脂A1と樹脂B1とは相溶したが、樹脂A4と樹脂B1とは相溶しなかった。

[0185] [表9]

	重量平均分子量(X)	高分子量側5%分画分子量(Y)	Y/X	樹脂B1
樹脂A1	2100	4609	2.19	A
樹脂A4	2100	6800	3.24	B

産業上の利用可能性

[0186] 本発明は、硬化させると耐クラック性が向上したシリコーン系封止材にな

るシリコン系封止材組成物を提供できました、耐クラック性が向上した半導体発光装置が提供できるので、産業上極めて有用である。

### 符号の説明

[0187] 100…半導体発光装置、110…基板、120…半導体発光素子、130…封止部、130a…半導体発光素子近傍、130b…封止部表面近傍、140…蛍光体シート。

## 請求の範囲

- [請求項1] (A) 二官能熱硬化性シリコーン樹脂、(B) 水酸基を有する多官能熱硬化性シリコーン樹脂、及び(C) 硬化触媒、を含み、  
 (A) 成分の重量平均分子量が300～4500であり、  
 (A) 成分の質量及び(B) 成分の質量の合計に対して、(B) 成分の質量割合が、0.5質量%以上100質量%未満であり、  
 (B) 成分の平均官能数が2.5～3.5であり、かつ、(B) 成分を構成する繰り返し単位は、(B) 成分の総質量に対して50質量%以上が三官能型であり、光路長1cm、かつ、波長600nmで測定した可視光透過率が70%以上である、  
 シリコーン系封止材組成物。
- [請求項2] (A) 成分の重量平均分子量  $y$  と、(B) 成分におけるケイ素原子100個当たりの水酸基の数  $x$  とが、下記式(F1)及び(F2)を満たす、請求項1に記載のシリコーン系封止材組成物。  

$$y < -60x + 4500 \quad \dots (F1)$$

$$x > 0 \quad \dots (F2)$$
- [請求項3] (A) 成分と(B) 成分とを含む液状組成物及び(C) 成分を含む液状組成物とから構成される二液型組成物である、請求項1又は2に記載のシリコーン系封止材組成物。
- [請求項4] (A) 成分及び(B) 成分の合計質量に対する(B) 成分の割合が、20～70質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載のシリコーン系封止材組成物。
- [請求項5] (A) 成分及び(B) 成分の合計質量に対する(C) 成分の割合が、0.001～3.0質量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載のシリコーン系封止材組成物。
- [請求項6] (C) 成分が、リン酸系触媒である、請求項1～5のいずれか一項に記載のシリコーン系封止材組成物。
- [請求項7] (C) 成分が、金属成分としてスズ(Sn)、亜鉛(Zn)、鉄(

Fe)、チタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、ビスマス(Bi)、ハフニウム(Hf)、イットリウム(Y)、アルミニウム(Al)、ホウ素(B)及びガリウム(Ga)からなる群より選ばれる少なくとも一種の金属を含む有機錯体又は有機酸塩である、請求項1~5のいずれか一項に記載のシリコン系封止材組成物。

[請求項8] 更に、(D)水酸基を有しない重量平均分子量300~1500の多官能熱硬化性シリコンオリゴマーを、(A)成分及び(B)成分の合計質量に対して0.5~20質量%含有する、請求項1~7のいずれか一項に記載のシリコン系封止材組成物。

[請求項9] 請求項1~8のいずれか一項に記載のシリコン系封止材組成物に、さらに蛍光体を含む蛍光体シート用組成物。

[請求項10] 請求項9記載の蛍光体シート用組成物を用いてなる蛍光体シート。

[請求項11] 請求項10記載の蛍光体シートを有する半導体発光装置。

[請求項12] 基板と、

前記基板上に配置された半導体発光素子と、

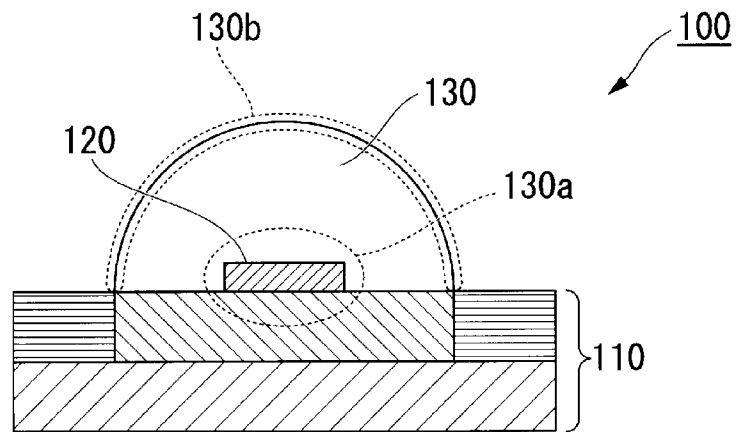
前記半導体発光素子の表面を覆って設けられた封止部と、を有し、

前記半導体発光素子は、前記基板と前記封止部とによって周囲を囲まれて封止されており、

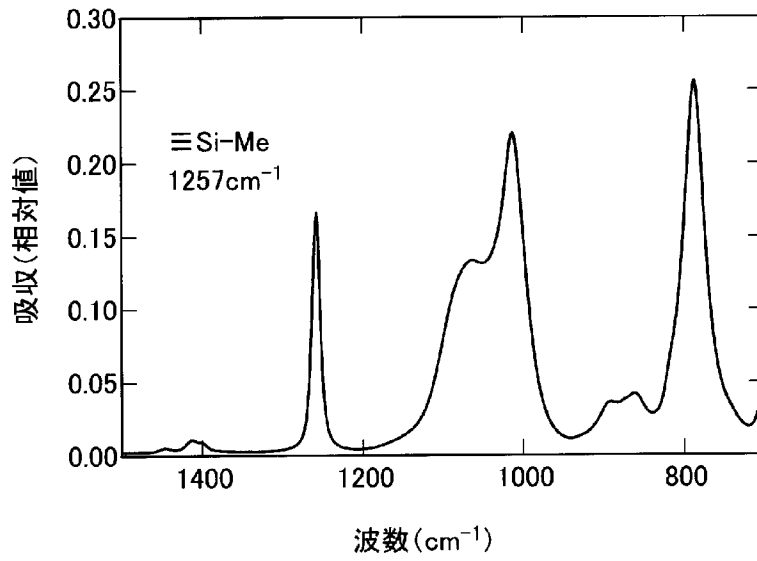
前記封止部は、(A)二官能熱硬化性シリコン樹脂及び(B)水酸基を有する多官能熱硬化性シリコン樹脂を含む組成物の硬化物を含み、

前記封止部において、(A)成分及び(B)成分の合計質量に対する(A)成分の存在割合を、前記封止部における前記半導体発光素子と接する表面から前記封止部における外気と接する表面までの厚さ方向の任意の2点において比較したとき、前記半導体発光素子と接する表面に近い点における前記(A)成分の存在割合は、前記外気と接する表面に近い点における前記(A)成分の存在割合と同等以上である、半導体発光装置。

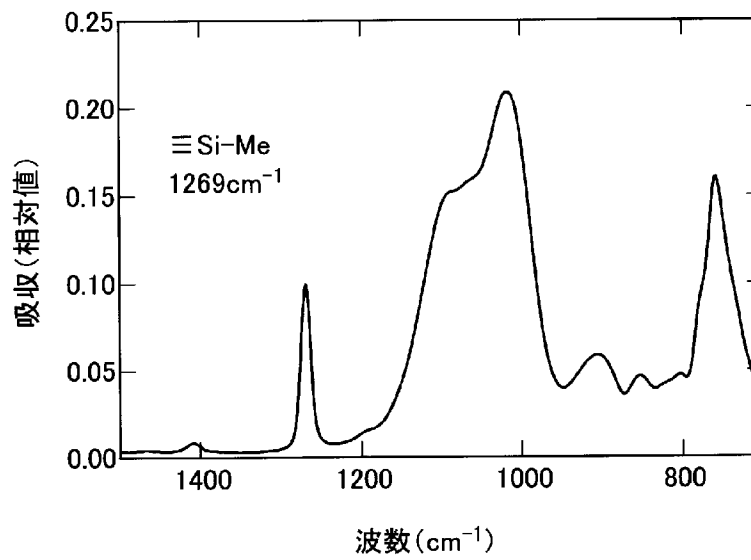
[図1]



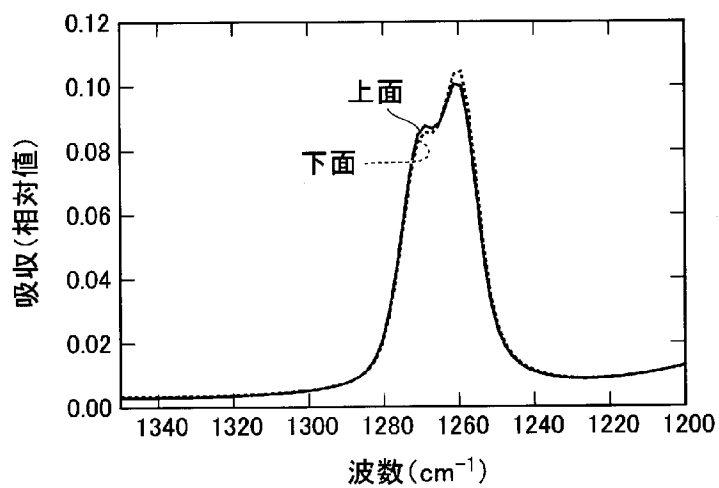
[図2A]



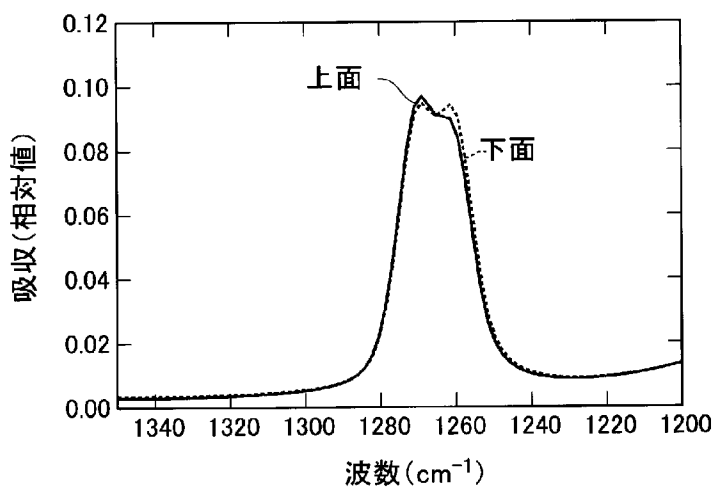
[図2B]



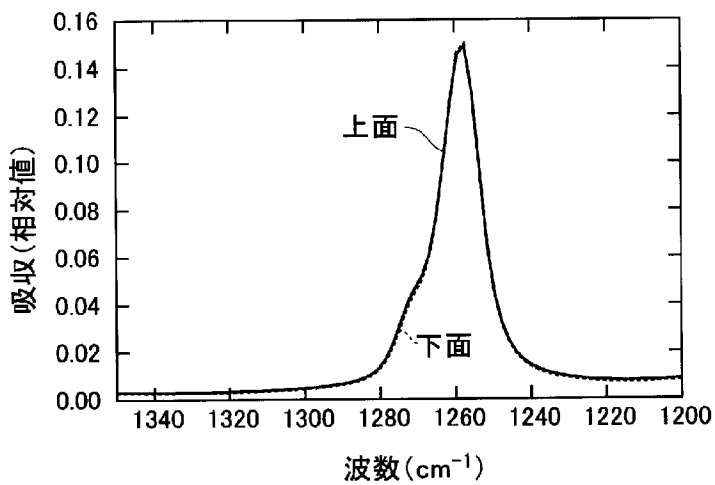
[图3A]



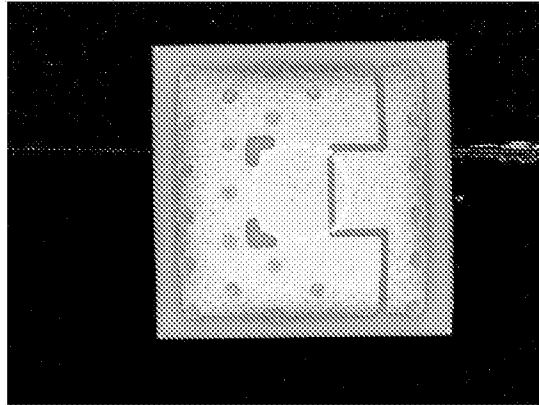
[图3B]



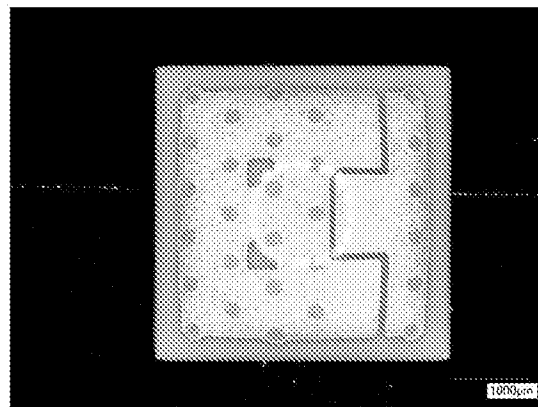
[图3C]



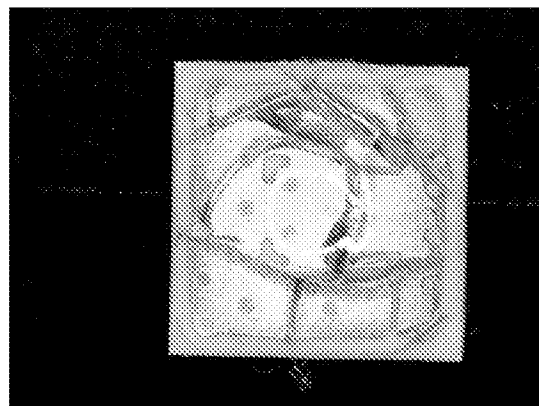
[図4A]



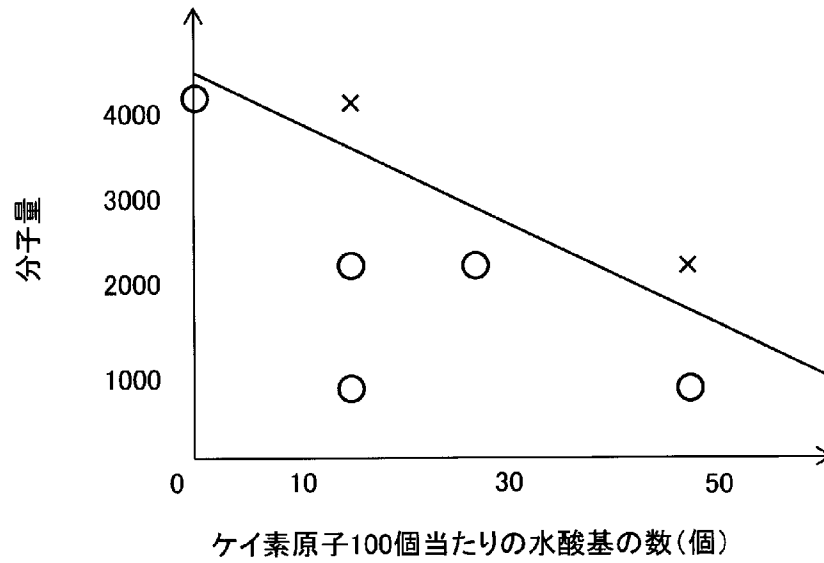
[図4B]



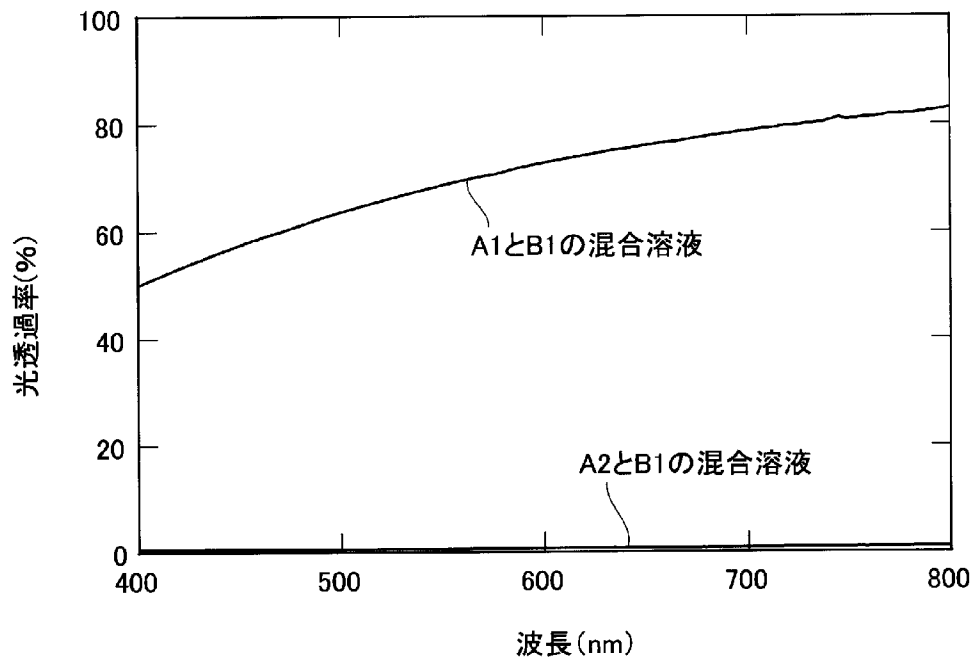
[図4C]



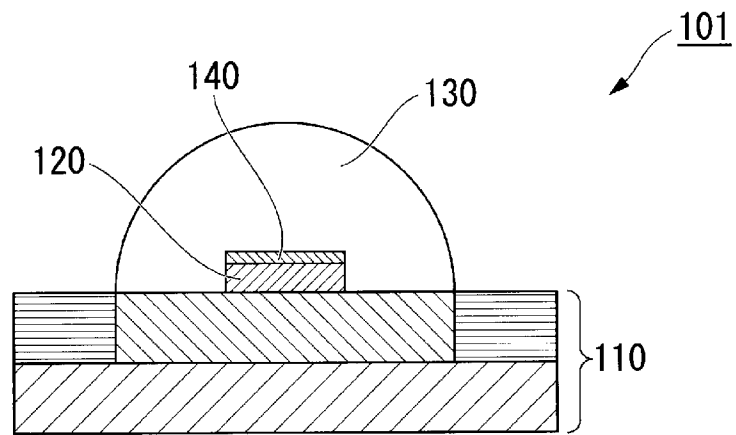
[図5]



[図6]



[図7]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/071274

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C09K3/10(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i, C08G77/06(2006.01)n, C08G77/44(2006.01)n

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)  
C09K3/10, C08L83/04, H01L33/56

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-518144 A (LG Chem, Ltd.), 20 May 2013 (20.05.2013), claims & US 2013/0009201 A1 claims & WO 2011/090364 A2 & EP 2530123 A2 & KR 10-2011-0087244 A & CN 102712812 A	1-12
A	WO 2013/047407 A1 (Konica Minolta, Inc.), 04 April 2013 (04.04.2013), claims & US 2014/0239335 A1 claims & EP 2763198 A1 & CN 103858245 A & KR 10-2014-0070626 A	1-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 October 2015 (14.10.15)	Date of mailing of the international search report 27 October 2015 (27.10.15)
---	--

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2015/071274

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-238636 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 December 2012 (06.12.2012), claims (Family: none)	1-12
A	JP 2007-45971 A (Asahi Kasei Corp.), 22 February 2007 (22.02.2007), claims (Family: none)	1-12
A	JP 2-11659 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 16 January 1990 (16.01.1990), claims (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C09K3/10(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i, C08G77/06(2006.01)n, C08G77/44(2006.01)n

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. C09K3/10, C08L83/04, H01L33/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2015年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-518144 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2013.05.20, 特許請求の範囲 & US 2013/0009201 A1, claims & WO 2011/090364 A2 & EP 2530123 A2 & KR 10-2011-0087244 A & CN 102712812 A	1-12
A	WO 2013/047407 A1 (コニカミノルタ株式会社) 2013.04.04, 特許請求の範囲 & US 2014/0239335 A1, claims & EP 2763198 A1 & CN 103858245 A & KR 10-2014-0070626 A	1-12

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

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

国際調査を完了した日 14.10.2015	国際調査報告の発送日 27.10.2015
--------------------------	--------------------------

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） 中野 孝一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V	9153
--	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-238636 A (三菱化学株式会社) 2012. 12. 06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-45971 A (旭化成株式会社) 2007. 02. 22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2-11659 A (東芝シリコン株式会社) 1990. 01. 16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12