



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103802421 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201310536032. 9 *C08L 83/04* (2006. 01)
 (22) 申请日 2013. 11. 01 *C08L 83/05* (2006. 01)
 (30) 优先权数据 *C08L 83/07* (2006. 01)
 2012-242680 2012. 11. 02 JP *C08K 3/16* (2006. 01)
 (71) 申请人 信越化学工业株式会社 *C08K 3/00* (2006. 01)
 地址 日本东京都 *C08K 3/34* (2006. 01)
 (72) 发明人 柏木努 塩原利夫 *H01L 33/56* (2010. 01)
 (74) 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司 *H01L 33/54* (2010. 01)
 公司 72003
 代理人 张永康 向勇

(51) Int. Cl.
B32B 27/08 (2006. 01)
B32B 27/18 (2006. 01)
B32B 27/30 (2006. 01)
B32B 27/36 (2006. 01)
B32B 3/10 (2006. 01)
B32B 3/14 (2006. 01)
B32B 3/18 (2006. 01)

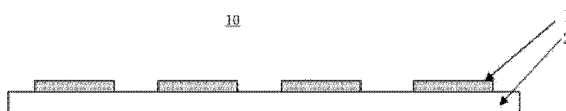
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

热固性硅酮树脂片及其制造方法、以及使用该热固性硅酮树脂片的发光装置及其制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种热固性硅酮树脂片及其制造方法、以及使用该热固性硅酮树脂片的发光装置及其制造方法,所述热固性硅酮树脂片具有形成为 LED 元件形状的含荧光体热固性硅酮树脂层。为了解决上述课题,本发明提供了一种含荧光体热固性硅酮树脂片,其特征在于,其具有:基材薄膜;及,含荧光体热固性硅酮树脂层,其将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在该基材薄膜上形成为 LED 元件形状,且由不具有粘接剂层的单层所构成并在常温下为可塑性的固体或半固体。



1. 一种含荧光体热固性硅酮树脂片,其特征在于,它具有:

基材薄膜;及,

含荧光体热固性硅酮树脂层,该含荧光体热固性硅酮树脂层是将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在该基材薄膜上形成为 LED 元件形状,且由不具有粘接剂层的单层所构成,并且在常温下为可塑性的固体或半固体。

2. 一种含荧光体热固性硅酮树脂片,其特征在于,它具有:

基材薄膜;

含荧光体热固性硅酮树脂层,该含荧光体热固性硅酮树脂层是将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在该基材薄膜上形成为 LED 元件形状,且由不具有粘接剂层的单层所构成,并且在常温下为可塑性的固体或半固体;及,

覆盖薄膜,该覆盖薄膜在该热固性硅酮树脂层上。

3. 如权利要求 1 所述的含荧光体热固性硅酮树脂片,其中,形成在前述基材薄膜上的前述含荧光体热固性硅酮树脂层的厚度为 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 。

4. 如权利要求 2 所述的含荧光体热固性硅酮树脂片,其中,形成在前述基材薄膜上的前述含荧光体热固性硅酮树脂层的厚度为 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求 1~4 中的任一项所述的含荧光体热固性硅酮树脂片,其中,前述含荧光体热固性硅酮树脂层由含有下述物质的热固型硅酮树脂组合物构成:

(A) 树脂结构的有机聚硅氧烷,该树脂结构的有机聚硅氧烷是具有 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及 $\text{R}^3_a\text{R}^4_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 单元,并且前述 R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成,其重复数为 $5 \sim 300$ 个,并且,此处, R^1 、 R^2 及 R^3 独立地表示甲基、乙基、丙基、环己基或苯基, R^4 独立地表示乙烯基或烯丙基, a 为 0、1 或 2, b 为 1 或 2, 且 $a + b$ 为 2 或 3;

(B) 树脂结构的有机氢聚硅氧烷:键结于 (B) 成分中的硅原子上的氢原子相对于 (A) 成分中的乙烯基及烯丙基的合计的摩尔比为 $0.1 \sim 4.0$ 的量,所述树脂结构的有机氢聚硅氧烷是具有 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及 $\text{R}^3_c\text{H}_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$ 单元,并且前述 R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成,其重复数为 $5 \sim 300$ 个,并且,此处, R^1 、 R^2 及 R^3 独立地表示甲基、乙基、丙基、环己基或苯基, c 为 0、1 或 2, d 为 1 或 2, 且 $c + d$ 为 2 或 3;

(C) 铂族金属系催化剂:固化有效量;

(D) 荧光体;

(E) 有机溶剂。

6. 如权利要求 1~4 中的任一项所述的含荧光体热固性硅酮树脂片,其中,相对于前述 (A)~(C) 成分的合计 100 质量份,前述 (D) 成分的荧光体为 $0.1 \sim 300$ 质量份。

7. 如权利要求 1~4 中的任一项所述的含荧光体热固性硅酮树脂片,其中,前述 (D) 成分的荧光体的粒径为 10nm 以上。

8. 一种含荧光体热固性硅酮树脂片的制造方法,其特征在于,其包括:

形成含荧光体热固性硅酮树脂层的工序,该工序将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在基材薄膜上形成为 LED 元件形状,以形成含荧光体热固性硅酮树脂层;及,

被覆盖薄膜的工序,该工序在前述含荧光体热固性硅酮树脂层上被覆盖薄膜。

9. 如权利要求 8 所述的含荧光体热固性硅酮树脂片的制造方法,其中,前述含荧光体

热固性硅酮树脂层通过下述方式形成：将含有溶剂的含荧光体热固性硅酮树脂组合物，进行印刷成型来在前述基材薄膜上形成为 LED 元件形状，并使前述溶剂干燥。

10. 一种发光装置的制造方法，其特征在于，其进行将权利要求 1～4 中的任一项所述的含荧光体热固性硅酮树脂片的形成为 LED 元件形状的含荧光体热固性硅酮树脂层贴附在 LED 元件表面的工序、及使前述含荧光体热固性硅酮树脂层加热固化的工序，

并使前述含荧光体热固性硅酮树脂层固化、粘接、被覆，从而密封 LED 元件。

11. 一种发光装置，其特征在于，其通过权利要求 10 所述的方法所获得，并且具有 LED 元件，所述 LED 元件是通过使含荧光体热固性硅酮树脂层固化、粘接、被覆从而得以密封。

热固性硅酮树脂片及其制造方法、以及使用该热固性硅酮树脂片的发光装置及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有含荧光体热固性硅酮树脂层的热固性硅酮树脂片及其制造方法、以及使用该热固性硅酮树脂片的发光装置及其制造方法。

背景技术

[0002] 已知在发光二极管 (Light Emitting Diode, LED) 领域, 为了进行波长转换而使用荧光体(专利文献 1)。由于硅酮树脂 (silicone resin) 耐光性优异, 因此, 为了密封、保护 LED 元件, 作为被覆材料而受到关注(专利文献 2)。

[0003] 一般来说, 在白色 LED 中, 通过以分散有荧光体的硅酮树脂或环氧树脂来被覆 LED 芯片等方法, 使荧光体分散在芯片附近, 从而将蓝光转换为拟似白光。但是, 如果在荧光体的树脂层中的分散不均匀或者存在偏差, 那么容易引起色移 (color shift), 因此, 制造均匀的白光, 需要荧光体均匀地分散在被覆树脂层中。因此, 例如, 将含荧光体硅酮树脂组合物成型固化并加工成薄膜状之后以粘接剂粘接的方法受到关注。但是, 在该方法中, 有可能在粘接层产生光的泄露、或光的损失, 从而 LED 的亮度等性能无法充分发挥。此外, 还存在以下问题: 将热固性硅酮树脂贴附在 LED 元件上的工序, 其制造工序较为复杂(专利文献 3)。

[0004] 另外, 虽然考虑到使用薄片化的密封剂, 但在该方法中, 存在以下问题: 具有配线垫 (Wire pad) 的 LED 很难仅与焊垫 (Bonding pad) 的钻孔或芯片形状贴合。

[0005] 此外, 在 LED 等中, 对于被覆 LED 元件的树脂层也要求较高的耐热性、耐紫外线性等。另外, 如果可以形成一种树脂层, 其在以往的制造装置中这种荧光体均匀分散, 那么就较为合适。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1: 日本特表 2005-524737 号公报

[0009] 专利文献 2: 日本特开 2004-339482 号公报

[0010] 专利文献 3: 日本特开 2009-094351 号公报

发明内容

[0011] 本发明是鉴于上述情况而完成, 其目的在于, 提供一种含荧光体热固性硅酮树脂片, 其具有含荧光体热固性硅酮树脂层, 所述含荧光体热固性硅酮树脂层可以使荧光体容易地均匀分散, 并与不具有粘接剂层的 LED 元件的表面形状吻合。

[0012] 本发明是为了解决上述课题而完成的, 提供一种含荧光体热固性硅酮树脂片, 其特征在于, 其具有: 基材薄膜; 及, 含荧光体热固性硅酮树脂层, 其将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物, 进行印刷成型来在该基材薄膜上形成为 LED 元件形状, 且由不具有粘接剂层的单层所构成并在常温下为可塑性的固体或半固体。

[0013] 此外,本发明提供一种含荧光体热固性硅酮树脂片,其特征在于,其具有:基材薄膜;含荧光体热固性硅酮树脂层,其将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在该基材薄膜上形成为 LED 元件形状,且由不具有粘接剂层的单层所构成并在常温下为可塑性的固体或半固体;及,覆盖薄膜,其在该热固性硅酮树脂层上。

[0014] 根据这种将热固性硅酮树脂组合物预先形成为 LED 元件形状的含荧光体热固性硅酮树脂片,可以不使用粘接剂就轻松地将含荧光体热固性硅酮树脂层贴附在 LED 元件表面,并通过加热使其固化,从而可以高效地密封 LED 元件。

[0015] 此外,在该情况下,优选为,形成在基材薄膜上的含荧光体热固性硅酮树脂层的厚度为 20 ~ 200 μm 。

[0016] 如果是这种厚度的含荧光体热固性硅酮树脂层,那么波长转换性能良好,形成可操作性良好。

[0017] 另外,在该情况下,优选为,前述含荧光体热固性硅酮树脂层由含有如下物质的热固化硅酮树脂组合物所构成:

[0018] (A) 树脂结构的有机聚硅氧烷,其具有 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及 $\text{R}^3_a\text{R}^4_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 单元(此处, R^1 、 R^2 及 R^3 独立地表示甲基、乙基、丙基、环己基或苯基, R^4 独立地表示乙烯基或烯丙基, a 为 0、1 或 2, b 为 1 或 2,且 $a + b$ 为 2 或 3),前述 R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成,其重复数为 5 ~ 300 个;

[0019] (B) 树脂结构的有机氢聚硅氧烷:键结于 (B) 成分中的硅原子上的氢原子相对于 (A) 成分中的乙烯基及烯丙基的合计的摩尔比为 0.1 ~ 4.0 的量,所述有机氢聚硅氧烷具有 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及 $\text{R}^3_c\text{H}_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$ 单元(此处, R^1 、 R^2 及 R^3 独立地表示甲基、乙基、丙基、环己基或苯基, c 为 0、1 或 2, d 为 1 或 2,且 $c + d$ 为 2 或 3),前述 R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成,其重复数为 5 ~ 300 个;

[0020] (C) 铂族金属系催化剂:固化有效量;

[0021] (D) 荧光体;

[0022] (E) 有机溶剂。

[0023] 如果是这种含荧光体热固性硅酮树脂层,那么耐热性、耐紫外线性均较为优异,可以使荧光体均匀分散,因此优选。

[0024] 另外,在该情况下,优选为,前述 (D) 成分的荧光体相对于前述 (A) ~ (C) 成分的合计 100 质量份为 0.1 ~ 300 质量份。

[0025] 如果是这种物质,那么不易产生荧光体的沉淀等,荧光体易于均匀分散,波长转换也良好,因此优选。

[0026] 另外,在该情况下,优选前述 (D) 成分的荧光体的粒径为 10nm 以上。

[0027] 如果是这种物质,那么荧光体更易于均匀分散,因此优选。

[0028] 另外,本发明还提供一种含荧光体热固性硅酮树脂片的制造方法,其特征在于,其包括:形成含荧光体热固性硅酮树脂层的工序,其将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在基材薄膜上形成为 LED 元件形状,以形成含荧光体热固性硅酮树脂层;及,被覆盖覆盖薄膜的工序,其在前述含荧光体热固性硅酮树脂层上被覆盖覆盖薄膜。

[0029] 这样一来,通过被覆盖覆盖薄膜,可以保护含荧光体热固性硅酮树脂层,除了搬运及处理(hand ling)变得容易之外,由于仅在使用时剥下,因此便利性较高。

[0030] 在该情况下,优选前述含荧光体热固性硅酮树脂层通过如下方式形成:将含有溶剂的含荧光体热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在基材薄膜上形成为 LED 元件形状,并使前述溶剂干燥。

[0031] 如果是这种方法,那么由于通过将含荧光体热固性硅酮树脂层加工成目标形状并对溶剂进行干燥,从而在未固化状态下为可塑性的固体或半固体,因此,处理容易且可操作性良好,可以使含荧光体热固性硅酮树脂层容易地积层并粘接在 LED 元件表面。

[0032] 另外,本发明提供一种发光装置的制造方法,其特征在于,进行将前述含荧光体热固性硅酮树脂片的形成为 LED 元件形状的含荧光体热固性硅酮树脂层贴附在 LED 元件表面的工序、及使前述含荧光体热固性硅酮树脂层加热固化的工序,并使前述含荧光体热固性硅酮树脂层固化、粘接、被覆,从而密封 LED 元件。

[0033] 通过这种方法,可以轻松制造一种具有 LED 元件的发光装置,其含荧光体固化硅酮树脂层与 LED 元件的发光部分吻合。

[0034] 另外,本发明提供一种发光装置,其特征在于,其具有 LED 元件,所述 LED 元件是使前述含荧光体热固性硅酮树脂层固化、粘接、被覆从而得以密封。

[0035] 本发明的热固性硅酮树脂片,由于是通过利用丝网印刷或喷墨等加工方法加工成目标形状并对溶剂进行干燥,从而在未固化状态下为可塑性的固体或半固体,因此,处理容易且可操作性良好,可以使含荧光体热固性硅酮树脂层容易地积层并粘接在 LED 元件表面。此外,由于在未固化状态为可塑性的固体或半固体,因此,经填充的荧光体的分散状态经时性稳定,在保管过程中不会从树脂分离或沉淀,具有稳定维持荧光体均匀分散的热固性硅酮树脂层的效果。

[0036] 此外,即便使用普通的固晶装配机等装配装置,也可以将本发明的热固性硅酮树脂片容易地积层、粘接在 LED 元件表面。

[0037] 而且,利用使经积层的含荧光体热固性硅酮树脂层固化,能以均匀的层厚高效且稳定地形成荧光体均匀分散的热固性硅酮树脂层。此外,由于在所获得的荧光体树脂层中荧光体均匀分散,因此,不易产生色移,具有获得显色性良好且均匀的白光的效果。

附图说明

[0038] 图 1 是表示本发明的热固性硅酮树脂片的结构的剖面图的一个实例。

[0039] 图 2 是表示本发明的热固性硅酮树脂片的结构的剖面图的另一个实例。

[0040] 图 3 是将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在基材薄膜上形成为 LED 元件形状,以形成含荧光体热固性硅酮树脂层的本发明的热固性硅酮树脂片的平面图的一个实例。

[0041] 图 4 是使 LED 元件与陶瓷基板接合的状态的侧视图的一个实例。

[0042] 图 5 是在陶瓷基板上的 LED 元件上贴附含荧光体热固性硅酮树脂层的状态的侧视图的一个实例。

[0043] 图 6 是利用树脂固晶材料将 LED 元件接合在陶瓷基板上之后,使用金线丝将外部连接端子和 LED 元件连接的状态的侧视图的一个实例。

[0044] 图 7 是 LED 元件电极图。

具体实施方式

[0045] 本发明人为了达成上述目的而努力研究,其结果发现:通过使用含荧光体热固性硅酮树脂片,可以使含荧光体热固性硅酮树脂层容易地积层并粘接在 LED 元件表面,如果在未固化状态下为可塑性的固体或半固体,那么经填充的荧光体的分散状态经时性稳定,在保管过程中不会从树脂分离或沉淀,具有稳定维持荧光体均匀分散的树脂层的效果,其中,所述含荧光体热固性硅酮树脂片的特征在于具有:基材薄膜;及,含荧光体热固性硅酮树脂层,其将含有荧光体的热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在该基材薄膜上形成为 LED 元件形状,且由不具有粘接剂层的单层所构成并在常温下为可塑性的固体或半固体。

[0046] 此处,“常温”是指通常状态下的周围温度,一般为 15 ~ 30℃ 的温度范围,典型为 25℃。“半固体”是指:具有可塑性,且在成形为特定的形状时,至少可以保持该形状 1 小时、优选为 8 个小时以上的物质的状态。因此,例如,在常温下具有非常高的粘度的流动性物质本质上具有流动性,然而,由于非常高的粘度,在至少 1 小时的短时间内,对于所赋予的形状用肉眼无法发现变化(即崩溃变形)时,该物质处于半固体的状态。由于前述含荧光体热固性硅酮树脂层在常温下处于固体或半固体的状态,因此,处理性好且可操作性高。

[0047] 含荧光体热固性硅酮树脂层在常温下为可塑性的固体或半固体的状态,但通过加热开始固化。在此时的固化过程中,现象是首先软化。即,固体状态的情况下成为稍显流动性的状态,半固体状态的情况下则成为流动性稍微提高的状态。之后,粘度再上升并趋于固体化。

[0048] 如图 1 所示,本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片 10 具有:基材薄膜 2;及,含荧光体热固性硅酮树脂层 1,其将含荧光体热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在基材薄膜 2 上形成为 LED 元件形状,且由不具有粘接剂层的单层所构成并在常温下为可塑性的固体或半固体。

[0049] 此外,如图 2 所示,作为另一个实例,本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片 11 具有:基材薄膜 2;含荧光体热固性硅酮树脂层 1,其将含荧光体热固性硅酮树脂组合物,进行印刷成型来在该基材薄膜 2 上形成为 LED 元件形状,且由不具有粘接剂层的单层所构成并在常温下为可塑性的固体或半固体;及,覆盖薄膜 8,其在该热固性硅酮树脂层上。

[0050] 从获得良好波长转换性能的方面考虑,形成在基材薄膜 2 上的含荧光体热固性硅酮树脂层 1 的厚度,一般为 10 ~ 200 μm,优选为 20 ~ 100 μm,更优选为 30 ~ 80 μm。由于也与荧光体的粒径、分散浓度有关,因此,期望选择将这些因素考虑在内的厚度。如果荧光体的量为合适量,那么从例如蓝色 LED 获得白光更加容易。此外,为了获得荧光体均匀分散的一定厚度,优选在形成操作方面具有合适厚度的基材薄膜 2。

[0051] 以下,对本发明进一步详细地进行说明。

[0052] 本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片的重要构成要素即含荧光体热固性硅酮树脂层所具有的热固性硅酮树脂组合物,并不特别限制,只要为热固性的硅酮树脂组合物即可,但优选含有以下 (A) 成分 ~ (E) 成分。

[0053] - (A) 树脂结构的含有烯基的有机聚硅氧烷 -

[0054] 热固性硅酮树脂组合物的 (A) 成分也就是树脂结构(即三维网状结构)的有机聚硅氧烷为如下的树脂结构的有机聚硅氧烷,其具有 $R^1SiO_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及 $R^3_aR^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$

单元(此处, R^1 、 R^2 及 R^3 表示甲基、乙基、丙基、环己基或苯基, R^4 表示乙烯基或烯丙基, a 为 0、1 或 2, b 为 1 或 2, 且 $a + b$ 为 2 或 3。), 前述 R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成, 部分地含有其重复数为 5 ~ 300 个、优选为 10 ~ 300 个、更优选为 15 ~ 200 个、进一步优选为 20 ~ 100 个的结构。

[0055] 另外, 前述的 R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成, 其重复数为 5 ~ 300 个的结构, 是指以通式 (1) 所表示的直链状二有机聚硅氧烷链结构,

[0056]



[0057] (此处 m 为 5 ~ 300 的整数)。

[0058] 前述 (A) 成分的有机聚硅氧烷中所存在的 R^2_2SiO 单元整体的至少一部分, 优选为 50 摩尔%以上 (50 ~ 100 摩尔%)、尤其优选为 80 摩尔%以上 (80 ~ 100 摩尔%) 形成在分子中这种以通式 (1) 所表示的链结构。

[0059] 在所述 (A) 成分分子中, R^2_2SiO 单元是以聚合物分子直链状地延伸的方式作用, $R^1SiO_{1.5}$ 单元使聚合物分子分支或者三维网状化。 $R^3_aR^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 单元中的 R^4 (乙烯基或烯丙基) 通过与后述的 (B) 成分所具有的 $R^3_cH_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 单元的键结于硅原子上的氢原子 (即 SiH 基) 进行硅氢加成反应, 而发挥固化本发明的组合物的功能。

[0060] 构成前述 (A) 成分的必须的三种硅氧烷单元的摩尔比, 即 $R^1SiO_{1.5}$ 单元 : R^2_2SiO 单元 : $R^3_aR^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 单元的摩尔比为 90 ~ 24 : 75 ~ 9 : 50 ~ 1, 尤其是在所获得的固化物的特性方面考虑, 优选为 70 ~ 28 : 70 ~ 20 : 10 ~ 2 (其中, 合计为 100)。

[0061] 在该有机聚硅氧烷中, 优选 $R^3_aR^4_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 单元的乙烯基及烯丙基合计存在 0.001mol/100g 以上, 更优选为 0.025mol/100g 以上, 进一步优选为 0.03 ~ 0.3mol/100g。

[0062] 此外, 前述 (A) 成分的通过凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 测定的聚苯乙烯换算重量平均分子量为 3,000 ~ 1,000,000, 尤其是如果在 10,000 ~ 100,000 的范围内, 那么该聚合物为固体或半固体状, 从可操作性、固化性等方面考虑为较适合。

[0063] 这种树脂结构的有机聚硅氧烷可以通过如下方式合成: 使作为各单元的原料的化合物, 以在生成聚合物中上述 3 种硅氧烷单元成为期望的摩尔比的方式进行组合, 例如在酸存在的情况下进行共水解缩合。

[0064] 在以下的记载中, 所使用的组合物的 Me 表示甲基, Et 表示乙基, Ph 表示苯基, 且 Vi 表示乙烯基。

[0065] 此处, 作为 $R^1SiO_{1.5}$ 单元的原料, 可列举 MeSiCl₃、EtSiCl₃、PhSiCl₃、丙基三氯硅烷、环己基三氯硅烷等氯硅烷类; 与这些各种氯硅烷类对应的甲氧基硅烷类等烷氧基硅烷类等。

[0066] 作为 R^2_2SiO 单元的原料, 可列举

- [0067] $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 、
 [0068] $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{PhMeSiO})_n\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 、
 [0069] $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{Ph}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{Cl}$ 、
 [0070] $\text{HOMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{OH}$ 、
 [0071] $\text{HOMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{PhMeSiO})_n\text{SiMe}_2\text{OH}$ 、
 [0072] $\text{HOMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{Ph}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{OH}$ 、
 [0073] $\text{MeOMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{OMe}$ 、
 [0074] $\text{MeOMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{PhMeSiO})_n\text{SiMe}_2\text{OMe}$ 、
 [0075] $\text{MeOMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m(\text{Ph}_2\text{SiO})_n\text{SiMe}_2\text{OMe}$

[0076] (此处, $m = 5 \sim 150$ 的整数(平均值), $n = 5 \sim 300$ 的整数(平均值))等。

[0077] 此外, $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 单元表示下述单元中选出的 1 种硅氧烷单元或 2 种以上硅氧烷单元的组合: $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}$ 单元、 $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{0.5}$ 单元、 R^4_2SiO 单元、及 $\text{R}^3\text{R}^4_2\text{SiO}_{0.5}$ 单元。作为其原料,可列举 Me_2ViSiCl 、 MeViSiCl_2 、 Ph_2ViSiCl 、 PhViSiCl_2 等氯硅烷类;与这些各种氯硅烷对应的甲氧基硅烷类等烷氧基硅烷类等。

[0078] 另外,在本发明中,前述(A)成分的有机聚硅氧烷的构成(A)成分的硅氧烷单元的 90 摩尔%以上(90 ~ 100 摩尔%)、尤其是 95 摩尔%以上(95 ~ 100 摩尔%)为 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及 $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 单元这三种硅氧烷单元,也可以是 0 ~ 10 摩尔%、尤其是 0 ~ 5 摩尔%为其它的硅氧烷单元。具体而言,在通过上述的原料化合物的共水解及缩合来制造(A)成分的有机聚硅氧烷时,除 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及/或 $\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ 单元之外,有时会附带产生具有硅烷醇基的硅氧烷单元。(A)成分的有机聚硅氧烷通常也可以相对于全硅氧烷单元,含有这种含硅烷醇基硅氧烷单元 10 摩尔%以下(0 ~ 10 摩尔%),优选为 5 摩尔%以下(0 ~ 5 摩尔%)左右。作为上述含硅烷醇基硅氧烷单元,可列举例如 $\text{R}^1(\text{HO})\text{SiO}$ 单元、 $\text{R}^1(\text{HO})_2\text{SiO}_{0.5}$ 单元、 $\text{R}^2_2(\text{HO})\text{SiO}_{0.5}$ 单元、 $\text{R}^3\text{R}^4(\text{HO})\text{SiO}_{(3-a-b)/2}$ 单元、 $\text{R}^3\text{R}^4_2(\text{HO})_2\text{SiO}_{(2-a-b)/2}$ 单元(此处, $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 a 及 b 如前所述)。

[0079] - (B) 树脂结构的有机氢聚硅氧烷 -

[0080] 热固性硅酮树脂组合物的(B)成分也就是树脂结构(即三维网状结构)的有机氢聚硅氧烷为如下的树脂结构的有机氢聚硅氧烷,其具有 $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元、 R^2_2SiO 单元及 $\text{R}^3\text{H}_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$ 单元(此处, R^1 、 R^2 、 R^3 表示甲基、乙基、丙基、环己基或苯基, c 为 0、1 或 2, d 为 1 或 2, 且 $c + d$ 为 2 或 3), 前述 R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成, 部分地含有其重复数为 5 ~ 300 个、优选为 10 ~ 300 个、更优选为 15 ~ 200 个、进一步优选为 20 ~ 100 个直链状的硅氧烷结构。

[0081] 另外, R^2_2SiO 单元的至少一部分连续重复而成, 其重复数为 5 ~ 300 个的结构是指, 关于(A)成分是如上所述, (B)成分中存在的 R^2_2SiO 单元的至少一部分优选 50 摩尔%以上(50 ~ 100 摩尔%)、尤其优选 80 摩尔%以上(80 ~ 100 摩尔%) 在(B)成分的分子中形成以前述通式(1)所表示的直链状二有机聚硅氧烷链结构。

[0082] 在(B)成分的分子中, R^2_2SiO 单元是以聚合物分子直链状地延伸的方式作用, $\text{R}^1\text{SiO}_{1.5}$ 单元使聚合物分子分支或者三维网状化。 $\text{R}^3\text{H}_d\text{SiO}_{(4-c-d)/2}$ 单元中的键结于硅原子上的氢原子, 通过与前述(A)成分具有的烯基进行硅氢加成反应, 而发挥固化本发明的组合物的功能。

[0083] 构成 (B) 成分的必须的三种硅氧烷单元的摩尔比, 即 $R^1SiO_{1.5}$ 单元 : R^2SiO 单元 : $R^3H_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 单元的摩尔比为 $90 \sim 24 : 75 \sim 9 : 50 \sim 1$, 尤其是在所获得的固化物的特性方面, 考虑优选为 $70 \sim 28 : 70 \sim 20 : 10 \sim 2$ (其中, 合计为 100)。

[0084] 此外, 前述 (B) 成分的通过 GPC 测定的聚苯乙烯换算重量平均分子量为 $3,000 \sim 1,000,000$, 尤其是从可操作性、固化物的特性等方面考虑, 优选处于 $10,000 \sim 100,000$ 范围的平均分子量。

[0085] 这种树脂结构的有机氢聚硅氧烷可以通过如方式合成: 使作为各单元的原料的化合物, 以在生成聚合物中前述 3 种硅氧烷单元成为期望的摩尔比的方式组合, 并进行共水解。

[0086] 此处, 作为 $R^1SiO_{1.5}$ 单元的原料, 可列举 $MeSiCl_3$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $PhSiCl_3$ 、丙基三氯硅烷、环己基三氯硅烷、或与各种氯硅烷对应的甲氧基硅烷等烷氧基硅烷等。

[0087] 作为 R^2SiO 单元的原料, 可列举

[0088] $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2Cl$ 、

[0089] $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2Cl$ 、

[0090] $ClMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2Cl$ 、

[0091] $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2OH$ 、

[0092] $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2OH$ 、

[0093] $HOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2OH$ 、

[0094] $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_nSiMe_2OMe$ 、

[0095] $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(PhMeSiO)_nSiMe_2OMe$ 、

[0096] $MeOMe_2SiO(Me_2SiO)_m(Ph_2SiO)_nSiMe_2OMe$

[0097] (此处, $m = 5 \sim 150$ 的整数 (平均值), $n = 5 \sim 300$ 的整数 (平均值)) 等。

[0098] 此外, $R^3H_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 单元表示下述单元中选出的 1 种或 2 种以上的硅氧烷单元的任意组合: R^3HSiO 单元、 $R^2HSiO_{0.5}$ 单元、 H_2SiO 单元、 $R^3H_2SiO_{0.5}$ 单元, 作为其原料, 可列举 Me_2HSiCl 、 $MeHSiCl_2$ 、 Ph_2HSiCl 、 $PhHSiCl_2$ 等氯硅烷类; 与这些氯硅烷类对应的甲氧基硅烷类等烷氧基硅烷类等。

[0099] 另外, 在本发明中, (B) 成分的有机氢聚硅氧烷的构成 (B) 成分的硅氧烷单元的 90 摩尔%以上 ($90 \sim 100$ 摩尔%)、尤其是 95 摩尔%以上 ($95 \sim 100$ 摩尔%) 为 $R^1SiO_{1.5}$ 单元、 R^2SiO 单元、及 $R^3H_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 单元这三种硅氧烷单元, 也可以是 0 ~ 10 摩尔%、尤其是 0 ~ 5 摩尔% 为其它的硅氧烷单元。具体而言, 通过上述的原料化合物的共水解及缩合来制造 (B) 成分的有机聚硅氧烷时, 除 $R^1SiO_{1.5}$ 单元、 R^2SiO 单元、及 $R^3H_dSiO_{(4-c-d)/2}$ 单元之外, 有时会附带产生具有硅烷醇基的硅氧烷单元。(B) 成分的有机聚硅氧烷通常也可以相对于全硅氧烷单元, 含有这种含硅烷醇基硅氧烷单元 10 摩尔%以下 ($0 \sim 10$ 摩尔%), 优选为 5 摩尔%以下 ($0 \sim 5$ 摩尔%) 左右。作为上述含硅烷醇基硅氧烷单元, 可列举例如 $R^1(HO)SiO$ 单元、 $R^1(HO)_2SiO_{0.5}$ 单元、 $R^2(HO)SiO_{0.5}$ 单元、 $R^3H_d(HO)SiO_{(3-c-d)/2}$ 单元、 $R^3H_d(HO)_2SiO_{(2-c-d)/2}$ 单元 (此处, $R^1 \sim R^3$ 、 c 及 d 如前所述)。

[0100] (B) 成分的有机氢聚硅氧烷的调配量, 按键结于 (B) 成分中的硅原子上的氢原子 (SiH 基) 相对于 (A) 成分中的乙烯基及烯丙基的合计量的摩尔比, 为 $0.1 \sim 4.0$ 的量, 尤其优选为 $0.5 \sim 3.0$ 、进一步优选为 $0.8 \sim 2.0$ 的量。如果在 0.1 以上, 那么进行固化反应, 可

以获得有机硅固化物,如果设为 4.0 以下,未反应的 SiH 基不会大量地残留在固化物中,不用担心固化物的物性会经时变化。

[0101] - (C) 铂族金属系催化剂 -

[0102] 该催化剂成分是为了促进热固性硅酮树脂组合物的加成固化反应而调配的成分,可列举铂系、钯系、铑系的催化剂。从成本等观点考虑可列举铂、铂黑、氯铂酸等铂系催化剂,例如 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2PtCl_6 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 K_2PtCl_4 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (m 为正整数)等、或它们与烯烃等烃及含有乙醇或乙烯基的有机聚硅氧烷的络合物等。这些催化剂也可以单独使用 1 种,也可以组合 2 种以上使用。

[0103] (C) 成分的调配量为用于固化的有效量即可,通常相对于前述 (A) 及 (B) 成分的合计量,作为铂族金属,以质量换算为 0.1 ~ 500ppm,尤其优选 0.5 ~ 100ppm 的范围来使用。

[0104] - (D) 荧光体 -

[0105] (D) 成分的荧光体只要为公知的荧光体那么任何一种皆可,其调配量相对于构成含荧光体热固性硅酮树脂层的热固性硅酮树脂组合物的 (A) ~ (C) 成分的合计 100 质量份,通常优选为 0.1 ~ 300 质量份,更优选为 10 ~ 300 的范围。(D) 成分的荧光体的平均粒径,可以利用激光衍射法所实施的粒度分布测定中的质量平均值 D_{50} (或中值径) 的方式求出。通常其平均粒径在 10nm 以上即可,优选 10nm ~ 10 μm ,更优选使用 10nm ~ 1 μm 左右的荧光体。

[0106] 荧光物质例如为如下者即可:吸收来自以氮化物系半导体为发光层的半导体发光二极管的光,并波长转换为不同波长的光。优选为例如由下述的荧光体中选出的至少任意 1 种以上:主要被 Eu、Ce 等镧系元素活化的氮化物系荧光体及氮氧化物系荧光体;主要被 Eu 等镧系、Mn 等过渡金属系元素活化的碱土类金属卤素磷灰石荧光体;碱土类金属硼酸卤素荧光体;碱土类金属铝酸盐荧光体;碱土类金属硅酸盐荧光体;碱土类金属硫化物荧光体;碱土类金属硫代镓荧光体;碱土类金属氮化硅荧光体;锆烷酸盐荧光体;或主要被 Ce 等镧系元素活化的稀土类铝酸盐荧光体、稀土类硅酸盐荧光体;或主要被 Eu 等镧系元素活化的有机及有机络合物荧光体;Ca-Al-Si-O-N 系氧氮化物玻璃荧光体等。作为具体例,可使用下述的荧光体,但并不限制于此。下述中, M 为 Sr、Ca、Ba、Mg、Zn 中选出的至少 1 种元素, X 为 F、Cl、Br、I 中选出的至少 1 种, R 为 Eu、Mn、或 Eu 与 Mn 的组合中选出的任意一种。

[0107] 主要被 Eu、Ce 等镧系元素活化的氮化物系荧光体有 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 等。此外,除 $\text{M}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$ 之外,还有 $\text{MSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 、 $\text{M}_{1.8}\text{Si}_5\text{O}_{0.2}\text{N}_8:\text{Eu}$ 、 $\text{M}_{0.9}\text{Si}_7\text{O}_{0.1}\text{N}_{10}:\text{Eu}$ 等。

[0108] 主要被 Eu、Ce 等镧系元素活化的氮氧化物系荧光体有 $\text{MSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}$ 等。

[0109] 主要被 Eu 等镧系或 Mn 等过渡金属系元素活化的碱土类金属卤素磷灰石荧光体有 $\text{M}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}:\text{R}$ 等。

[0110] 碱土类金属硼酸卤素荧光体有 $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{R}$ (M 为 Sr、Ca、Ba、Mg、Zn 中选出的至少 1 种。X 为 F、Cl、Br、I 中选出的至少 1 种。R 为 Eu、Mn、Eu 与 Mn 中选出的任意 1 种以上。) 等。

[0111] 碱土类金属铝酸盐荧光体有 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{R}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{R}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{R}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{R}$ 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{12}:\text{R}$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{R}$ (R 为 Eu、Mn、Eu 与 Mn 的任意 1 种以上。) 等。

[0112] 碱土类金属硫化物荧光体有 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 等。

[0113] 主要被 Ce 等镧系元素活化的稀土类铝酸盐荧光体有以 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ 、

$(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12} : Ce$ 、 $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12}$ 的组合式所表示的 YAG 系荧光体等。此外,还有用 Tb、Lu 等将 Y 的一部分或全部置换的 $Tb_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Lu_3Al_5O_{12} : Ce$ 等。

[0114] 其它的荧光体有 $ZnS : Eu$ 、 $Zn_2GeO_4 : Mn$ 、 $MGa_2S_4 : Eu$ 等。

[0115] 上述的荧光体也可以根据期望,取代 Eu,或除 Eu 之外还可以含有 Tb、Cu、Ag、Au、Cr、Nd、Dy、Co、Ni、Ti 中选出的 1 种以上。

[0116] Ca-Al-Si-O-N 系氧氮化物玻璃荧光体是指如下的荧光体:以摩尔%表示,将 $CaCO_3$ 换算成 CaO 设为 20 ~ 50 摩尔%,将 Al_2O_3 设为 0 ~ 30 摩尔%,将 SiO 设为 25 ~ 60 摩尔%,将 AlN 设为 5 ~ 50 摩尔%,将稀土类氧化物或过渡金属氧化物设为 0.1 ~ 20 摩尔%,并以 5 种成分合计为 100 摩尔%的氧氮化物玻璃为母体材料。另外,在以氧氮化物玻璃为母体材料的荧光体中,优选氮含量在 5 质量%以下,优选除稀土类氧化物离子之外,将作为敏化剂的其它的稀土类元素离子作为稀土类氧化物,并在荧光玻璃中包含 0.1 ~ 10 摩尔%范围的含量作为共活化剂。

[0117] 此外,也可以使用除前述荧光体之外的荧光体即具有相同的性能、效果 的荧光体。

[0118] - (E) 有机溶剂 -

[0119] 有机溶剂为将前述 (A) ~ (D) 成分均匀溶解并印刷所必要的成分,只要为可溶解 (A) ~ (C) 成分的有机溶剂即可,种类并无特别限制,但从干燥性考虑,优选沸点为 80℃ ~ 200℃,添加量相对于前述 (A) ~ (D) 成分优选为 1 ~ 50 质量%。作为溶剂,可列举甲苯、二甲苯、正庚烷、环己酮、二甘醇二甲醚有机硅系溶剂六甲基二硅氧烷等。

[0120] - 其它的调配剂 -

[0121] 热固性硅酮树脂组合物中除前述的成分之外,还可以根据需要调配其自身公知的各种添加剂。

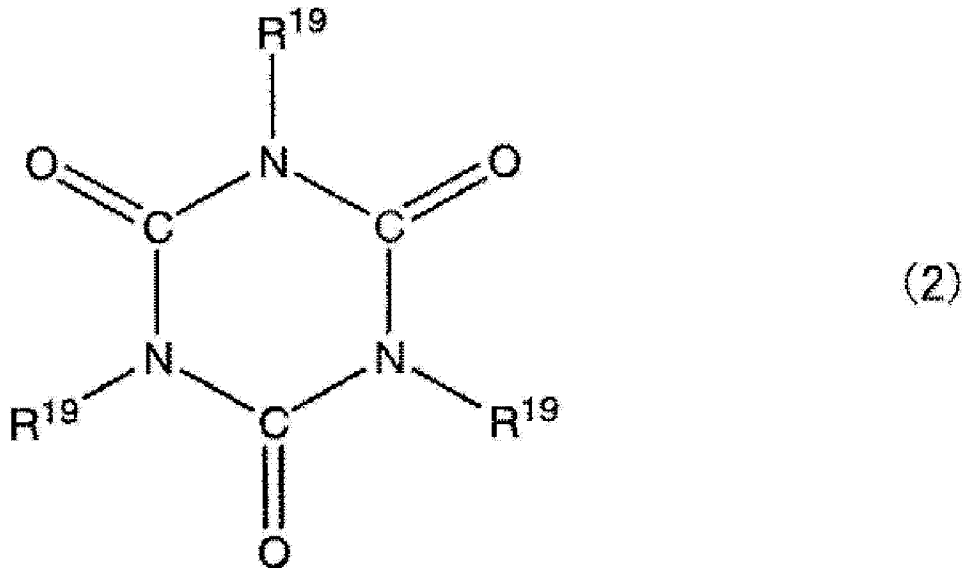
[0122] 无机填充材料:

[0123] 以用于降低热膨胀系数等为目的,也可以添加无机填充材料。作为无机填充材料,可列举例如气相二氧化硅(热解法二氧化硅, fumed silica)、气相二氧化钛、气相氧化铝等补强性无机填充材料、熔融二氧化硅、矾土、碳酸钙、硅酸钙、二氧化钛、三氧化二铁、氧化锌等非补强性无机填充材料等。前述 (A) 及 (B) 成分的合计量每 100 质量份可按合计 100 质量份以下(0 ~ 100 质量份)范围,适当调配这些无机填充材料。

[0124] 增粘剂:

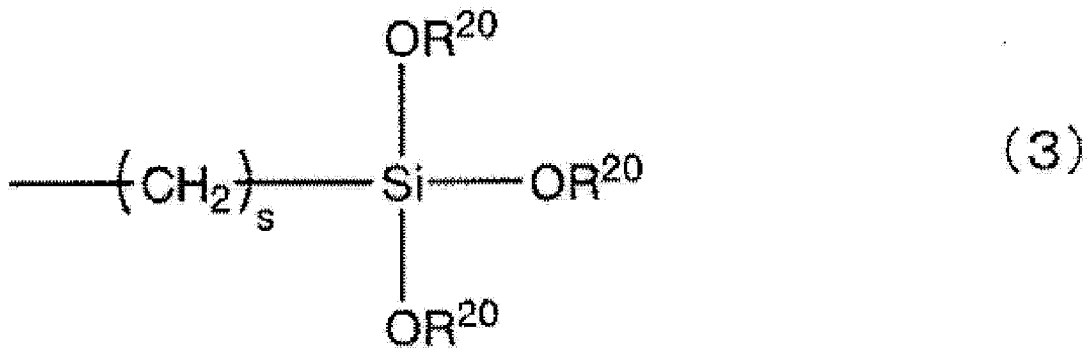
[0125] 此外,为了对热固性硅酮树脂组合物赋予粘接性,可以根据需要添加增粘剂。作为增粘剂,可列举例如有机硅氧烷低聚物、由以下述通式 (2) 所表示的有机氧甲硅烷基改性异氰脲酸酯化合物及 / 或其水解缩合物(有机硅氧烷改性异氰脲酸酯化合物)等,其中,所述有机硅氧烷低聚物,直链状或环状的硅原子数为 4 ~ 50 个,优选为 4 ~ 20 个左右,且每分子中含有由下述基团所构成的官能团中选出的至少 2 种、优选 2 种或 3 种的基团:键结于硅原子上的氢原子(SiH 基)、键结于硅原子上的烯基(例如 Si-CH = CH₂ 基)、烷氧基(例如三甲氧基硅烷基)、环氧基(例如环氧丙氧丙基、3,4-环氧环己基乙基)。

[0126]



[0127] (式中, R^{19} 为由下述式 (3) 所表示的有机基、或含有脂肪族不饱和键的一价烃基, 但 R^{19} 的至少 1 个为式 (3) 的有机基,

[0128]

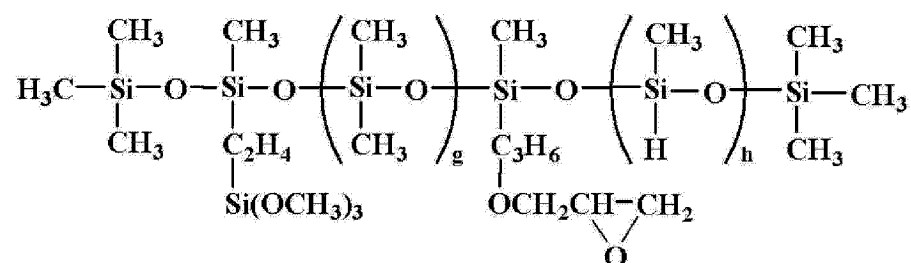
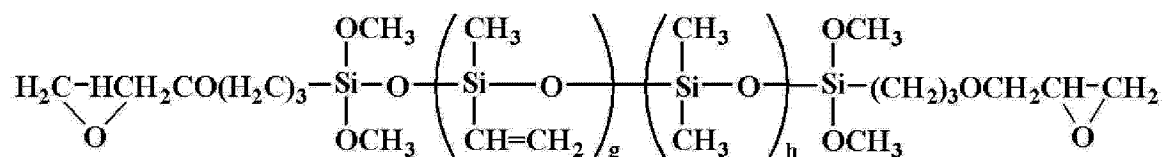
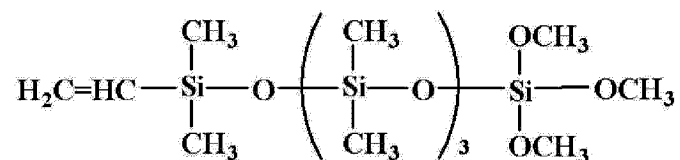
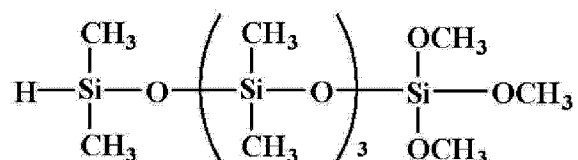


[0129] (此处, R^{20} 为氢原子或碳原子数 1 ~ 6 的一价烃基, s 为 1 ~ 6、尤其是 1 ~ 4 的整数)。

[0130] 作为通式 (2) 中的 R^{19} 的含有脂肪族不饱和键的一价烃基, 可列举乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、己烯基等碳原子数 2 ~ 8、尤其是 2 ~ 6 的烯基; 环己烯基等碳原子数 6 ~ 8 的环烯基等。此外, 作为式 (3) 中的 R^{20} 的一价烃基, 可列举例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基等烷基; 对于上述 R^{19} 示例的烯基及环烯基, 还有苯基等的芳基等碳原子数 1 ~ 8、尤其是 1 ~ 6 的一价烃基, 优选烷基。

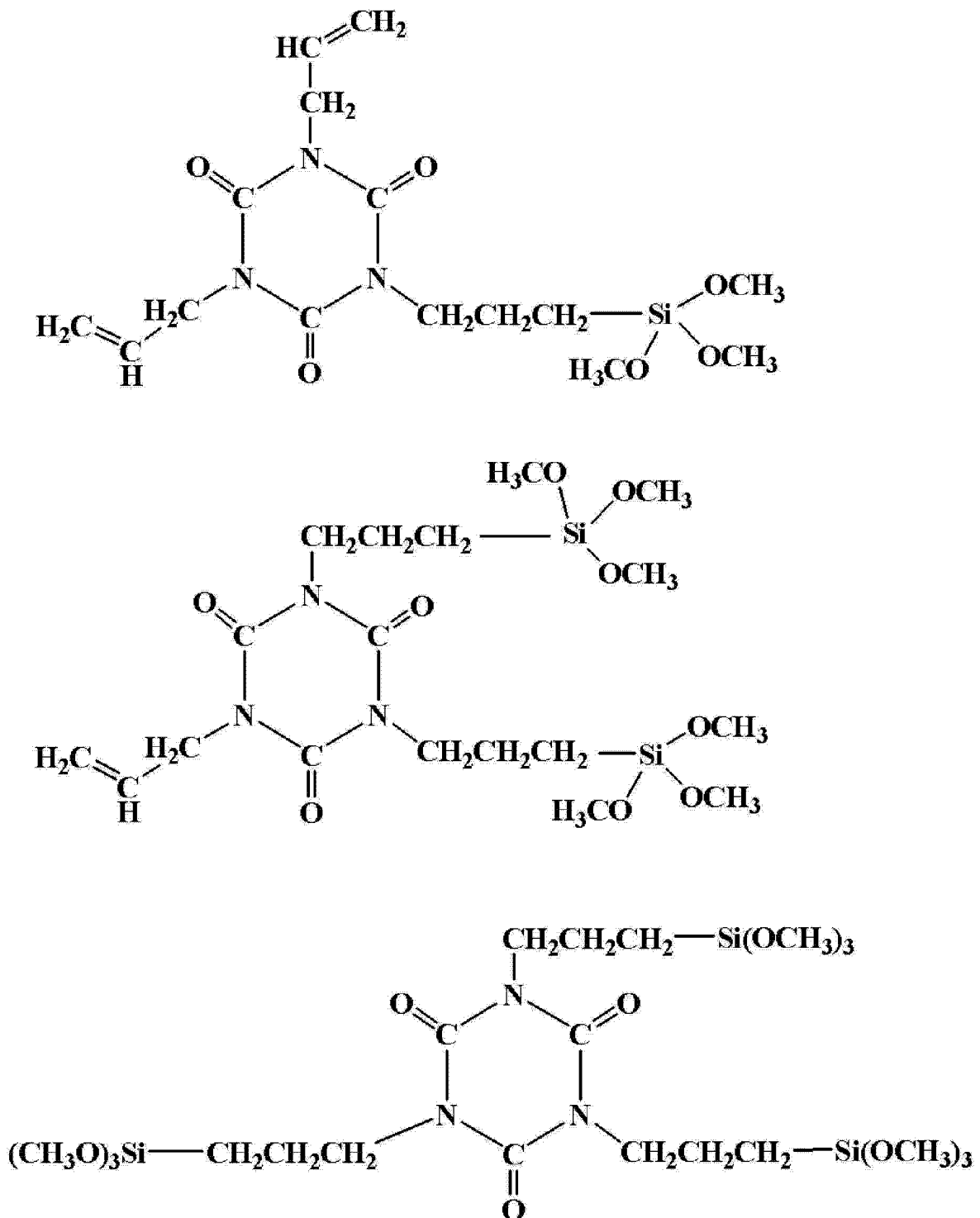
[0131] 另外, 作为增粘剂, 可列举 1,5-环氧丙氧基丙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷 (1,5-glycidoxypropyl-1,3,5,7-tetramethyl cyclo tetrasiloxane)、1-环氧丙氧基丙基-5-三甲氧基硅烷基乙基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷 (1-glycidoxypropyl-5-trimethoxysilyl ethyl-1,3,5,7-tetramethyl cyclo tetrasiloxane) 等、以及由下述式所表示的化合物。

[0132]



[0133] (式中, g 及 h 分别为 $0 \sim 50$ 范围内的正整数, $g + h$ 满足 $2 \sim 50$, 优选满足 $4 \sim 20$ 。)

[0134]



[0136] 上述的有机硅化合物内,作为给所获得的固化物带来尤其良好的粘接性的化合物,为每分子中具有硅键结烷氧基、及烯基或硅键结氢原子(SiH基)的有机硅化合物。

[0137] 增粘剂的调配量,相对于前述(A)成分100质量份,通常可调配10质量份以下(即0~10质量份),优选可调配0.1~8质量份,更优选可调配0.2~5质量份左右。如果在10质量份以下,那么不会对固化物的硬度产生不良影响,不用担心会增加表面粘性。

[0138] 另外,根据需要,能以含荧光体热固性硅酮树脂层在常温下维持固体或半固体而不成为液态的程度,添加液态硅酮(silicone)成分。作为这种液态硅酮成分,优选常温(25℃)下粘度1~100,000MPa·s左右的液态硅酮成分,可列举例如乙烯基硅氧烷、氢硅氧

烷、烷氧基硅氧烷、羟基硅氧烷及它们的混合物,添加量以含荧光体热固性硅酮树脂层在常温下维持固体或半固体为条件,通常相对于整个含荧光体热固性硅酮树脂层为 50 质量% 以下。

[0139] 反应抑制剂:

[0140] 热固性硅酮树脂组合中可根据需要适当调配反应抑制剂。添加反应抑制剂的目的在于抑制硅氢加成产生导致的固化反应,并改善保存性。作为该反应抑制剂,可列举例如如四甲基四乙烷基环四硅氧烷的高含乙烯基的有机聚硅氧烷、三烯丙基异氰脲酸酯、烷基马来酸酯(alkyl maleate)、炔属醇类及其硅烷改性物及硅氧烷改性物、过氧化氢、四甲基乙二胺、苯并三唑及由它们的混合物所构成的组群中选出的化合物等。反应抑制剂每前述(A)成分 100 质量份,通常添加 0.001 ~ 1.0 质量份,优选添加 0.005 ~ 0.5 质量份。

[0141] 作为本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片的一典型例,可列举将含荧光体硅酮树脂层成型在基材薄膜上以形成为 LED 组件形状的片,所述含荧光体硅酮树脂层具有含有前述(A) ~ (E)成分的热固性硅酮树脂组合物。

[0142] - 制备及固化条件 -

[0143] 本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片的制造中所使用的热固性硅酮树脂组合物,通过将前述(A) ~ (E)成分、及根据需要调配的任意成分均匀混合,来分别制备荧光体的含有物。通常分成两份液体保存以免进行固化,在使用时将两份液体混合后移至下一工序。当然也可以添加少量前述的炔属醇等反应抑制剂作为一份液体使用。

[0144] <含荧光体热固性硅酮树脂片的制造方法>

[0145] 为了制造本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片,例如如图 2 所示,利用丝网印刷机或喷墨印刷机,将含荧光体热固性硅酮树脂组合物印刷加工在基材薄膜 2 上以形成为 LED 元件形状,并干燥溶剂来形成含荧光体热固性硅酮树脂层 1,在该含荧光体热固性硅酮树脂层 1 上被覆盖覆盖薄膜 8 并加工成片状。基材薄膜 2 及覆盖薄膜 8 的厚度根据硅酮树脂层 1 的厚度适当选择,但该硅酮树脂片的厚度为 20 ~ 400 μm ,优选 20 ~ 300 μm 。

[0146] 含荧光体热固性硅酮树脂片通常冷藏保存。

[0147] <发光装置的制造方法或发光装置>

[0148] 为了获得本发明的发光装置、或制造本发明的发光装置,使用由上述所获得的含荧光体热固性硅酮树脂片并通过下述示例的方法来密封 LED 元件。

[0149] 例如如图 3 所示,将基材薄膜 2 上的含荧光体热固性硅酮树脂层 1,如图 4、5 所示地贴附至 LED 元件 3,所述 LED 元件 3 利用树脂固晶材料接合在陶瓷基板 5 上。含荧光体热固性硅酮树脂层 1 利用加热而固化,但在固化过程中一旦软化之后粘度就会上升并趋于固体化,因此,即便贴附在图 6 所示的金线 4 上,也不会对金线 4 造成损伤,并可以密封 LED 元件 3。搭载有利用该方式密封的多个 LED 的基板,通常以硅酮树脂层被覆,并在固化密封之后进行切割而单片化。在与外部端子的连接用金凸块(gold bump)等代替金线接合的 LED 装置中,可以与连接有金线的情况同样地进行密封。这样一来,发挥将从 LED 元件 3 发出的光的波长转换为所需波长的作用,同时,被覆 LED 元件 3 并进行保护及密封。

[0150] 使用本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片,可以制造如图 7 所示的形成有金电极 6、外部导线 7 的 LED 元件。

[0151] 固化的含荧光体热固性硅酮树脂层,形成高硬度和无表面粘性的挠性固化物,可

以将从 LED 发出的蓝光转换成无色移且均匀的白光。

[0152] 在通过面朝上 (face up) 形式将基板和 LED 元件接合的情况下, 预先将含荧光体硅酮树脂层层压在 LED 元件上, 在固化后用金凸块等将外部导线接合, 之后, 注入含有二氧化硅等的硅酮树脂或环氧树脂, 并使其固化, 对凸块和 LED 元件进行保护。

[0153] 另外, 含荧光体热固性硅酮树脂层向 LED 元件上的压接, 通常可以在室温 ~ 300°C 以下、10MPa 以下 (通常 0.01 ~ 10MPa) 的加压下进行, 优选为 5MPa 以下 (例如 0.1 ~ 5MPa)、尤其优选为 0.5 ~ 5MPa 的加压。

[0154] 含荧光体热固性硅酮树脂层如前所述, 用 A 阶段 (未反应) 状态的硅酮树脂就可形成, 因此, 在上述温度下容易软化, 之后固体化。因此, 无需追随电极的凹凸改变厚度就可以进行密封。

[0155] 在 A 阶段 (未反应状态) 加热时的粘度过低的情况下, 预先在 50°C ~ 100°C 的温度气氛下放置至希望的粘度, 可以加快反应。这是在本发明的范围内可自由选择的内容。

[0156] 此外, 含荧光体热固性硅酮树脂层的“软化温度”是指树脂软化的温度即软化点, 其测定方法各种各样, 但在本发明中是使用如 SII 公司制造的 SS6100 的装置, 用热力学分析 (Thermomechanical analysis, TMA) 通过针入度法 (Penetration method) (对针埋入树脂的过程进行测定, 由试样的变形测定软化温度的方法) 测定的软化温度。含荧光体热固性硅酮树脂层的软化温度通常为 35 ~ 100°C, 优选为 40 ~ 80°C 范围。

[0157] 固化通常在 50 ~ 200°C、尤其是以 70 ~ 180°C 进行 1 ~ 30 分钟、尤其进行 2 ~ 10 分钟。此外, 可以在 50 ~ 200°C、尤其是以 70 ~ 180°C 进行 0.1 ~ 10 小时、尤其是 1 ~ 4 小时的后固化。

[0158] [实施例]

[0159] 以下示出合成例、制备例、实施例及比较例, 并具体地说明本发明。另外, 在下述例中粘度为 25°C 的值。此外, 重量平均分子量为通过凝胶渗透色谱法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 测定的聚苯乙烯换算值。

[0160] [合成例 1]

[0161] - 含乙烯基有机聚硅氧烷树脂 (A1) -

[0162] 将以 PhSiCl_3 所表示的有机硅烷 : 27mol、 $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$: 1mol、 MeViSiCl_2 : 3mol 溶解于甲苯溶剂后, 滴入至水中, 进行共水解, 另外, 通过水洗、碱洗进行中和、脱水后, 汽提溶剂, 合成含乙烯基树脂 (A1)。该树脂其构成的硅氧烷单元及以 $[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]$ 所表示的结构的组合比以式 : $[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.27}[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]_{0.01}[\text{MeViSiO}_{2/2}]_{0.03}$ 所表示。该树脂的重量平均分子量为 62,000, 熔点为 60°C。

[0163] [合成例 2]

[0164] - 含氢硅烷基有机聚硅氧烷树脂 (B1) -

[0165] 将以 PhSiCl_3 所表示的有机硅烷 : 27mol、 $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$: 1mol、 MeHSiCl_2 : 3mol 溶解于甲苯溶剂后, 滴入至水中, 进行共水解, 另外, 通过水洗、碱洗进行中和、脱水后, 汽提溶剂, 合成含氢硅烷基树脂 (B1)。该树脂其构成的硅氧烷单元及以 $[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]$ 所表示的结构的组合比以式 : $[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.27}[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]_{0.01}[\text{MeHSiO}_{2/2}]_{0.03}$ 所表示。该树脂的重量平均分子量为 58,000, 熔点为

58℃。

[0166] [合成例 3]

[0167] - 含乙烯基有机聚硅氧烷树脂 (A2)-

[0168] 将以 PhSiCl_3 表示的有机硅烷:27mol、 $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$:1mol、 Me_2ViSiCl :3mol 溶解于甲苯溶剂后,滴入至水中,进行共水解,另外,通过水洗、碱洗进行中和、脱水后,汽提溶剂,合成含乙烯基树脂 (A2)。该树脂其构成的硅氧烷单元及以 $[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]$ 所表示的结构组合比以式: $[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.27}[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]_{0.01}[\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2}]_{0.03}$ 所表示。该树脂的重量平均分子量为 63,000,熔点为 63℃。

[0169] [合成例 4]

[0170] - 含氢硅烷基有机聚硅氧烷树脂 (B2)-

[0171] 将以 PhSiCl_3 表示的有机硅烷:27mol、 $\text{ClMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}\text{SiMe}_2\text{Cl}$:1mol、 Me_2HSiCl :3mol 溶解于甲苯溶剂后,滴入至水中,进行共水解,另外,通过水洗、碱洗进行中和、脱水后,汽提溶剂,合成含氢硅烷基树脂 (B2)。该树脂其构成的硅氧烷单元及以 $[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]$ 所表示的结构组合比以式: $[\text{PhSiO}_{3/2}]_{0.27}[-\text{SiMe}_2\text{O}-(\text{Me}_2\text{SiO})_{33}-\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]_{0.01}[\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2}]_{0.03}$ 所表示。该树脂的重量平均分子量为 57,000,熔点为 56℃。

[0172] [制备例 1]

[0173] (热固性硅酮树脂的组合物的制备例 1)

[0174] 相对于基础组合物 90 质量份,再添加粒径 $5\ \mu\text{m}$ (平均粒径)的荧光体 (YAG) 10 质量份、甲苯 30g 并用行星搅拌机充分搅拌,制备出热固性硅酮树脂组合物,所述基础组合物,添加有合成例 1 的含乙烯基有机聚硅氧烷树脂 (A1):189g、合成例 2 的含氢硅烷基有机聚硅氧烷树脂 (B1):189g、作为反应抑制剂的炔属醇系乙炔基环己醇 0.2g、氯铂酸的辛醇改性溶液:0.1g。该组合物为在 25℃时的粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的液体。

[0175] [制备例 2]

[0176] (热固性硅酮树脂的组合物的制备例 2)

[0177] 代替在合成例 1 中制备的含乙烯基有机聚硅氧烷 (A1),相对于市售的加成反应固化有机硅清漆即 KJR-632L-1 (商品名、信越化学工业(株)制造)70 质量份,添加与实施例 1 相同的粒径 $5\ \mu\text{m}$ (平均粒径)的荧光体 (YAG) 30 质量份、甲苯 30g,并用行星搅拌机充分搅拌,制备出硅酮树脂组合物,所述市售的加成反应固化有机硅清漆即 KJR-632L-1,以不含有重复单元数 5~300 个的直链状二有机聚硅氧烷链结构而在常温下为液体的含乙烯基有机聚硅氧烷树脂为主剂。该组合物为在 25℃时的粘度为 $10\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的液体。

[0178] [比较制备例 1]

[0179] (热固性硅酮树脂的组合物的比较制备例 1)

[0180] 相对于基础组合物 70 质量份,再添加粒径 $5\ \mu\text{m}$ (平均粒径)的荧光体 (YAG) 30 质量份之后,用将它们加温至 60℃的行星搅拌机充分搅拌,制备出硅酮树脂组合物,所述基础组合物,添加有合成例 3 的含乙烯基树脂 (A2):189g、合成例 4 的含氢硅烷基树脂 (B2):189g、作为反应抑制剂的炔属醇系的乙炔基环己醇:0.2g、氯铂酸的辛醇改性溶液:0.1g。该组合物在 25℃时为可塑性的固体。与制备例 1 相同地对所获得的组合物的软化点进行测定之后,结果为 65℃。

[0181] [实施例 1]

[0182] (1) 含荧光体硅酮树脂片的制作

[0183] 使用丝网印刷机将制备例 1 的组合物印刷在氟树脂(PTFE 薄膜)的基材薄膜上并印刷成目标元件形状,再使用 100℃干燥机干燥 5 分钟,成形为氟树脂(PTFE 薄膜)厚度 50 μm 的片状作为覆盖薄膜。

[0184] (2) 陶瓷基板上的 LED 元件的密封

[0185] 将在实施例 1 中所获得的热固性硅酮树脂片,按基材薄膜及覆盖薄膜与芯片的配置对准,并从树脂片的一面剥掉覆盖薄膜之后,以露出的含荧光体硅酮树脂层面与 LED 芯片接触的方式载置于 GaN 系 LED 元件上之后,从另一面去除掉基材薄膜。然后,以 150℃加热 5 分钟后,含荧光体硅酮树脂层在 LED 元件上一旦软化,就形成了被覆、固化整个 LED 元件的含荧光体硅酮树脂层。进一步以 150℃对其加热 60 分钟进行二次固化。这样一来,制作出被所获得的含荧光体硅酮树脂层被覆的发光半导体(LED)装置。进一步使用焊线机对该 LED 元件的金电极焊接金线,从而制作出 LED。准备 3 个 LED 试样,使它们分别发光并通过大塚电子(Otsuka Electronics Co., Ltd.)制造的 LED 光学性能监视器(LE-3400)对色度坐标进行测定。获得对于 3 个 LED 试样的测定值的平均值。

[0186] [实施例 2]

[0187] (1) 含荧光体硅酮树脂片的制作

[0188] 使用丝网印刷机将制备例 2 的组合物印刷成目标元件形状后,将其夹持在涂覆有氟树脂的两片 PET 薄膜(基材薄膜和覆盖薄膜)之间,使用热压机以 80℃、5t 的压力进行 5 分钟的压缩成型,成形为两面附着有 PET 薄膜的厚度 70 μm 的薄膜状。

[0189] (2) 陶瓷基板上的 LED 元件的密封

[0190] 使用在实施例 2 中所获得的热固性硅酮树脂片,通过与上述实施例 1 相同的方法密封 LED 元件,与实施例 1 相同地获得测定值的平均值。

[0191] [比较例 1]

[0192] 用硅酮树脂固晶材料将 GaN 系 LED 元件粘接、搭载在反射器内,并用金线接合 LED 元件和外部电极。然后,将在比较制备例 1 中制造的硅酮树脂组合物注入可以被覆整个反射器内部的量,通过以 60℃固化 30 分钟、以 120℃固化 1 小时、进一步以 150℃固化 1 小时,来制作发光半导体装置。准备 3 个 LED 试样,使它们分别发光并通过大塚电子制造的 LED 光学性能监视器(LE-3400)对色度坐标进行测定。获得 3 个 LED 试样的测定值的平均值。

[0193] 色度坐标的测定

[0194] 分别准备 3 个在实施例 1、2 和比较例 1 中制作的发光半导体装置,使它们分别发光并通过大塚电子制造的 LED 光学性能监视器(LE-3400)对色度坐标的不均进行测定。获得 3 个发光半导体装置的测定值的平均值。

[0195] (注 :u' :CIE1976 色度坐标。通过日本 JIS Z8726 所述的求算方法获得。)

[0196] 表 1

[0197]

特性评价		实施例		比较例
色度坐标的不均 ^(*)	u'	1	2	1
		±0.001	±0.001	±0.006

[0198] (*) 日本 JIS Z8729 :L * u * v 表色系

[0199] 与比较例 1 相比,实施例 1、2 的色度坐标的不均明显较小。通过该结果明确的是:如果使用本发明的含荧光体热固性硅酮树脂片,可以稳定维持荧光体均匀分散的含荧光体热固性硅酮树脂层。此外,通过使用含荧光体热固性硅酮树脂片,可以获得均匀且无色移的发光半导体装置。此外,由于使用形成为 LED 元件形状的硅酮树脂层,因此,相对于比较例,作业效率也得到提高。

[0200] 另外,本发明的上述实施方式为例示,具有与本发明的权利要求书所述的技术思想实质相同的结构,并发挥相同作用效果的技术方案,均包含在本发明的技术范围内。

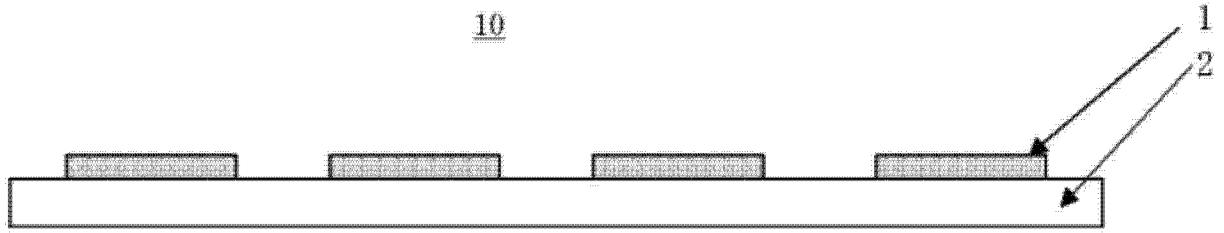


图 1

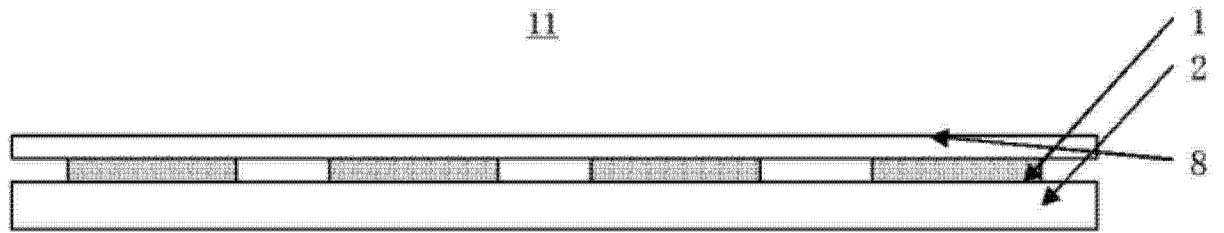


图 2

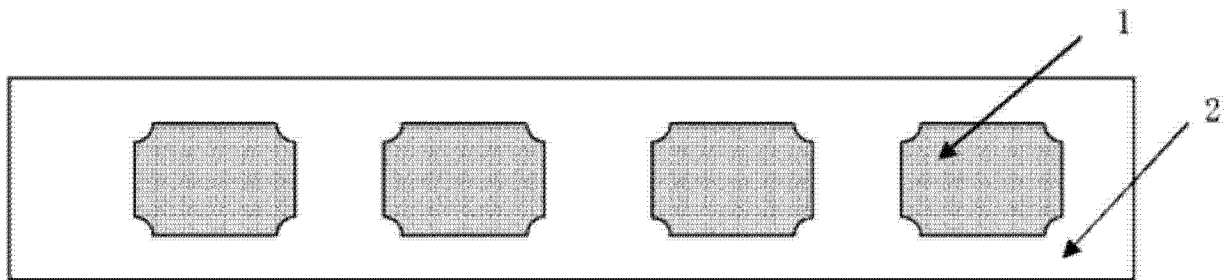


图 3

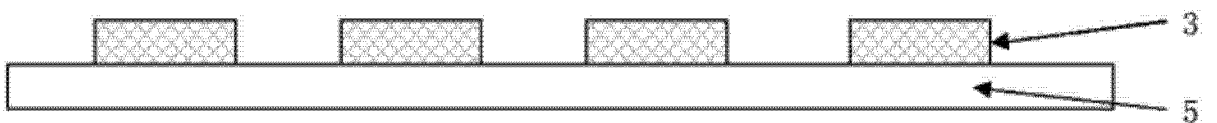


图 4

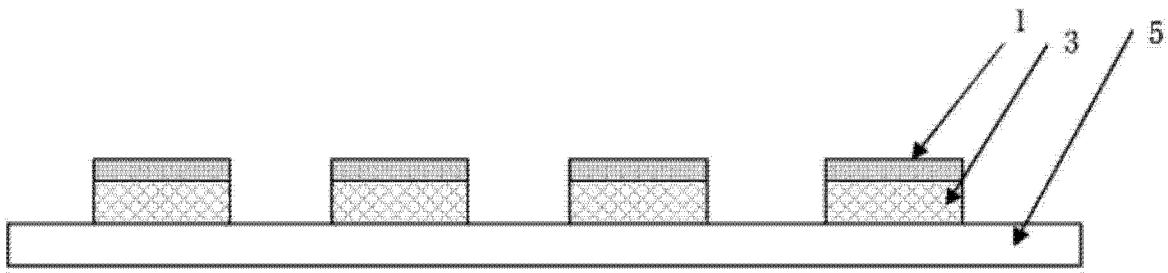


图 5

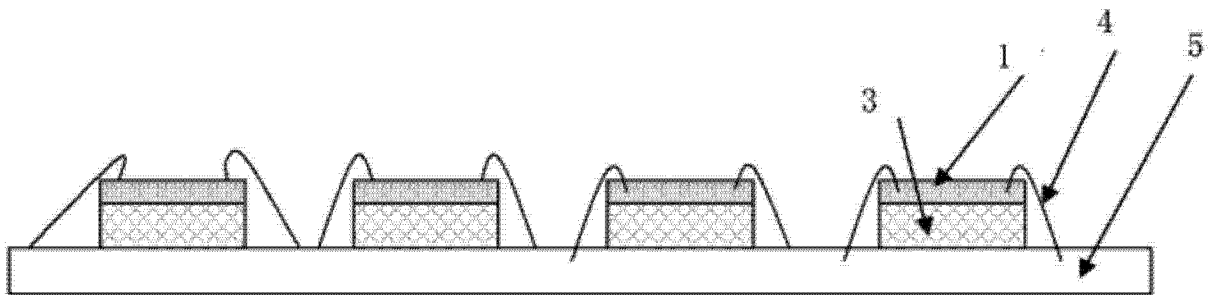


图 6

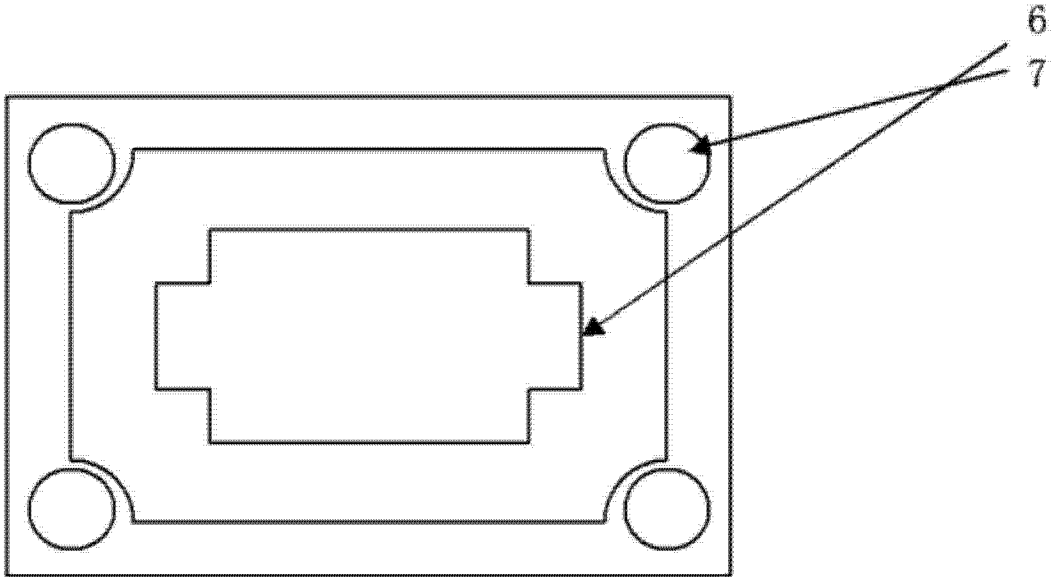


图 7