



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103066190 A

(43) 申请公布日 2013.04.24

(21) 申请号 201210397782.8

(22) 申请日 2012.10.18

(30) 优先权数据

2011-228921 2011.10.18 JP

2011-289901 2011.12.28 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 近藤隆 河野广希 江部悠纪

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01L 33/56 (2010.01)

C08L 83/04 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

权利要求书1页 说明书35页 附图2页

(54) 发明名称

封装用片及光半导体元件装置

(57) 摘要

本发明提供封装用片及光半导体元件装置，所述封装用片由含有封装树脂和有机硅微粒的封装树脂组合物形成。有机硅微粒的配混比率相对于封装树脂组合物为20~50质量%。

1. 一种封装用片,其特征在于,其由含有封装树脂和有机硅微粒的封装树脂组合物形成,

所述有机硅微粒的配混比率相对于所述封装树脂组合物为 20~50 质量 %。

2. 根据权利要求 1 所述的封装用片,其特征在于,所述封装树脂由有机硅树脂组合物形成。

3. 根据权利要求 1 所述的封装用片,其特征在于,所述封装树脂组合物还含有荧光体。

4. 一种光半导体元件装置,其特征在于,其具备:

光半导体元件、和

由封装用片形成的封装所述光半导体元件的封装层,

所述封装用片由含有封装树脂和有机硅微粒的封装树脂组合物形成,

所述有机硅微粒的配混比率相对于所述封装树脂组合物为 20~50 质量 %。

## 封装用片及光半导体元件装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及封装用片及光半导体元件装置,详细而言,涉及用于光学用途的光半导体元件装置、以及用于光半导体元件装置的封装用片。

### 背景技术

[0002] 目前,已知能够发出高能量的光的发光装置。

[0003] 发光装置例如具备:光半导体、安装光半导体的基板、和以封装光半导体的方式形成在基板上的封装材料。发光装置利用光半导体发出光,该光透过封装材料,从而发光。

[0004] 作为这样的发光装置的封装材料,例如提出了含有有机硅树脂和二氧化硅颗粒的片状光半导体封装材料(例如参照日本特开 2011-228525 号公报。)

### 发明内容

[0005] 并且,在这样的发光装置中,还期待进一步提高来自光半导体的光的提取效率。

[0006] 但是,日本特开 2011-228525 号公报中记载的片状光半导体封装材料的透光率对于满足上述期望而言是不足的。因此,在具备利用日本特开 2011-228525 号公报中记载的片状光半导体封装材料封装的光半导体的发光装置中,由于片状光半导体封装材料中包含二氧化硅颗粒等的添加剂,从光半导体发出的光的一部分返回到下方而被基板吸收,因此,发光装置的亮度降低(发生亮度损失)。

[0007] 本发明的目的在于,提供能够抑制亮度损失且可靠性优异的封装用片、及具备被该封装用片封装的光半导体元件的光半导体元件装置。

[0008] 本发明的封装用片的特征在于,由含有封装树脂和有机硅微粒的封装树脂组合物形成,前述有机硅微粒的配混比率相对于前述封装树脂组合物为 20~50 质量 %。

[0009] 另外,本发明的封装用片中,适宜的是,前述封装树脂由有机硅树脂组合物形成。

[0010] 另外,本发明的封装用片中,适宜的是,前述封装树脂组合物还含有荧光体。

[0011] 另外,本发明的光半导体元件装置的特征在于,其具备:光半导体元件;和由上述封装用片形成的封装前述光半导体元件的封装层。

[0012] 在本发明的封装用片中,由于封装树脂组合物含有有机硅微粒,因此,与含有其它添加剂的情况相比较透光性优异。

[0013] 因此,具备被本发明的封装用片封装的光半导体元件的本发明的光半导体元件装置能够充分抑制封装用片的亮度损失。

[0014] 另外,在本发明的封装用片中,由于封装树脂组合物以特定比率含有有机硅微粒,因此,本发明的光半导体元件装置能够防止渗出,并且能够防止光半导体元件的损伤。

[0015] 其结果,本发明的光半导体元件装置不仅来自光半导体的光的提取效率优异,而且可靠性优异。

### 附图说明

- [0016] 图 1 是表示本发明的封装用片的一个实施方式的制造工序的工序图，
- [0017] (a) 表示准备脱模片的工序，
- [0018] (b) 表示层叠封装树脂层的工序。
- [0019] 图 2 是表示利用本发明的封装用片的一个实施方式封装光半导体元件来制作光半导体元件装置的工序的工序图，
- [0020] (a) 表示将封装用片配置在基板的上侧的工序，
- [0021] (b) 表示利用封装用片埋设发光二极管的工序，
- [0022] (c) 表示将封装用片压接在基板上以封装光半导体元件的工序，
- [0023] (d) 表示加热封装用片使其固化的工序。

### 具体实施方式

- [0024] 本发明的封装用片由含有封装树脂和有机硅微粒的封装树脂组合物形成。
- [0025] 具体而言，本发明的封装用片具备由封装树脂组合物形成为大致片状的封装树脂层。
- [0026] 封装树脂包括在光半导体元件的封装中使用的公知的透明性树脂，作为透明性树脂，可列举出：例如有机硅树脂、环氧树脂、聚氨酯树脂等热固性树脂；例如丙烯酸类树脂、苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚烯烃树脂等热塑性树脂等。
- [0027] 这样的封装树脂可以单独使用也可以组合使用。
- [0028] 封装树脂形成为厚度  $500\ \mu\text{m}$  的片状时的波长  $400\text{nm}\sim 700\text{nm}$  的可见光的透光率例如为 80% 以上、优选为 90% 以上、进一步优选为 95% 以上，例如有时也为 100% 以下。
- [0029] 封装树脂形成为厚度  $500\ \mu\text{m}$  的片状时的波长  $400\text{nm}\sim 700\text{nm}$  的可见光的透光率如果不满足上述下限，则有时不能充分抑制封装用片引起的亮度损失。
- [0030] 封装树脂的透光率利用分光光度计来测定。
- [0031] 封装树脂形成为厚度  $500\ \mu\text{m}$  的片状时的雾度值例如为 20 以下、优选为 10 以下，另外，例如超过 0。
- [0032] 封装树脂的雾度值如果超过上述上限，则有时不能充分抑制封装用片引起的亮度损失。
- [0033] 封装树脂的雾度值利用雾度计来测定。
- [0034] 封装树脂的折射率(封装树脂为热固性树脂的情况下为固化后的封装树脂的折射率)例如为  $1.39\sim 1.43$ 、优选为  $1.40\sim 1.42$ 。
- [0035] 另外，在这种封装树脂中，可优选列举出热固性树脂，从耐久性、耐热性及耐光性的观点考虑，可进一步优选列举出有机硅树脂。
- [0036] 有机硅树脂例如包括缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物、含杂原子改性有机硅树脂组合物、加成反应固化型有机硅树脂组合物、含无机氧化物的有机硅树脂组合物、热塑·热固性有机硅树脂组合物等有机硅树脂组合物。
- [0037] 在这种有机硅树脂组合物中，从封装树脂层的固化前的柔软性、及固化后的强度的观点考虑，可优选列举出缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物。
- [0038] 缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物是能够进行缩合反应及加成反应(具体而言为氢化硅烷化反应)的有机硅树脂组合物，更具体而言，是通过加热进行缩合反应，能

形成半固化状态,然后通过进一步的加热,进行加成反应,能形成固化(完全固化)状态的有机硅树脂组合物。

[0039] 作为缩合反应,例如可列举出硅醇缩合反应,作为加成反应,例如可列举出环氧开环反应及氢化硅烷化反应。

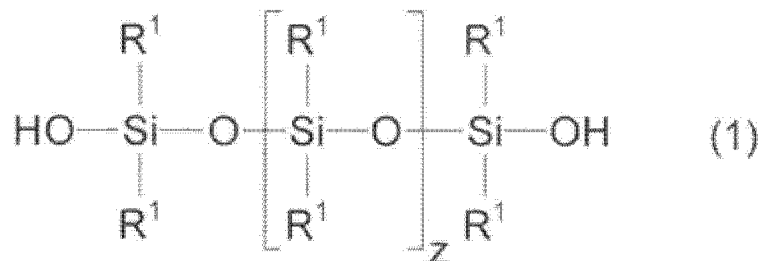
[0040] 缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物例如含有两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷、含有烯属不饱和烃基的硅化合物(以下称为烯系硅化合物。)、含环氧基硅化合物及有机氢硅氧烷。

[0041] 需要说明的是,两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷、烯系硅化合物及含环氧基硅化合物为缩合原料(提供至缩合反应的原料),烯系硅化合物及有机氢硅氧烷为加成原料(提供至加成反应的原料)。

[0042] 两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷是分子的两末端含有硅烷醇基(SiOH基)的有机硅氧烷,具体而言用下述通式(1)表示。

[0043] 通式(1):

[0044]



[0045] (通式(1)中, R<sup>1</sup>表示选自饱和烃基及芳香族烃基的1价烃基。另外, z表示1以上的整数。)

[0046] 上述通式(1)中,在 R<sup>1</sup>所表示的1价烃基中,作为饱和烃基,可列举出:例如碳数1~6的直链状或支链状的烷基(甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基等)、例如碳数3~6的环烷基(环戊基、环己基等)等。

[0047] 另外,上述通式(1)中,在 R<sup>1</sup>所表示的1价烃基中,作为芳香族烃基,可列举出例如碳数6~10的芳基(苯基、萘基)等。

[0048] 上述通式(1)中, R<sup>1</sup>可以相同或不同,优选相同。

[0049] 作为1价烃基,可优选列举出碳数1~6的烷基、及碳数6~10的芳基,从透明性、热稳定性及耐光性的观点考虑,更优选列举出甲基。

[0050] 上述通式(1)中,从稳定性和/或操作性的观点考虑, z优选为1~10000的整数、更优选为1~1000的整数。

[0051] 需要说明的是,上述通式(1)中的 z以平均值的形式算出。

[0052] 作为两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷,具体可列举出:两末端为硅烷醇基的聚二甲基硅氧烷、两末端为硅烷醇基的聚甲基苯基硅氧烷、两末端为硅烷醇基的聚二苯基硅氧烷等。

[0053] 这种两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷可以单独使用、或者也可以组合使用。

[0054] 另外,在这种两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷中,可优选列举出两末端为硅烷醇基的聚二甲基硅氧烷。

[0055] 两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷可以使用市售品,另外,也可以使用利用公知的方法合成的物质。

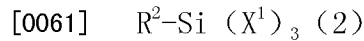
[0056] 从稳定性和 / 或操作性的观点考虑,两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷的数均分子量例如为  $100 \sim 1000000$ , 优选为  $200 \sim 100000$ 。数均分子量是通过凝胶渗透色谱法以标准聚苯乙烯换算而算出的。后述的两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷以外的原料的数均分子量也通过与上述同样的方式算出。

[0057] 这种两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷的硅烷醇基当量例如为  $0.002 \sim 25 \text{mmol/g}$ 、优选为  $0.02 \sim 25 \text{mmol/g}$ 。

[0058] 两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷的配混比率相对于缩合原料 100 质量份例如为  $1 \sim 99.99$  质量份、优选为  $50 \sim 99.9$  质量份、进一步优选为  $80 \sim 99.5$  质量份。

[0059] 烯系硅化合物是兼具烯属不饱和烃基及硅醇缩合反应中的离去基团的硅烷化合物,具体而言,用下述通式(2)表示。

[0060] 通式(2):



[0062] (通式(2)中,  $\text{R}^2$  表示 1 价的烯属不饱和烃基,  $\text{X}^1$  表示卤原子、烷氧基、苯氧基或乙酰氧基。其中,  $\text{X}^1$  可以相同也可以不同。)

[0063] 上述通式(2)中,作为  $\text{R}^2$  表示的烯属不饱和烃基,可列举出取代或非取代的烯属不饱和烃基,例如可列举出烯基、环烯基等。

[0064] 作为烯基,可列举出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等碳数  $2 \sim 10$  的烯基。

[0065] 作为环烯基,可列举出例如环己烯基、降冰片烯基等碳数  $3 \sim 10$  的环烯基。

[0066] 作为烯属不饱和烃基,从与氢化硅烷基的反应性的观点考虑,可优选列举出烯基,更优选列举出碳数  $2 \sim 5$  的烯基,特别优选列举出乙烯基。

[0067] 上述通式(2)中的  $\text{X}^1$  为硅醇缩合反应中的离去基团,上述通式(2)中的  $\text{SiX}^1$  基为硅醇缩合反应中的反应性官能团。

[0068] 上述通式(2)中,作为  $\text{X}^1$  表示的卤原子,可列举出例如溴、氯、氟、碘等。

[0069] 上述通式(2)中,作为  $\text{X}^1$  表示的烷氧基,可列举出例如具有碳数  $1 \sim 6$  的直链状或支链状的烷基的烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、戊氧基、己氧基等)、例如具有碳数  $3 \sim 6$  的环烷基的烷氧基(环戊氧基、环己氧基等)等。

[0070] 上述通式(2)中,  $\text{X}^1$  可以相同或不同,优选相同。

[0071] 在这种上述通式(2)的  $\text{X}^1$  中,可优选列举出烷氧基,更优选列举出甲氧基。

[0072] 作为这种烯系硅化合物,可列举出例如含有烯属不饱和烃基的三烷氧基硅烷、含有烯属不饱和烃基的三卤代硅烷、含有烯属不饱和烃基的三苯氧基硅烷、含有烯属不饱和烃基的三乙酰氧基硅烷等。

[0073] 这种烯系硅化合物可以单独使用、或者也可以组合使用。

[0074] 在这种烯系硅化合物中,可优选列举出含有烯属不饱和烃基的三烷氧基硅烷。

[0075] 作为含有烯属不饱和烃基的三烷氧基硅烷,具体可列举出:乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三丙氧基硅烷等乙烯基三烷氧基硅烷、例如烯丙基三甲氧基硅烷、丙烯基三甲氧基硅烷、丁烯基三甲氧基硅烷、环己烯基三甲氧基硅烷等。

[0076] 另外,在这种含有烯属不饱和烃基的三烷氧基硅烷中,可优选列举出乙烯基三烷氧基硅烷、可更优选列举出乙烯基三甲氧基硅烷。

[0077] 烯系硅化合物的配混比率相对于缩合原料 100 质量份例如为 0.01~90 质量份、优选为 0.01~50 质量份、更优选为 0.01~10 质量份。

[0078] 烯系硅化合物可以使用市售品,另外,也可以使用利用公知的方法合成的物质。

[0079] 含环氧基硅化合物是兼具环氧基及硅醇缩合反应中的离去基团的硅烷化合物,具体而言,用下述通式(3)表示。

[0080] 通式(3):

[0081]  $R^3-Si(X^2)_3$  (3)

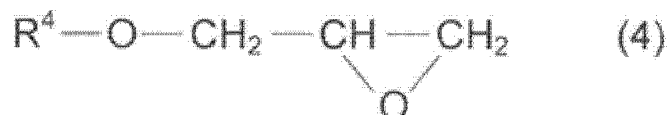
[0082] (通式(3)中, $R^3$ 表示含环氧结构的基团, $X^2$ 表示卤原子、烷氧基、苯氧基、或乙酰氧基。其中, $X^2$ 可以相同也可以不同。)

[0083] 通式(3)中,作为 $R^3$ 表示的含环氧结构的基团,可列举出例如环氧基、例如缩水甘油醚基、例如环氧环己基等环氧环烷基等。

[0084] 在这种含环氧结构的基团中,可优选列举出缩水甘油醚基。缩水甘油醚基具体而言为下述通式(4)表示的环氧丙氧基烷基。

[0085] 通式(4):

[0086]



[0087] (通式(4)中, $R^4$ 表示选自饱和烃基及芳香族烃基的 2 价烃基。)

[0088] 上述通式(4)中,在 $R^4$ 所表示的 2 价烃基中,作为饱和烃基,可列举出例如碳数 1~6 的亚烷基(亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基等)、例如碳数 3~8 的亚环烷基(亚环戊基基、亚环己基等)等。

[0089] 另外,上述通式(4)中,在 $R^4$ 所表示的 2 价烃基中,作为芳香族烃基,可列举出例如碳数 6~10 的亚芳基(亚苯基、亚萘基等)等。

[0090] 作为这种 2 价烃基,可优选列举出碳数 1~6 的亚烷基、可进一步优选列举出亚丙基。

[0091] 作为缩水甘油醚基,具体可列举出环氧丙氧基甲基、环氧丙氧基乙基、环氧丙氧基丙基、环氧丙氧基环己基、环氧丙氧基苯基等。

[0092] 在这种缩水甘油醚基中,可优选列举出环氧丙氧基丙基。

[0093] 上述通式(3)中的 $X^2$ 是硅醇缩合反应中的离去基团,上述通式(3)中的 $SiX^2$ 基是硅醇缩合反应中的反应性官能团。

[0094] 在上述通式(3)中,作为 $X^2$ 表示的卤原子,可列举出与上述通式(2)的 $X^1$ 表示的卤原子同样的原子。

[0095] 在上述通式(3)中,作为 $X^2$ 表示的烷氧基,可列举出与上述通式(2)的 $X^1$ 表示的烷氧基同样的基团。

[0096] 在上述通式(3)中, $X^2$ 可以相同或不同,优选相同。

[0097] 作为这种上述通式(3)的 $X^2$ ,可优选列举出烷氧基,可进一步优选列举出甲氧基。

[0098] 作为这种含环氧基硅化合物,可列举出例如含环氧基的三烷氧基硅烷、含环氧基

的三卤代硅烷、含环氧基的三苯氧基硅烷、含环氧基的三乙酰氧基硅烷等。

[0099] 这种含环氧基硅化合物可以单独使用、或者也可以组合使用。

[0100] 另外,在这种烯系硅化合物中,可优选列举出含环氧基的三烷氧基硅烷。

[0101] 作为含环氧基的三烷氧基硅烷,具体可列举出:环氧丙氧基甲基三甲氧基硅烷、(2-环氧丙氧基乙基)三甲氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷等环氧丙氧基烷基三甲氧基硅烷、例如(3-环氧丙氧基丙基)三乙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三丙氧基硅烷、(3-环氧丙氧基丙基)三异丙氧基硅烷等。

[0102] 另外,在这种含环氧基的三烷氧基硅烷中,可优选列举出环氧丙氧基甲基三烷氧基硅烷、可进一步优选列举出(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷。

[0103] 含环氧基硅化合物的配混比例相对于缩合原料 100 质量份例如为 0.01~90 质量份、优选为 0.01~50 质量份、进一步优选为 0.01~1 质量份。

[0104] 含环氧基硅化合物可以使用市售品,另外,也可以使用利用公知的方法合成的物质。

[0105] 两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷的硅烷醇基(SiOH基)与烯系硅化合物及含环氧基硅化合物的反应性官能团(SiX<sup>1</sup>基及 SiX<sup>2</sup>基)的摩尔比(SiOH/(SiX<sup>1</sup>+SiX<sup>2</sup>))例如为 20/1~0.2/1、优选为 10/1~0.5/1、进一步优选实质上为 1/1。

[0106] 摩尔比超过上述上限的情况下,将缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物制成半固化状态时,有时无法得到具有适度的韧性的半固化状物(半固化物),另一方面,摩尔比不足上述下限的情况下,烯系硅化合物及含环氧基硅化合物的配混比率过多,因此,有时得到的封装树脂层的耐热性降低。

[0107] 另外,摩尔比在上述范围内(优选实质上为 1/1)时,能使两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷的硅烷醇基(SiOH基)与烯系硅化合物的反应性官能团(SiX<sup>1</sup>基)及含环氧基硅化合物的反应性官能团(SiX<sup>2</sup>基)适量地进行缩合反应。

[0108] 烯系硅化合物与含环氧基硅化合物的摩尔比例例如为 10/90~99/1、优选为 50/50~97/3、进一步优选为 80/20~95/5。

[0109] 摩尔比在上述范围内时,具有能够确保固化物的强度并提高粘接性的优点。

[0110] 有机氢硅氧烷是不含有烯属不饱和烃基、1 分子中具有至少两个氢化硅烷基的有机硅氧烷。

[0111] 有机氢硅氧烷具体而言可列举出含氢侧链的有机聚硅氧烷、两末端为氢的有机聚硅氧烷等。

[0112] 含氢侧链的有机聚硅氧烷是具有氢原子作为从主链分支的侧链的有机氢硅氧烷,可列举出例如甲基氢聚硅氧烷、二甲基聚硅氧烷-共聚-甲基氢聚硅氧烷、乙基氢聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷-共聚-甲基苯基聚硅氧烷等。

[0113] 含氢侧链的有机聚硅氧烷的数均分子量例如为 100~1000000。

[0114] 另外,两末端为氢的有机聚硅氧烷是在主链的两末端具有氢原子的有机氢硅氧烷,可列举出例如两末端为氢化硅烷基的聚二甲基硅氧烷、两末端为氢化硅烷基的聚甲基苯基硅氧烷、两末端为氢化硅烷基的聚二苯基硅氧烷等。

[0115] 从稳定性和/或操作性的观点考虑,两末端为氢的有机聚硅氧烷的数均分子量例如为 100~1000000、进一步优选为 100~100000。



[0116] 这种有机氢硅氧烷可以单独使用、或者也可以组合使用。

[0117] 另外,在这种有机氢硅氧烷中,可优选列举出含氢侧链的有机聚硅氧烷,可进一步优选列举出二甲基聚硅氧烷-共聚-甲基氢聚硅氧烷。

[0118] 有机氢硅氧烷在 25℃ 下的粘度例如为  $10^{\sim}100000\text{mPa}\cdot\text{S}$ 、优选为  $20^{\sim}50000\text{mPa}\cdot\text{S}$ 。需要说明的是,粘度是利用 E 型粘度计来测定的。

[0119] 有机氢硅氧烷的氢化硅烷基当量例如为  $0.1^{\sim}30\text{mmol/g}$ 、优选为  $1^{\sim}20\text{mmol/g}$ 。

[0120] 有机氢硅氧烷可以使用市售品,另外,也可以使用利用公知的方法合成的物质。

[0121] 有机氢硅氧烷的配混比例也取决于烯系硅化合物的烯属不饱和烃基(上述通式(2)的  $R^2$ )和有机氢硅氧烷的氢化硅烷基(SiH 基)的摩尔比,例如,相对于烯系硅化合物 100 质量份,例如为  $10^{\sim}10000$  质量份,优选为  $100^{\sim}1000$  质量份。

[0122] 另外,烯系硅化合物的烯属不饱和烃基(上述通式(2)的  $R^2$ )与有机氢硅氧烷的氢化硅烷基(SiH 基)的摩尔比( $R^2/\text{SiH}$ )例如为  $20/1^{\sim}0.05/1$ 、优选为  $20/1^{\sim}0.1/1$ 、进一步优选为  $10/1^{\sim}0.1/1$ 、特别优选为  $10/1^{\sim}0.2/1$ 、最优选为  $5/1^{\sim}0.2/1$ 。另外,例如也可以设定为不足  $1/1$  且为  $0.05/1$  以上。

[0123] 摩尔比超过  $20/1$  的情况下,将缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物制成半固化状态时,有时无法得到具有适度的韧性的半固化物,摩尔比不足  $0.05/1$  的情况下,有机氢硅氧烷的配混比率过多,因此,有时得到的封装树脂层的耐热性及韧性不充分。

[0124] 另外,如果摩尔比不足  $1/1$  且为  $0.05/1$  以上,则将缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物制成半固化状态时,与摩尔比为  $20/1^{\sim}1/1$  的缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物相比,能够迅速地转变为半固化状态。

[0125] 缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物如下来制备:与催化剂一起配混上述两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷、烯系硅化合物、含环氧基硅化合物及有机氢硅氧烷,进行搅拌混合。

[0126] 作为催化剂,可列举出例如缩合催化剂及加成催化剂(氢化硅烷化催化剂)等。

[0127] 缩合催化剂只要是使硅烷醇基和反应性官能团(上述通式(2)的  $\text{SiX}^1$  基及上述通式(3)的  $\text{SiX}^2$  基)的缩合反应的反应速度提高的物质就没有特别限定,可列举出例如盐酸、醋酸、甲酸、硫酸等酸、例如氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钾、四甲基氢氧化铵等碱、例如铝、钛、锌、锡等金属等。

[0128] 这种缩合催化剂可以单独使用也可以组合使用。

[0129] 另外,在这种缩合催化剂中,从相容性及热分解性的观点考虑,可优选列举出碱、可进一步优选列举出四甲基氢氧化铵。

[0130] 这种缩合催化剂的配混比率相对于两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷 100 摩尔例如为  $0.1^{\sim}50$  摩尔、优选为  $0.5^{\sim}5$  摩尔。

[0131] 加成催化剂只要是提高加成反应、即烯属不饱和烃基与 SiH 的氢化硅烷化反应的反应速度的物质就没有特别限制,可列举出例如铂黑、氯化铂、氯铂酸、铂-烯烃络合物、铂-羰基络合物、乙酰乙酸酯合铂等铂催化剂、例如钯催化剂、铑催化剂等金属催化剂。

[0132] 这种加成催化剂可以单独使用、或者也可以组合使用。

[0133] 另外,在这种加成催化剂中,从相容性、透明性及催化活性的观点考虑,可优选列举出铂催化剂、可进一步优选列举出铂-羰基络合物。

[0134] 加成催化剂的配混比率以加成催化剂的金属量的质量份数计,相对于有机氢硅氧烷 100 质量份,例如为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0$  质量份、优选为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 0.5$  质量份、进一步优选为  $1.0 \times 10^{-4} \sim 0.05$  质量份。

[0135] 需要说明的是,上述催化剂可以直接使用固体状态的催化剂,或者,从操作性的观点考虑,也可以以溶解或分散于溶剂中的溶液或分散液的形式使用。

[0136] 作为溶剂,可列举出:例如水、例如甲醇、乙醇等醇等,优选列举出醇。

[0137] 制备缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物时,例如,可以一次性添加上述原料(缩合原料及加成原料)和催化剂,或者,也可以在不同的时机分别添加各原料及各催化剂。进而,也可以一次性添加一部分成分,并在不同的时机分别添加剩余的各成分。

[0138] 在这种缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物的制备方法中,可优选列举出如下的方法:首先,一次性添加缩合原料及缩合催化剂,然后,添加加成原料,其后,添加加成催化剂。

[0139] 具体而言,以上述比率一次性配混两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷、烯系硅化合物及含环氧基硅化合物(即缩合原料)、和缩合催化剂,对它们进行例如 5 分钟~24 小时的搅拌。

[0140] 另外,配混及搅拌时,为了提高缩合原料的相容性及操作性,例如也可以将温度调整至  $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

[0141] 另外,配混原料及缩合催化剂时,也可以以适当的比率添加用于提高它们的相容性的相容化剂。

[0142] 作为相容化剂,可列举出例如甲醇等醇等有机溶剂。需要说明的是,对于相容化剂而言,在缩合催化剂以有机溶剂的溶液或分散液的形式制备时,也可以将该有机溶剂作为相容化剂来提供。

[0143] 其后,通过根据需要对体系(上述混合物)进行减压,除去挥发成分(有机溶剂)。

[0144] 然后,在得到的缩合原料及缩合催化剂的混合物中配混有机氢硅氧烷,搅拌例如 1~120 分钟。

[0145] 配混及搅拌时,为了提高混合物及有机氢硅氧烷的相容性及操作性,也可以将温度调整至例如  $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 。

[0146] 其后,在体系(上述混合物)中配混加成催化剂,搅拌例如 1~60 分钟。

[0147] 由此,可以制备缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物。

[0148] 制得的缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物例如是液状(油状)的,通过如后面所述涂布在脱模片上之后,进行加热,缩合原料发生缩合反应,如后面所述封装发光二极管后,再进行加热,由此,加成原料发生加成反应,形成缩合·加成反应固化型有机硅树脂。

[0149] 热塑·热固性有机硅树脂组合物是兼具热塑性及热固性的有机硅树脂组合物。

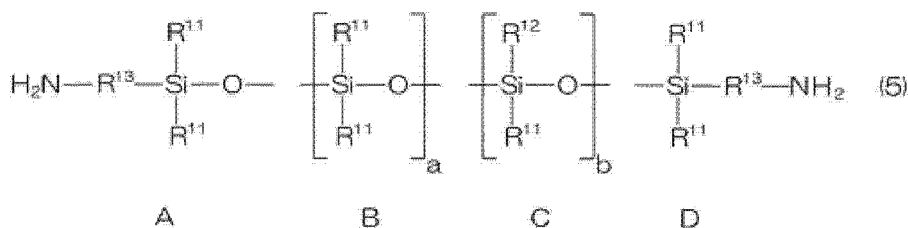
[0150] 作为热塑·热固性有机硅树脂组合物,可列举出例如第一有机硅树脂组合物、第二有机硅树脂组合物、第三有机硅树脂组合物、第四有机硅树脂组合物、第五有机硅树脂组合物及第六有机硅树脂组合物。

[0151] 第一有机硅树脂组合物例如含有两末端氨基型有机硅树脂组合物、二异氰酸酯及自由基产生剂。

[0152] 从透明性、高耐热性的观点考虑,两末端氨基型有机硅树脂组合物优选为下述式

(5) 表示的化合物。

[0153]



[0154] (式中,A~D为结构单元,A及D表示末端单元、B及C表示重复单元,R<sup>11</sup>表示1价烷基、R<sup>12</sup>表示烯基、R<sup>13</sup>表示亚烷基、a表示0或1以上的整数、b表示0或1以上的整数。a+b满足成为至少1以上的整数的关系。所有R<sup>11</sup>可以相同或不同,b个R<sup>12</sup>可以相同或不同。)

[0155] 式(5)表示的化合物是由结构单元A、B、C及D构成、且末端单元包含氨基(-NH<sub>2</sub>)的化合物。

[0156] 式(5)中的R<sup>11</sup>表示的烃基例如为饱和烃基或芳香族烃基。烃基的碳数从入手性的观点考虑,例如为1~20、优选为1~10。

[0157] 作为饱和烃基,可列举出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环己基、环戊基等烷基。作为芳香族烃基,可列举出例如苯基、苄基、甲苯基等芳基等。

[0158] 在R<sup>11</sup>表示的烃基中,从得到的第一有机硅树脂组合物的透明性及耐光性的观点考虑,可优选列举出甲基、苯基,可进一步优选列举出甲基。需要说明的是,式(5)中,所有R<sup>11</sup>优选与结构单元无关而分别独立地表示上述烃基。

[0159] 作为式(5)中的R<sup>12</sup>,可列举出取代或非取代的烯基。具体而言,为骨架中含有烯基的有机基团即可,可列举出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等。其中,从得到的第一有机硅树脂组合物的透明性及耐热性的观点考虑,优选列举出乙烯基。

[0160] 作为式(5)中的R<sup>13</sup>,可列举出例如取代或非取代的亚烷基。R<sup>13</sup>为骨架中含有亚烷基的有机基团即可,从得到的第一有机硅树脂组合物的透明性及耐热性的观点考虑,这种有机基团的碳数例如为1~10。具体而言,可列举出:亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基等。其中,从得到的第一有机硅树脂组合物的透明性及耐热性的观点考虑,可优选列举出亚丙基。需要说明的是,式(5)中,所有R<sup>13</sup>、即两个R<sup>13</sup>可以相同也可以不同。

[0161] 结构单元A是末端单元,具体而言,包含在分子一端。即,式(5)中包含1个结构单元A。

[0162] 结构单元D是末端单元,具体而言,包含在和结构单元A处于相反侧的分子的另一端。即,式(5)中包含1个结构单元D。

[0163] 结构单元B的重复单元数、即式(5)中的a表示0或1以上的整数,但从得到的第一有机硅树脂组合物的透明性的观点考虑,例如为1~10000、优选为10~10000的整数。

[0164] 从得到的第一有机硅树脂组合物的透明性的观点考虑,结构单元C的重复单元数、即式(5)中的b例如为0~10000、优选为0~1000的整数。

[0165] a和b的和优选为1~10000、进一步优选为10~10000。需要说明的是,由于a和b的和为至少1以上的整数,因此,a或b中的任一方可以为0。

[0166] 式(5)表示的两末端氨基型有机硅树脂组合物可以使用市售品,另外,也可以按照

公知的方法来合成。

[0167] 从稳定性、操作性的观点考虑,式(5)表示的两末端氨基型有机硅树脂组合物的重均分子量例如为 $100\sim 1000000$ 、优选为 $1000\sim 100000$ 。重均分子量是利用凝胶渗透色谱(GPC:标准聚苯乙烯换算值)来测定的,以下同样。

[0168] 在第一有机硅树脂组合物中,两末端氨基型有机硅树脂组合物的含量例如为 $1\sim 99.9$ 质量%、优选为 $80\sim 99.9$ 质量%。

[0169] 从与各成分的相容性的观点考虑,二异氰酸酯例如用下述式(6)表示。

[0170]  $O=C=N-Y-N=C=O$ (6)

[0171] (式中,Y表示2价烃基)

[0172] 作为式(6)中的Y,可列举出例如饱和或不饱和的直链、支链或环状的烃基。从入手性及得到的第一有机硅树脂组合物的耐热性的观点考虑,烃基的碳数例如为 $1\sim 50$ 、优选为 $1\sim 30$ 。

[0173] 作为二异氰酸酯,可列举出脂肪族二异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯、脂环族二异氰酸酯、及它们的改性体等。具体而言,可列举出:六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二环己基二异氰酸酯、4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、1,3-二氮杂环丁烷-2,4-二酮-双(4,4'-亚甲基二环己基)二异氰酸酯、1,3-二氮杂环丁烷-2,4-二酮-双(4,4'-亚甲基二苯基)二异氰酸酯、四亚甲基二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、二环己基亚甲基二异氰酸酯等,这些二异氰酸酯可以单独使用或组合使用两种以上。其中,从透明性、耐热性及入手性的观点考虑,可优选列举出甲苯-2,4-二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯。

[0174] 作为二异氰酸酯,可以使用市售品,另外,也可以按照公知的方法来合成。

[0175] 在第一有机硅树脂组合物中,二异氰酸酯的含量例如为 $1.0\times 10^{-5}\sim 20$ 质量%、优选为 $1.0\times 10^{-5}\sim 10$ 质量%。

[0176] 另外,关于两末端氨基型有机硅树脂组合物和二异氰酸酯的质量比,从使两末端氨基型有机硅树脂组合物的氨基和二异氰酸酯的异氰酸酯基适量地反应的观点考虑,这些官能团的摩尔比(氨基/异氰酸酯基)例如为 $0.1/1\sim 1/0.1$ 、优选实质上等量(1/1)。

[0177] 自由基产生剂是产生自由基、促进两末端氨基型有机硅树脂组合物之间的交联反应的化合物,可列举出光自由基产生剂、有机过氧化物等,第一有机硅树脂组合物根据温度的不同而表现出热塑性/热固性,因此,可优选列举出通过加热而产生自由基的有机过氧化物。

[0178] 具体可列举出:甲基乙基酮过氧化物、环己酮过氧化物、甲基环己酮过氧化物、乙酰基丙酮过氧化物、1,1-二(叔己基过氧化)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔己基过氧化)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)-2-甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷、2,2-二(4,4-二-(丁基过氧化)环己基)丙烷、对孟烷过氧化氢、二异丙基苯过氧化氢、1,1,3,3-四甲基丁基过氧化氢、异丙苯过氧化氢、叔丁基过氧化氢、二枯基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、叔丁基枯基过氧化物、二叔己基过氧化物、二叔丁基过氧化物、二异丁酰过氧化物、二正辛酰过氧化物、二苯甲酰过氧化物、过氧化二碳酸二正丙酯、过氧化二碳酸二异丙酯、过氧化碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧化新癸酸叔己酯、过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化二异丁酸叔丁酯、过氧化烯丙基-碳酸叔丁

酯、叔丁基过氧化苯等。这些过氧化物可以单独使用也可以组合使用两种以上。其中,从透明性、耐热性及入手性的观点考虑,可优选列举出二叔丁基过氧化物、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧化)己烷、叔丁基过氧化苯。

[0179] 这些自由基产生剂的产生自由基的温度不能一概而论,例如为 100℃以上。

[0180] 自由基产生剂可以使用市售品,另外,也可以按照公知的方法合成。

[0181] 在第一有机硅树脂组合物中,自由基产生剂的含量例如为  $1.0 \times 10^{-6} \sim 20$  质量%、优选为  $1.0 \times 10^{-6} \sim 10$  质量%。

[0182] 另外,在将两末端氨基型有机硅树脂组合物的  $R^{11}$  基量设为 100mol% 时,从维持得到的第一有机硅树脂组合物的柔软性的观点考虑,自由基产生剂的含量例如为 0.001~50mol%、优选为 0.01~10mol%。

[0183] 第一有机硅树脂组合物只要含有两末端氨基型有机硅树脂组合物、二异氰酸酯及自由基产生剂就可以没有特别限定地制备。

[0184] 第一有机硅树脂组合物根据异氰酸酯基的反应和自由基产生剂引起的交联反应各反应机理适当选择反应温度及时间,从使反应进行、结束的观点考虑,优选的是,预先将异氰酸酯基的反应相关的成分、即两末端氨基型有机硅树脂组合物及二异氰酸酯混合,其后配混自由基产生剂。

[0185] 异氰酸酯基的反应相关的成分的配混如下来实施:在例如 0~100℃、优选 10~60℃ 下对两末端氨基型有机硅树脂组合物及二异氰酸酯、及根据需要使用的有机溶剂等添加剂进行例如 0.1~40 小时搅拌。

[0186] 作为有机溶剂,没有特别限定,从提高各成分的相容性的观点考虑,可优选列举出甲基乙基酮等酮。

[0187] 需要说明的是,通过上述混合,两末端氨基型有机硅树脂组合物的氨基和二异氰酸酯的异氰酸酯基的反应可以开始一部分,反应的进度可以通过  $^1\text{H-NMR}$  测定、根据源自氨基的峰的消失程度来确认。

[0188] 然后,作为交联反应相关的成分,在上述异氰酸酯基的反应相关的成分的混合物中混合自由基产生剂。第一有机硅树脂组合物可以在进行异氰酸酯基的反应和自由基产生剂引起的交联反应这两种反应得到固化物时,通过发生交联反应得到固化物(成形物),因此,只要自由基产生剂能均匀混合在上述异氰酸酯基的反应相关的成分的混合物中,就对混合方法没有特别限定。

[0189] 具体而言,在与两末端氨基型有机硅树脂组合物及二异氰酸酯的混合物中配混自由基产生剂进行搅拌混合。混合时间根据反应温度、供给到反应中的成分的种类、量而定,不能一概而论,例如为 0.1~40 小时。需要说明的是,得到的混合物(反应物)可以按照公知的方法除去溶剂等。

[0190] 由此得到的第一有机硅树脂组合物在常温下是固体,在 40℃ 以上表现出热塑性特性,进而,在 50℃ 以上表现出热固性。

[0191] 具体而言,第一有机硅树脂组合物的热塑温度优选为 40~200℃、更优选为 80~150℃。需要说明的是,热塑温度是第一有机硅树脂组合物表现出热塑性的温度,具体而言,是固体状的第一有机硅树脂组合物通过加热而软化并完全成为液体状的温度,与软化温度实质上相同。

[0192] 另外,第一有机硅树脂组合物的热固化温度优选为 100~200℃、进一步优选为 130~200℃。热固化温度是第一有机硅树脂组合物表现出热固性的温度,具体而言,是液体状的第一有机硅树脂组合物通过加热而固化并完全成为固体状的温度。

[0193] 第二有机硅树脂组合物含有例如两末端氨基型有机硅树脂组合物、有机氢硅氧烷、二异氰酸酯、及氢化硅烷化催化剂。

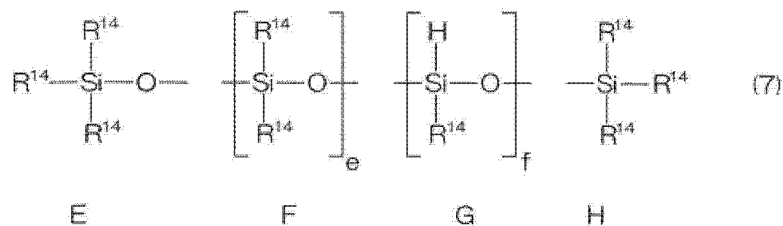
[0194] 作为第二有机硅树脂组合物中的两末端氨基型有机硅树脂组合物,可列举出与第一有机硅树脂组合物中例示的两末端氨基型有机硅树脂组合物同样的两末端氨基型有机硅树脂组合物。在第二有机硅树脂组合物中的两末端氨基型有机硅树脂组合物当中,上述式(5)中的 b 为 1 以上的整数。

[0195] 在第二有机硅树脂组合物中,两末端氨基型有机硅树脂组合物的含量例如为 1~99.5 质量%、优选为 80~99.5 质量%。

[0196] 有机氢聚硅氧烷是含有氢化硅烷基(-SiH)的聚硅氧烷。更具体而言,有机氢聚硅氧烷是直链状且在与主链键合的侧链上含有氢化硅烷基的侧链型有机氢聚硅氧烷和/或在分子的两末端含有氢化硅烷基的两末端型有机氢聚硅氧烷。

[0197] 侧链型有机氢聚硅氧烷例如用下述式(7)表示。

[0198]



[0199] (式中, E~H 表示结构单元, E 及 H 表示末端单元, F 及 G 表示重复单元。R<sup>14</sup> 表示 1 价烃基。另外, e 表示 0 以上的整数, f 表示 1 以上的整数。)

[0200] E~H 构成侧链型有机氢聚硅氧烷。

[0201] 式(7)中 R<sup>14</sup> 表示的 1 价烃基可以相同或不同, 优选相同。

[0202] 作为 R<sup>14</sup> 表示的 1 价烃基, 可列举出与上述(5)及(6)中 R<sup>11</sup> 所示的 1 价烃基同样的烃基, 可优选列举出甲基、苯基, 可进一步优选列举出甲基。

[0203] 从反应性及稳定性的观点考虑, e 优选表示 1~10000 的整数、进一步优选表示 1~5000 的整数。

[0204] f 优选表示 2 以上的整数, 另外, 从反应性及稳定性的观点考虑, 优选表示 1~10000 的整数、进一步优选表示 1~1000 的整数, 从在室温下以固体状得到有机硅树脂组合物、且赋予柔软性的观点考虑, 特别优选表示大于 e 的整数, 最优选表示 100~1000 的整数。

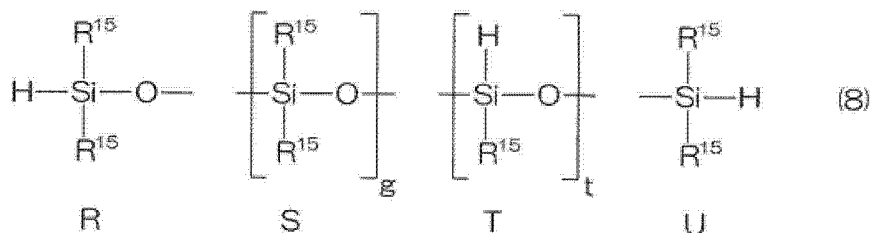
[0205] 作为侧链型有机氢聚硅氧烷, 可列举出例如甲基氢硅氧烷、二甲基硅氧烷-共聚-甲基氢硅氧烷、乙基氢硅氧烷、甲基氢硅氧烷-共聚-甲基苯基硅氧烷等。

[0206] 从稳定性及操作性的观点考虑, 侧链型有机氢聚硅氧烷的数均分子量例如为 200~100000、优选为 200~80000。

[0207] 侧链型有机氢聚硅氧烷例如可以按照公知的方法来合成, 或者, 也可以使用市售品(例如 Gelest 公司、信越化学工业公司制造)。

[0208] 两末端型有机氢聚硅氧烷例如用下述式(8)表示。

[0209]



[0210] (式中, R~U 表示结构单元, R 及 U 表示末端单元, S 及 T 表示重复单元。R<sup>15</sup> 表示选自饱和烃基及芳香族烃基的 1 价烃基。另外, g 表示 0 以上的整数, t 表示 0 以上的整数。g+t 满足成为至少 1 以上的整数的关系。)

[0211] R~U 构成两末端型有机氢聚硅氧烷。

[0212] 式(8)中 R<sup>15</sup> 表示的 1 价烃基可以相同或不同, 优选相同。

[0213] 作为 R<sup>15</sup> 表示的 1 价烃基, 可列举出与上述(5)中 R<sup>11</sup> 所示的 1 价烃基同样的烃基, 作为 1 价烃基, 可优选列举出甲基、苯基, 可进一步优选列举出甲基。

[0214] 从反应性及稳定性的观点考虑, g 优选表示 0 以上的整数, 进一步优选表示 1~10000 的整数, 特别优选表示 1~5000 的整数。

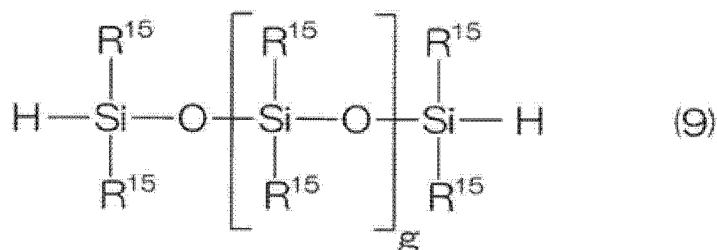
[0215] 从反应性及稳定性的观点考虑, t 优选为 0 以上的整数、进一步优选为 1~10000 的整数、特别优选为 1~5000 的整数。

[0216] 例如在 t 为 1 以上(即 g 为 0 以上)时, 两末端型有机氢聚硅氧烷是在从主链分支的侧链及主链的两末端上含有氢原子的侧链·两末端兼有氢的有机聚硅氧烷, 具体而言, 可列举出: 两末端为氢化硅烷基的甲基氢聚硅氧烷、两末端为氢化硅烷基的(二甲基聚硅氧烷-共聚-甲基氢聚硅氧烷)、两末端为氢化硅烷基的乙基氢聚硅氧烷、两末端为氢化硅烷基的(甲基氢聚硅氧烷-共聚-甲基苯基聚硅氧烷)等。

[0217] 另外, 例如在 t 为 0 (即 g 为 1 以上)时, 两末端型有机氢聚硅氧烷是在从主链分支的侧链上不含有氢原子、在主链的两末端含有氢原子的侧链不含氢 / 两末端含氢的有机聚硅氧烷, 具体可列举出: 两末端为氢化硅烷基的聚二甲基硅氧烷、两末端为氢化硅烷基的聚甲基苯基硅氧烷、两末端为氢化硅烷基的聚二苯基硅氧烷等。

[0218] 作为两末端型有机氢聚硅氧烷, 可优选列举出式(9)表示的侧链不含氢 / 两末端含氢的有机聚硅氧烷。

[0219]



[0220] (式中, R<sup>15</sup> 表示选自饱和烃基及芳香族烃基的 1 价烃。另外, g 表示 1 以上的整数。)

[0221] 式(9)中 R<sup>15</sup> 表示的 1 价烃基可以相同或不同, 优选相同。

[0222] 式(9)中, R<sup>15</sup> 与上述表示相同的意思, 另外, g 与上述表示相同的意思。

[0223] 从稳定性及操作性的观点考虑, 两末端型有机氢聚硅氧烷的数均分子量例如为 100~30000、优选为 100~10000。

[0224] 两末端型有机氢聚硅氧烷例如可以按照公知的方法来合成,或者也可以使用市售品。

[0225] 有机氢聚硅氧烷中,氢化硅烷基含量具体而言例如为  $0.01\sim 20\text{mmol/g}$ 、优选为  $0.05\sim 15\text{mmol/g}$ 。该氢化硅烷基含量是通过  $^1\text{H-NMR}$  由氢化硅烷基和甲基的积分值算出的。

[0226] 有机氢聚硅氧烷例如可以按照公知的方法来合成,或者也可以使用市售品(例如 Gelest 公司、信越化学工业公司制造)。

[0227] 在第二有机硅树脂组合物中,有机氢聚硅氧烷的含量例如为  $0.0001\sim 90$  质量%、优选为  $0.001\sim 50$  质量%。

[0228] 另外,关于两末端氨基型有机硅树脂组合物和有机氢聚硅氧烷的质量比,从使两末端氨基型有机硅树脂组合物的烯基和有机氢聚硅氧烷的 SiH 基(氢化硅烷基)适量地反应的观点考虑,官能团的摩尔比(烯基 / SiH 基)例如为  $1/1\sim 0.1/1$ 、优选为  $1/1\sim 0.2/1$ 、进一步优选为  $1/1\sim 0.5/1$ 、特别优选实质上等量(1/1)。

[0229] 作为二异氰酸酯,可列举出与第一有机硅树脂组合物中例示的二异氰酸酯同样的二异氰酸酯。

[0230] 在第二有机硅树脂组合物中,二异氰酸酯的含量例如为  $1.0\times 10^{-5}\sim 20$  质量%、优选为  $1.0\times 10^{-5}\sim 10$  质量%。

[0231] 另外,关于两末端氨基型有机硅树脂组合物和二异氰酸酯的质量比,从使两末端氨基型有机硅树脂组合物的氨基和二异氰酸酯的异氰酸酯基适量地反应的观点考虑,官能团的摩尔比(氨基 / 异氰酸酯基)例如为  $1/1\sim 0.1/1$ 、优选为  $1/1\sim 0.2/1$ 、更优选为  $1/1\sim 0.5/1$ 、特别优选实质上等量(1/1)。

[0232] 作为氢化硅烷化催化剂,只要是催化两末端氨基型有机硅树脂组合物的烯基和有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基的氢化硅烷化反应的化合物就没有特别限定,可列举出例如铂黑、氯化铂、氯铂酸、铂烯烃络合物、铂羰基络合物、乙酰乙酸酯合铂等铂催化剂、例如钯催化剂、例如铑催化剂等。

[0233] 关于第二有机硅树脂组合物中的氢化硅烷化催化剂的含量,例如在使用铂催化剂时,从反应速度的观点考虑,铂含量相对于有机氢聚硅氧烷 100 质量份例如为  $1.0\times 10^{-10}\sim 0.5$  质量份、优选为  $1.0\times 10^{-8}\sim 1.0\times 10^{-3}$  质量份。

[0234] 并且,第二有机硅树脂组合物只要含有两末端氨基型有机硅树脂组合物、有机氢聚硅氧烷、二异氰酸酯、及氢化硅烷化催化剂各成分,就可以没有特别限定地制备。

[0235] 第二有机硅树脂组合物会根据异氰酸酯基的反应和氢化硅烷化反应的各反应机理适当选择反应温度及时间,从进行、结束反应的观点考虑,可以在预先将与异氰酸酯基的反应相关的成分混合,然后混合与氢化硅烷化反应相关的成分。

[0236] 异氰酸酯基的反应相关的成分的混合可以如下实施:在例如  $0\sim 100^\circ\text{C}$ 、优选  $10\sim 60^\circ\text{C}$  下对两末端氨基型有机硅树脂组合物及二异氰酸酯、根据需要使用的有机溶剂等添加剂进行例如  $0.1\sim 40$  小时搅拌。

[0237] 作为有机溶剂,没有特别限定,从提高各成分的相容性的观点考虑,可优选列举出甲基乙基酮等酮。

[0238] 需要说明的是,通过上述混合,两末端氨基型有机硅树脂组合物的氨基和二异氰酸酯的异氰酸酯基的反应可以开始一部分,反应的进度可以通过  $^1\text{H-NMR}$  测定、根据源自氮



基的峰的消失程度来确认。

[0239] 其后,作为氢化硅烷化反应相关的成分,在与上述异氰酸酯基的反应相关的成分的混合物中配混有机氢聚硅氧烷及氢化硅烷化催化剂。

[0240] 关于第二有机硅树脂组合物,其可以通过其后的加热,基于发生上述氢化硅烷化反应而得到固化物(成形物),因此,氢化硅烷化反应相关的成分只要能均匀混合在上述异氰酸酯基的反应相关的成分的混合物中,就对混合方法没有特别限定。

[0241] 具体而言,在两末端氨基型有机硅树脂组合物及二异氰酸酯的混合物中配混有机氢聚硅氧烷及氢化硅烷化催化剂,进行搅拌混合。混合时间根据反应温度、供给到反应中的成分的种类、量而定,不能一概而论,例如为 0.1~40 小时。作为混合方法,只要各成分均匀混合就没有特别限定。需要说明的是,得到的混合物可以按照公知的方法除去溶剂等。

[0242] 由此得到的第二有机硅树脂组合物在常温下是固体,在 40℃ 以上表现出热塑性特性,进而,在 50℃ 以上表现出热固性。

[0243] 具体而言,第二有机硅树脂组合物的热塑温度例如为 40~200℃、优选为 40~150℃。

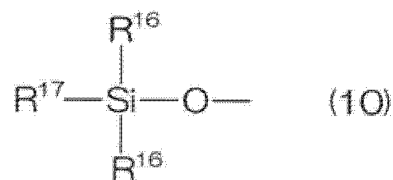
[0244] 另外,在下述的热固化温度下,第二有机硅树脂组合物发生氢化硅烷化反应,第二有机硅树脂组合物热固化。

[0245] 热固化温度例如为 100~200℃、优选为 130~200℃。需要说明的是,氢化硅烷化反应的进度可以通过 <sup>1</sup>H-NMR 测定、根据源自两末端氨基型有机硅树脂组合物的烯基的信号强度来确认,信号消失的阶段视为反应结束。

[0246] 第三有机硅树脂组合物是通过在氢化硅烷化催化剂的存在下使笼型八聚倍半硅氧烷与含烯基聚硅氧烷反应而得到的。

[0247] 笼型八聚倍半硅氧烷是 3 官能有机硅单体的八聚物,具体而言,具有 8 个下述式 (10) 表示的基团,

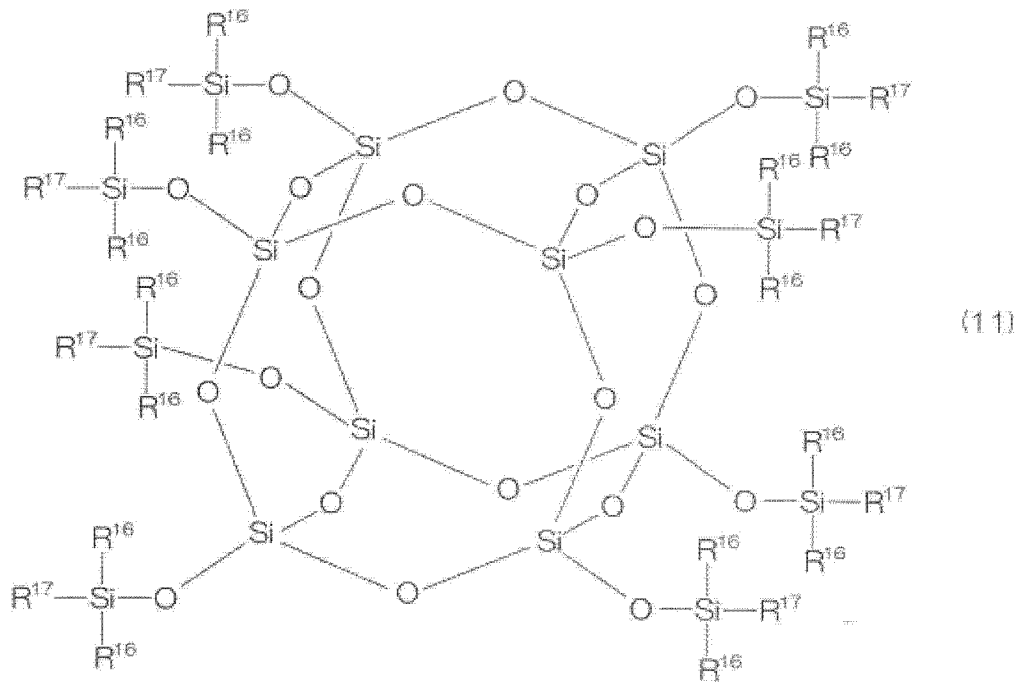
[0248]



[0249] (式中, R<sup>16</sup> 表示 1 价烃基, R<sup>17</sup> 表示氢或 1 价烃基。其中,作为笼型八聚倍半硅氧烷整体的平均值, R<sup>17</sup> 的 1 价烃基 : 氢的摩尔比在 6.5 : 1.5~5.5 : 2.5 的范围。)

[0250] 更具体而言,用下述式 (11) 表示。

[0251]



[0252] (式中,  $R^{16}$  及  $R^{17}$  与上述表示相同的意思。另外,  $R^{16}$  的 1 价烷基:氢的摩尔比与上述相同。)

[0253] 上述式(10)及(11)中,  $R^{16}$  表示的 1 价烷基例如为饱和烷基或芳香族烷基。

[0254] 作为饱和烷基,可列举出例如直链状饱和烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等碳数 1~6 的烷基)、支链状饱和烷基(例如异丙基、异丁基等碳数 3~6 的烷基)、环状饱和烷基(例如环己基等碳数 3~6 的环烷基)等。

[0255] 作为芳香族烷基,可列举出例如苯基、苄基、甲苯基等碳数 6~8 的芳基等。

[0256] 1 价烷基的碳数例如为 1~8、优选为 1~6。

[0257]  $R^{16}$  可以相同或不同,优选相同。

[0258] 作为 1 价烷基,从制备的容易性及热稳定性的观点考虑,可优选列举出饱和的直链状的烷基、可进一步优选列举出碳数 1~6 的烷基、特别优选列举出甲基。

[0259] 上述(10)及(11)中,作为  $R^{17}$  表示的 1 价烷基,可列举出与上述  $R^{11}$  表示的 1 价烷基同样的烷基。优选列举出甲基。

[0260] 式(11)中的  $R^{17}$  的 1 价烷基:氢的摩尔比以笼型八聚倍半硅氧烷整体的平均值计在 6.5:1.5~5.5:2.5 的范围,优选在 6.0:2.0~5.5:2.5 的范围。

[0261] 即,在 1 分子笼型八聚倍半硅氧烷中,上述式(10)表示的基团形成 1.5~2.5 个(具体为两个)、优选 2~2.5 个(具体为两个)氢化硅烷基(-SiH)。

[0262] 在上述  $R^{17}$  的 1 价烷基:氢的摩尔比超过 6.5/1.5 (=6.5:1.5)的情况下(例如 7/1 (=7:1)),由于氢化硅烷基的摩尔数过少,因此,相对于含烯基聚硅氧烷的笼型八聚倍半硅氧烷的反应程度过低,有时得到的第三有机硅树脂组合物的分子量变低、得不到固体状有机硅树脂组合物。

[0263] 另一方面,在上述  $R^{17}$  的 1 价烷基:氢的摩尔比不足 5.5/2.5 (=5.5:2.5)的情况下(例如 5/3 (=5:3)),笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数过多,因此,相对于含烯基聚硅氧烷的笼型八聚倍半硅氧烷的反应程度过度增大,有时第三有机硅树脂组合物不表现出热塑性。

[0264] 作为上述笼型八聚倍半硅氧烷,具体而言,可列举出:例如上述式(10)及(11)中 $R^{16}$ 为甲基、 $R^{17}$ 为甲基或氢、以笼型八聚倍半硅氧烷整体的平均值计 $R^{17}$ 的甲基:氢的摩尔比为5.5:2.5、6:2、或6.5:1.5的笼型八聚倍半硅氧烷等。

[0265] 上述式(11)表示的笼型八聚倍半硅氧烷例如按照公知的方法(基于例如日本特开2007-246880号公报等的记载)来合成。

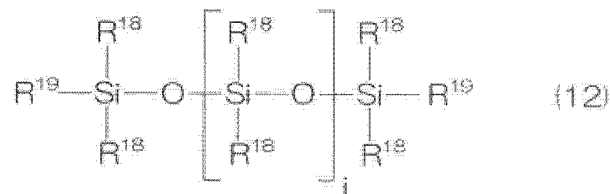
[0266] 具体而言,使四烷氧基硅烷(四乙氧基硅烷等)在甲醇等醇和/或水、和催化剂的存在下反应,合成八(倍半硅氧烷)骨架(式(11)中除去了式(10)的基团的部分),其后,与上述 $R^{17}$ 的1价烃基:氢的摩尔比对应的配混比率配混二烷基氯硅烷(二甲基氯硅烷等)及三烷基氯硅烷(三甲基氯硅烷等),使在八(倍半硅氧烷)骨架的硅原子上键合的烷氧基(乙氧基等)与二烷基氯硅烷及三烷基氯硅烷反应。反应后,根据需要纯化反应物。由此,可以得到笼型八聚倍半硅氧烷。

[0267] 需要说明的是,笼型八聚倍半硅氧烷也可以使用市售品。

[0268] 含烯基聚硅氧烷是在分子的两末端含有烯基的两末端含烯基的聚硅氧烷,

[0269] 具体而言,用下述式(12)表示。

[0270]



[0271] (式中, $R^{18}$ 表示1价烃基, $R^{19}$ 表示烯基。另外, $i$ 表示1以上的整数。)

[0272] 式(12)中 $R^{18}$ 表示的1价烃基可以相同或不同,优选相同。

[0273] 作为 $R^{18}$ 表示的1价烃基,可列举出与上述式(10)及(11)中 $R^{16}$ 表示的1价烃基同样的烃基,可优选列举出甲基、苯基,可进一步优选列举出甲基。

[0274] 作为式(12)中 $R^{19}$ 表示的烯基,可列举出例如取代或非取代的烯基,优选列举出非取代的烯基。

[0275] 作为这种烯基,可列举出例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基等碳数2~10的烯基。

[0276] 烯基的碳数例如为2~10、优选为2~5。

[0277]  $R^{19}$ 可以相同或不同,优选相同。

[0278] 作为烯基,从与笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的反应性的观点考虑,可优选列举出碳数2~5的烯基、可进一步优选列举出乙烯基。

[0279] 从反应性及稳定性的观点考虑, $i$ 优选表示1~5000的整数、进一步优选表示1~1000的整数。

[0280] 从安全性及操作性的观点考虑,上述式(12)表示的含烯基聚硅氧烷的数均分子量例如为100~10000、优选为300~5000。

[0281] 上述式(12)表示的含烯基聚硅氧烷例如按照公知的方法合成,或者也可以使用市售品(例如Gelest公司制造)。

[0282] 作为氢化硅烷化催化剂,可列举出与第二有机硅树脂组合物中例示的氢化硅烷化催化剂同样的催化剂,从相容性及透明性的观点考虑,可优选列举出铂催化剂、可进一步优

选列举出铂烯烃络合物,具体可列举出 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷合铂络合物等二乙烯基硅氧烷合铂络合物。

[0283] 需要说明的是,氢化硅烷化催化剂也可以以公知的溶剂(甲苯等)溶液的形式制备。

[0284] 氢化硅烷化催化剂(固体成分)的配混比率相对于笼型八聚倍半硅氧烷及含烯基聚硅氧烷的总量 100 质量份例如为  $1.0 \times 10^{-10} \sim 3$  质量份、优选为  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1$  质量份。

[0285] 并且,以笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数比含烯基聚硅氧烷的烯基的摩尔数多(过量)的方式,使笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应。

[0286] 烯基和氢化硅烷基的摩尔比(烯基的摩尔数 / 氢化硅烷基的摩尔数)小于 1,例如为  $0.10 \sim 0.99$ 、优选为  $0.20 \sim 0.99$ 、更优选为  $0.50 \sim 0.99$ 。

[0287] 另一方面,上述摩尔比超过上述范围时,氢化硅烷基比烯基少,该情况下,有时在反应后不残留过剩量的氢化硅烷基而无法赋予第三有机硅树脂组合物以热固性。

[0288] 接着,使上述笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷反应时,将它们以上述配混比例与氢化硅烷化催化剂及溶剂一起配混,然后,根据需要对它们进行加热。

[0289] 作为溶剂,可列举出例如甲苯等芳香族烃、例如己烷等脂肪族烃、例如乙酸乙酯等酯等。从提高各成分的相容性的观点考虑,可优选列举出芳香族烃、可进一步优选列举出甲苯。

[0290] 反应温度例如为  $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、优选为  $20 \sim 80^\circ\text{C}$ ,反应时间例如为  $0.5 \sim 96$  小时。

[0291] 由此,笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与含烯基聚硅氧烷的烯基发生氢化硅烷化反应。

[0292] 需要说明的是,氢化硅烷化反应的程度可以通过  $^1\text{H-NMR}$  测定、由源自含烯基聚硅氧烷的烯基的信号强度来确认,其信号消失时视为氢化硅烷化反应结束。

[0293] 在上述氢化硅烷化反应中,笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷以氢化硅烷基的摩尔数比烯基的摩尔数过量的方式反应,因此,该反应后,氢化硅烷基的过量部分残留,该过量部分的氢化硅烷基因其后的加热(例如  $100 \sim 200^\circ\text{C}$  的加热)而与空气中的水分发生水解及缩合反应,相互键合(3 维交联),从而赋予第三有机硅树脂组合物以热固性。

[0294] 由此,可以得到第三有机硅树脂组合物。

[0295] 得到的第三有机硅树脂组合物为固体状。由于笼型八聚倍半硅氧烷的空间位阻,含烯基聚硅氧烷的运动性降低,因此,会以固体状得到有机硅树脂组合物。

[0296] 第三有机硅树脂组合物的热塑温度例如为  $40 \sim 100^\circ\text{C}$ 、优选为  $50 \sim 90^\circ\text{C}$ 。

[0297] 暂时塑化了的第三有机硅树脂组合物通过其后的加热,过量的氢化硅烷基发生水解及缩合反应,相互键合(3 维交联),从而表现出热固性。

[0298] 另外,第三有机硅树脂组合物的热固化温度例如为  $150 \sim 300^\circ\text{C}$ 、优选为  $180 \sim 250^\circ\text{C}$ 。

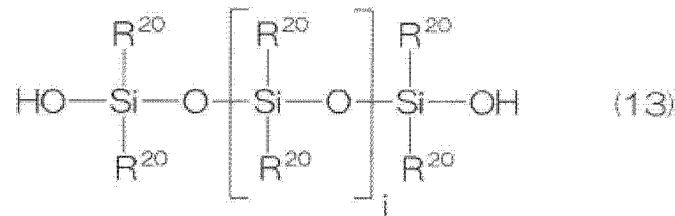
[0299] 第四有机硅树脂组合物含有笼型八聚倍半硅氧烷、含烯基聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂、和含羟基聚硅氧烷。

[0300] 关于第四有机硅树脂组合物中的笼型八聚倍半硅氧烷、含烯基聚硅氧烷及氢化硅烷化催化剂,可分别列举出与第三有机硅树脂组合物中例示的笼型八聚倍半硅氧烷同样的

笼型八聚倍半硅氧烷、与第三有机硅树脂组合物中例示的含烯基聚硅氧烷同样的含烯基聚硅氧烷、以及与第二有机硅树脂组合物中例示的氢化硅烷化催化剂同样的氢化硅烷化催化剂。

[0301] 含羟基聚硅氧烷例如是含有多个(例如两个)羟基的聚硅氧烷,更具体而言,是在分子的两末端含有羟基的两末端型聚硅氧烷。详细而言,含羟基聚硅氧烷用下述式(13)表示。

[0302]



[0303] (式中,  $\text{R}^{20}$  表示 1 价烃基。另外,  $j$  表示 1 以上的整数。)

[0304] 式(13)中  $\text{R}^{20}$  表示的 1 价烃基可以相同或不同,优选相同。

[0305] 作为  $\text{R}^{20}$  表示的 1 价烃基,可列举出与上述(9)及(10)中  $\text{R}^{16}$  表示的 1 价烃基同样的烃基,可优选列举出甲基、苯基,可进一步优选列举出甲基。

[0306] 从反应性及稳定性的观点考虑, $j$  优选表示 1~10000 的整数、更优选表示 1~5000 的整数。

[0307] 从安全性及操作性的观点考虑,上述式(13)表示的含羟基聚硅氧烷的数均分子量例如为 100~100000、优选为 500~50000。

[0308] 上述式(13)表示的含羟基聚硅氧烷例如按照公知的方法来合成,或者也可以使用市售品(例如 Gelest 公司制造)。

[0309] 第四有机硅树脂组合物通过配混笼型八聚倍半硅氧烷、含烯基聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂、和含羟基聚硅氧烷来制备。

[0310] 笼型八聚倍半硅氧烷的配混比率相对于第四有机硅树脂组合物例如为 1~50 质量%、优选为 5~40 质量%。

[0311] 调节含烯基聚硅氧烷的配混比率,使得含烯基聚硅氧烷的烯基的摩尔数比笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数少。

[0312] 即,烯基和氢化硅烷基的摩尔比(烯基的摩尔数 / 氢化硅烷基的摩尔数)小于 1,例如为 0.10~0.99、优选为 0.20~0.99、进一步优选为 0.50~0.99。

[0313] 上述摩尔比超过上述范围时,氢化硅烷基比烯基少,该情况下,有时反应后不残留过量的氢化硅烷基而无法赋予第四有机硅树脂组合物以热固性。

[0314] 另一方面,上述摩尔比不足上述范围时,存在以下情况:氢化硅烷基过量残留,笼型八聚倍半硅氧烷之间因空气中的水分引起的水解及自缩合而固化,无法得到柔软性。

[0315] 氢化硅烷化催化剂(固体成分)的配混比例相对于笼型八聚倍半硅氧烷及含烯基聚硅氧烷的总量 100 质量份例如为  $1.0 \times 10^{-10}$ ~3 质量份、优选为  $1.0 \times 10^{-8}$ ~1 质量份。

[0316] 调节含羟基聚硅氧烷的配混比例,使得其羟基的摩尔数(X)与从笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数减去含烯基聚硅氧烷的烯基的摩尔数而得到的摩尔数(Y)的摩尔比(X/Y)例如为 0.001~1000、优选为 0.01~100。换言之,含羟基聚硅氧烷的配混比率相

对于笼型八聚倍半硅氧烷及含烯基聚硅氧烷的总量 100 质量份例如为 0.1~50 质量份、优选为 1~30 质量份。

[0317] 制备第四有机硅树脂组合物时,优选配混使笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应而得到的有机硅树脂组合物前体、和含羟基聚硅氧烷。

[0318] 即,首先,以笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数比含烯基聚硅氧烷的烯基的摩尔数多(过量)的方式,使笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应,由此,得到有机硅树脂组合物前体。

[0319] 为了得到有机硅树脂组合物前体,更具体而言,将上述笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷以上述配混比率与氢化硅烷化催化剂、及根据需要使用溶剂一起配混,然后,根据需要对它们进行加热。

[0320] 作为溶剂,可列举出例如甲苯等芳香族烃、例如己烷等脂肪族烃、例如乙酸乙酯等酯等。从提高各成分的相容性的观点考虑,可优选列举出芳香族烃、可进一步优选列举出甲苯。

[0321] 反应温度例如为 0~100℃、优选为 20~80℃,反应时间例如为 0.5~96 小时。

[0322] 由此,笼型八聚倍半硅氧烷与含烯基聚硅氧烷反应。即,笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与含烯基聚硅氧烷的烯基发生氢化硅烷化反应。

[0323] 需要说明的是,笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与含烯基聚硅氧烷的烯基的氢化硅烷化反应的程度可以通过  $^1\text{H-NMR}$  测定、根据源自含烯基聚硅氧烷的烯基的信号强度来确认,其信号消失时视为氢化硅烷化反应结束。

[0324] 上述氢化硅烷化反应中,笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷以氢化硅烷基的摩尔数比烯基的摩尔数过量的方式反应,该反应后,氢化硅烷基的过量部分残留。

[0325] 由此,得到有机硅树脂组合物前体。

[0326] 需要说明的是,有机硅树脂组合物前体为液体状或半固体状。

[0327] 然后,将得到的有机硅树脂组合物前体和含羟基聚硅氧烷以上述比率配混。通过之后的加热,有机硅树脂组合物前体和含羟基聚硅氧烷反应。其中,根据需要而将溶剂馏去。

[0328] 由此,可以得到第四有机硅树脂组合物。

[0329] 得到的第四有机硅树脂组合物为固体状。由于笼型八聚倍半硅氧烷的空间位阻,含烯基聚硅氧烷的运动性降低,因此,以固体状得到第四有机硅树脂组合物。

[0330] 第四有机硅树脂组合物通过加热,笼型八聚倍半硅氧烷及含烯基聚硅氧烷的运动性升高,从而表现出热塑性。

[0331] 第四有机硅树脂组合物的热塑温度例如为 40~150℃、优选为 50~100℃。

[0332] 暂时塑化了的第四有机硅树脂组合物的热固性具体而言通过残留在第四有机硅树脂组合物前体中的氢化硅烷基和含羟基聚硅氧烷的羟基反应来表现出。

[0333] 更具体而言,第四有机硅树脂组合物前体中的笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与含羟基聚硅氧烷的羟基发生缩合反应。

[0334] 另外,第四有机硅树脂组合物的热固化温度较低,例如为 100~250℃、优选为 120~250℃。热固化温度是第四有机硅树脂组合物表现出热固性的温度,具体而言,是塑化

了的第四有机硅树脂组合物通过加热而固化并完全成为固体状的温度。

[0335] 该第四有机硅树脂组合物含有含羟基聚硅氧烷,因此,含羟基聚硅氧烷的羟基与笼型八聚倍半硅氧烷的残余的氢化硅烷基反应,由此,可以使笼型八聚倍半硅氧烷交联。因此,可以提高第四有机硅树脂组合物的柔软性。

[0336] 另外,第四有机硅树脂组合物可以减小其热固化温度(例如 100~250°C)。

[0337] 第五有机硅树脂组合物含有笼型八聚倍半硅氧烷、含烯基聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂、和有机氢聚硅氧烷。

[0338] 第五有机硅树脂组合物中,关于笼型八聚倍半硅氧烷、含烯基聚硅氧烷及氢化硅烷化催化剂,可以分别列举出与第四有机硅树脂组合物中例示的笼型八聚倍半硅氧烷、含烯基聚硅氧烷及氢化硅烷化催化剂同样的物质。有机氢聚硅氧烷中,氢化硅烷基含量例如为 0.01~20mmol/g、优选为 0.05~15mmol/g。

[0339] 第五有机硅树脂组合物中,有机氢聚硅氧烷可列举出与第二有机硅树脂组合物中例示的有机氢聚硅氧烷同样的有机氢聚硅氧烷。

[0340] 于是,第五有机硅树脂组合物通过配混笼型八聚倍半硅氧烷、含烯基聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂、和有机氢聚硅氧烷来制备。

[0341] 笼型八聚倍半硅氧烷的配混比率相对于第五有机硅树脂组合物例如为 10~80 质量%、优选为 10~70 质量%。

[0342] 调节含烯基聚硅氧烷的配混比率,使得含烯基聚硅氧烷的烯基的摩尔数比笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数少。

[0343] 即,烯基与氢化硅烷基的摩尔比(烯基的摩尔数/氢化硅烷基的摩尔数)小于 1,例如为 0.10~0.99、优选为 0.20~0.99、进一步优选为 0.50~0.99。

[0344] 上述摩尔比超过上述范围时,氢化硅烷基比烯基少,该情况下,有时反应后未充分残留过量的氢化硅烷基而无法赋予第五有机硅树脂组合物以热固性。

[0345] 另一方面,上述摩尔比不满足上述范围时,存在以下情况:氢化硅烷基过量残留,笼型八聚倍半硅氧烷之间因空气中的水分引起的水解及自缩合而固化,无法得到柔软性。

[0346] 氢化硅烷化催化剂(固体成分)的配混比例相对于笼型八聚倍半硅氧烷及含烯基聚硅氧烷的总量 100 质量份例如为  $1.0 \times 10^{-10} \sim 3$  质量份、优选为  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1$  质量份。

[0347] 调节有机氢聚硅氧烷的配混比率,使得其氢化硅烷基的摩尔数(X)与从笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数减去含烯基聚硅氧烷的烯基的摩尔数而得到的摩尔数(Y)的摩尔比(X/Y)例如为 0.001~1000、优选为 0.01~100。换言之,有机氢聚硅氧烷的配混比率相对于笼型八聚倍半硅氧烷及含烯基聚硅氧烷的总量 100 质量份例如为 0.01~100 质量份、优选为 0.01~50 质量份。

[0348] 另外,相对于第五有机硅树脂组合物整体,有机氢聚硅氧烷的配混比率例如为 0.01~50 质量%、优选为 0.01~30 质量%。

[0349] 制备第五有机硅树脂组合物时,优选配混使笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应而得到的有机硅树脂组合物前体、和有机氢聚硅氧烷。

[0350] 即,首先,以笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数比含烯基聚硅氧烷的烯基的摩尔数多(过量)的配混比率使笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷在氢化硅烷化

催化剂的存在下反应,由此得到有机硅树脂组合物前体。

[0351] 为了得到有机硅树脂组合物前体,更具体而言,将上述笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷以上述配混比率与氢化硅烷化催化剂、及根据需要使用的溶剂一起配混,其后,根据需要对它们进行加热。

[0352] 作为溶剂,可列举出例如甲苯等芳香族烃、例如己烷等脂肪族烃、例如醋酸乙酯等酯等。从提高各成分的相容性的观点考虑,可优选列举出芳香族烃、进一步优选列举出甲苯。

[0353] 反应温度例如为 0~100℃、优选为 20~80℃,反应时间例如为 0.5~96 小时。

[0354] 由此,笼型八聚倍半硅氧烷和含烯基聚硅氧烷反应。即,笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与含烯基聚硅氧烷的烯基发生氢化硅烷化反应。

[0355] 需要说明的是,笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与含烯基聚硅氧烷的烯基的氢化硅烷化反应的程度可以通过 <sup>1</sup>H-NMR 测定、根据源自含烯基聚硅氧烷的烯基的信号强度来确认,其信号消失时视为氢化硅烷化反应结束。

[0356] 在上述氢化硅烷化反应中,笼型八聚倍半硅氧烷与含烯基聚硅氧烷以氢化硅烷基的摩尔数比烯基的摩尔数过量的方式反应,其反应后,氢化硅烷基的过量部分残留。

[0357] 由此,得到有机硅树脂组合物前体。

[0358] 需要说明的是,有机硅树脂组合物前体为液体状或半固体状。

[0359] 然后,将得到的有机硅树脂组合物前体和有机氢聚硅氧烷以上述比率配混。通过之后的加热(后述),使有机硅树脂组合物前体与有机氢聚硅氧烷反应。其中,根据需要溶剂馏去。

[0360] 由此,可以得到第五有机硅树脂组合物。

[0361] 得到的第五有机硅树脂组合物为固体状。起因于笼型八聚倍半硅氧烷的空间位阻,含烯基聚硅氧烷的运动性降低,因此,以固体状得到第五有机硅树脂组合物。

[0362] 并且,对于第五有机硅树脂组合物,由于 R<sup>12</sup> 的 1 价烷基:氢的摩尔比在特定范围,因此,笼型八聚倍半硅氧烷中,与含烯基聚硅氧烷的烯基反应的氢化硅烷基的比率得到调节。而且,含烯基聚硅氧烷以其烯基的摩尔数比笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数少的方式与笼型八聚倍半硅氧烷反应。因此,得到的第五有机硅树脂组合物不仅透明性及耐热性优异,而且可以兼具热塑性及热固性。

[0363] 即,第五有机硅树脂组合物通过上述加热而暂时塑化(或者液化),之后热固化。

[0364] 第五有机硅树脂组合物通过加热,笼型八聚倍半硅氧烷及含烯基聚硅氧烷的运动性升高,从而表现出热塑性。

[0365] 需要说明的是,第五有机硅树脂组合物的热塑温度例如为 40~150℃、优选为 50~100℃。需要说明的是,热塑温度是第五有机硅树脂组合物表现出热塑性的温度,具体而言,是固体状的第五有机硅树脂组合物通过加热而软化并完全成为液体状的温度,与软化温度实质上相同。

[0366] 暂时塑化了的第五有机硅树脂组合物的热固性具体而言通过残留在有机硅树脂组合物前体中的氢化硅烷基与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基反应而表现出。

[0367] 更具体而言,有机硅树脂组合物前体中的笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基和有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基与空气中的水反应(水解),发生脱水(分子间脱水)缩合反应。



[0368] 另外,第五有机硅树脂组合物的热固化温度较低,例如为 100~250℃、优选为 120~250℃。热固化温度是第五有机硅树脂组合物表现出热固性的温度,具体而言,是塑化了的第五有机硅树脂组合物通过加热而固化并完全成为固体状的温度。

[0369] 在该第五有机硅树脂组合物中,有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基与笼型八聚倍半硅氧烷的残余的氢化硅烷基反应。即,通过脱水(分子间脱水)缩合反应,可以使笼型八聚倍半硅氧烷交联。因此,可以提高第五有机硅树脂组合物的柔软性。

[0370] 另外,第五有机硅树脂组合物可以减小其热固化温度(例如 100~250℃)。

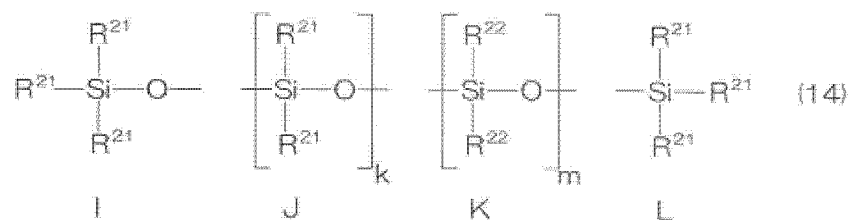
[0371] 第六有机硅树脂组合物含有笼型八聚倍半硅氧烷、两末端含烯基的聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂、和侧链含烯基的聚硅氧烷。

[0372] 在第六有机硅树脂组合物中,关于笼型八聚倍半硅氧烷、两末端含烯基的聚硅氧烷及氢化硅烷化催化剂,可以列举出与第三有机硅树脂组合物中例示的笼型八聚倍半硅氧烷同样的笼型八聚倍半硅氧烷、与第三有机硅树脂组合物中例示的两末端含烯基的聚硅氧烷同样的两末端含烯基的聚硅氧烷、与第二有机硅树脂组合物中例示的氢化硅烷化催化剂同样的氢化硅烷化催化剂。

[0373] 侧链含烯基的聚硅氧烷是侧链含有两个以上烯基的聚硅氧烷。作为这样的侧链含烯基的聚硅氧烷,可列举出:例如以与含有直链状的硅氧烷部分(-Si-O-)的主链(的硅原子)键合的侧链的形式含有烯基的含直链状硅氧烷的聚硅氧烷、和/或含有与支链状的硅氧烷部分的硅原子键合的烯基的含支链状硅氧烷的聚硅氧烷。

[0374] 含直链状硅氧烷的聚硅氧烷具体而言用下述式(14)表示。

[0375]



[0376] (式中, I~L 为结构单元, I 及 L 表示末端单元, J 及 K 表示重复单元。R<sup>21</sup> 表示 1 价烃基, R<sup>22</sup> 表示烯基。另外, k 表示 0 或 1 以上的整数, m 表示 2 以上的整数。)

[0377] I~L 构成含直链状硅氧烷的聚硅氧烷。

[0378] 式(14)中 R<sup>21</sup> 表示的 1 价烃基可以相同或不同, 优选相同。

[0379] 作为 R<sup>21</sup> 表示的 1 价烃基, 可列举出与上述(5)中 R<sup>11</sup> 表示的 1 价烃基同样的烃基, 可优选列举出甲基、苯基, 可进一步优选列举出甲基。

[0380] 从反应性及稳定性的观点考虑, k 优选表示 1~10000 的整数、进一步优选表示 1~5000 的整数。

[0381] 从反应性及稳定性的观点考虑, m 优选表示 2~500 的整数、进一步优选表示 2~100 的整数。

[0382] 从稳定性及操作性的观点考虑, 含直链状硅氧烷的聚硅氧烷的数均分子量例如为 200~1000000、优选为 200~80000。

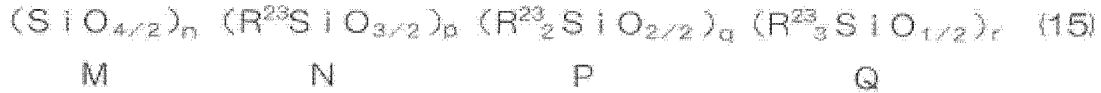
[0383] 含直链状硅氧烷的聚硅氧烷的乙烯基含量例如为 0.01~10mmol/g、优选为 0.1~5mmol/g。含直链状硅氧烷的聚硅氧烷的乙烯基含量是通过 <sup>1</sup>H-NMR 由乙烯基和甲基的

面积比测定的。

[0384] 含直链状硅氧烷的聚硅氧烷例如按照公知的方法来合成,或者也可以使用市售品(例如 Gelest 公司制造)。

[0385] 含分枝状硅氧烷的聚硅氧烷具体而言用下述式(15)表示。

[0386]



[0387] (式中, M、N、P 及 Q 为结构单元, M、N 及 P 表示重复单元, Q 表示末端单元。R<sup>23</sup> 表示 1 价烃基。另外, n 表示 1 以上的整数, p 及 q 表示 0 或 1 以上的整数, r 表示 4 以上的整数。进而, 每 1 分子中, 至少 1 个 R<sup>23</sup> 为烯基。)

[0388] M、N、P 及 Q 构成含分枝状硅氧烷的聚硅氧烷。

[0389] R<sup>23</sup> 表示的 1 价烃基例如为饱和烃基、芳香族烃基、或不饱和烃基(芳香族烃基除外)。

[0390] 作为饱和烃基及芳香族烃基, 可列举出与上述(5)中 R<sup>11</sup> 表示的 1 价烃基同样的基团, 可优选列举出甲基、苯基, 可进一步优选列举出甲基。

[0391] 作为不饱和烃基(芳香族烃基除外), 可列举出与上述(5)中 R<sup>12</sup> 表示的烯基同样基团, 可优选列举出乙烯基。

[0392] 在式(15)中 R<sup>23</sup> 所表示的 1 价烃基至少包括烯基, 优选包括烷基和 / 或苯基、和烯基, 进一步优选包括甲基和乙烯基。

[0393] 含分枝状硅氧烷的聚硅氧烷中的烯基的数目为 1 以上、优选为 3 以上、通常为 30 以下。

[0394] n 优选表示 1~100 的整数、进一步优选表示 1~50 的整数。

[0395] p 优选表示 1~100 的整数、进一步优选表示 1~50 的整数。

[0396] q 优选表示 1~100 的整数、进一步优选表示 1~50 的整数。

[0397] r 优选表示 1~100 的整数、进一步优选表示 1~30 的整数。

[0398] 从稳定性及操作性的观点考虑, 含分枝状硅氧烷的聚硅氧烷的数均分子量例如为 100~10000、优选为 200~8000。

[0399] 含分枝状硅氧烷的聚硅氧烷的乙烯基含量例如为 0.01~100mmol/g、优选为 0.1~10mmol/g。含分枝状硅氧烷的聚硅氧烷的乙烯基含量是通过 <sup>1</sup>H-NMR 由乙烯基和甲基的面积比测定的。

[0400] 含分枝状硅氧烷的聚硅氧烷例如按照公知的方法来合成, 或者也可以使用市售品(例如 Gelest 公司制造)。

[0401] 于是, 第六有机硅树脂组合物通过配混笼型八聚倍半硅氧烷、两末端含烯基的聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂、和侧链含烯基的聚硅氧烷来制备。

[0402] 笼型八聚倍半硅氧烷的配混比率相对于第六有机硅树脂组合物例如为 10~80 质量%、优选为 10~70 质量%。

[0403] 调节两末端含烯基的聚硅氧烷的配混比率, 使得两末端含烯基的聚硅氧烷的烯基的摩尔数比笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数少。

[0404] 即, 烯基与氢化硅烷基的摩尔比(烯基的摩尔数 / 氢化硅烷基的摩尔数)小于 1, 例

如为  $0.10 \sim 0.99$ 、优选为  $0.20 \sim 0.99$ 、进一步优选为  $0.50 \sim 0.99$ 。换言之，两末端含烯基的聚硅氧烷的配混比率相对于笼型八聚倍半硅氧烷及两末端含烯基的聚硅氧烷的总量 100 质量份例如为  $0.001 \sim 30$  质量份、优选为  $0.01 \sim 20$  质量份。另外，也可以相对于笼型八聚倍半硅氧烷及两末端含烯基的聚硅氧烷的总量 100 质量份，将两末端含烯基的聚硅氧烷的配混比例设定为例如  $0.01 \sim 100$  质量份、优选  $0.1 \sim 50$  质量份。

[0405] 上述摩尔比超过上述范围时，氢化硅烷基比烯基少，该情况下，有时反应后未充分残留过量的氢化硅烷基而无法赋予第六有机硅树脂组合物以热固性。

[0406] 另一方面，上述摩尔比不足上述范围时，存在如下的情况：氢化硅烷基过量残留，笼型八聚倍半硅氧烷之间因空气中的水分引起的水解及自缩合而固化，无法得到柔软性。

[0407] 氢化硅烷化催化剂(固体成分)的配混比例相对于笼型八聚倍半硅氧烷及两末端含烯基的聚硅氧烷的总量 100 质量份例如为  $1.0 \times 10^{-10} \sim 3$  质量份、优选为  $1.0 \times 10^{-8} \sim 1$  质量份。

[0408] 调节侧链含烯基的聚硅氧烷的配混比率，使得其烯基的摩尔数(X)与从笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数减去两末端含烯基的聚硅氧烷的烯基的摩尔数而得到的摩尔数(Y)的摩尔比(X/Y)例如为  $0.001 \sim 1000$ 、优选为  $0.01 \sim 100$ 。

[0409] 制备第六有机硅树脂组合物时，优选配混使笼型八聚倍半硅氧烷与两末端含烯基的聚硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应而得到的第六有机硅树脂组合物前体、和侧链含烯基的聚硅氧烷。

[0410] 即，首先，以笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数比两末端含烯基的聚硅氧烷的烯基的摩尔数多(过量)的配混比率使笼型八聚倍半硅氧烷与两末端含烯基的聚硅氧烷在氢化硅烷化催化剂的存在下反应，从而得到第六有机硅树脂组合物前体。

[0411] 为了得到第六有机硅树脂组合物前体，更具体而言，将上述笼型八聚倍半硅氧烷和两末端含烯基的聚硅氧烷以上述配混比率与氢化硅烷化催化剂、及根据需要使用的溶剂一起配混，其后，根据需要对它们进行加热。

[0412] 作为溶剂，可列举出例如甲苯等芳香族烃、例如己烷等脂肪族烃、例如乙酸乙酯等酯等。从提高各成分的相容性的观点考虑，可优选列举出芳香族烃、可进一步优选列举出甲苯。

[0413] 反应温度例如为  $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、优选为  $20 \sim 80^\circ\text{C}$ ，反应时间例如为  $0.5 \sim 96$  小时。

[0414] 由此，笼型八聚倍半硅氧烷与两末端含烯基的聚硅氧烷反应。即，笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与两末端含烯基的聚硅氧烷的烯基发生氢化硅烷化反应。

[0415] 需要说明的是，笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基和两末端含烯基的聚硅氧烷的烯基的氢化硅烷化反应的程度可以通过  $^1\text{H-NMR}$  测定、根据源自两末端含烯基的聚硅氧烷的烯基的信号强度来确认，其信号消失时视为氢化硅烷化反应结束。

[0416] 在上述氢化硅烷化反应中，笼型八聚倍半硅氧烷与两末端含烯基的聚硅氧烷以氢化硅烷基的摩尔数与烯基的摩尔数相比过量的方式反应，其反应后，氢化硅烷基的过量部分残留。

[0417] 由此，得到第六有机硅树脂组合物前体。

[0418] 需要说明的是，第六有机硅树脂组合物前体为液体状或半固体状。

[0419] 然后，将得到的第六有机硅树脂组合物前体和侧链含烯基的聚硅氧烷以上述比率

配混。通过之后的加热(后述),使第六有机硅树脂组合物前体与侧链含烯基的聚硅氧烷反应。其中,根据需要可将溶剂馏去。

[0420] 由此,可以得到第六有机硅树脂组合物。

[0421] 得到的第六有机硅树脂组合物为固体状。由于笼型八聚倍半硅氧烷的空间位阻,两末端含烯基的聚硅氧烷的运动性降低,因此,以固体状的形式得到第六有机硅树脂组合物。

[0422] 另外,对于第六有机硅树脂组合物而言,由于笼型八聚倍半硅氧烷中的 1 价烷基:氢的摩尔比在特定范围,因此,在笼型八聚倍半硅氧烷中,与两末端含烯基的聚硅氧烷的烯基反应的氢化硅烷基的比率得到调节。而且,两末端含烯基的聚硅氧烷以其烯基的摩尔数比笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔数少的方式与笼型八聚倍半硅氧烷反应。因此,得到的第六有机硅树脂组合物不仅透明性及耐热性优异,而且可以兼具热塑性及热固性。

[0423] 即,第六有机硅树脂组合物通过上述加热暂时塑化(或者液化),其后热固化。

[0424] 第六有机硅树脂组合物通过加热,笼型八聚倍半硅氧烷及两末端含烯基的聚硅氧烷的运动性升高,从而表现出热塑性。

[0425] 需要说明的是,第六有机硅树脂组合物的热塑温度例如为 40~150℃、优选为 50~100℃。需要说明的是,热塑温度为第六有机硅树脂组合物表现出热塑性的温度,具体而言,是固体状的第六有机硅树脂组合物通过加热而软化并完全成为液体状的温度,与软化温度实质上相同。

[0426] 暂时塑化了的第六有机硅树脂组合物的热固性具体而言通过残留在第六有机硅树脂组合物前体中的氢化硅烷基与侧链含烯基的聚硅氧烷的烯基反应而表现出。

[0427] 更具体而言,第六有机硅树脂组合物前体中的笼型八聚倍半硅氧烷的氢化硅烷基与侧链含烯基的聚硅氧烷的烯基发生氢化硅烷化反应。

[0428] 另外,第六有机硅树脂组合物的热固化温度较低,例如为 100~250℃、优选为 120~250℃。热固化温度是第六有机硅树脂组合物表现出热固性的温度,具体而言,是塑化了的第六有机硅树脂组合物通过加热而固化并完全成为固体状的温度。

[0429] 在该第六有机硅树脂组合物中,侧链含烯基的聚硅氧烷的烯基通过与笼型八聚倍半硅氧烷的残余的氢化硅烷基反应,可以使笼型八聚倍半硅氧烷交联。因此,可以提高第六有机硅树脂组合物的柔软性。

[0430] 另外,第六有机硅树脂组合物可以减小其热固化温度(例如 100~250℃)。

[0431] 有机硅微粒是具有交联结构的聚硅氧烷(固化后)的微粒,可列举出例如聚倍半硅氧烷微粒,考虑硬度(封装层的增强效果)时,可优选列举出聚甲基倍半硅氧烷微粒。

[0432] 有机硅微粒的折射率与封装树脂(固化后的封装树脂层(封装层))的折射率近似,具体而言,例如为 1.39~1.43、优选为 1.40~1.42。

[0433] 另外,有机硅微粒的折射率与封装树脂(固化后的封装树脂层(封装层))的折射率之差以绝对值计例如在 0.03 以内、优选在 0.02 以内、进一步优选在 0.01 以内。

[0434] 有机硅微粒不仅使封装层的硬度提高,而且会防止封装用片的反向散射,其结果,会抑制 LED 装置(后述)的亮度损失(后述),其是为了提高 LED 装置(后述)的亮度而包含在封装树脂组合物中的。

[0435] 另外,有机硅微粒的平均粒径(最大长度的平均值)例如为  $0.2 \sim 40 \mu\text{m}$ 、优选为  $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0436] 有机硅微粒的平均粒径不足上述范围时,有时粘度升高、涂布性不充分。

[0437] 有机硅微粒的平均粒径利用粒度分布测定装置来测定。

[0438] 有机硅微粒的配混比率相对于封装树脂组合物为  $20 \sim 50$  质量%、优选为  $30 \sim 50$  质量%。

[0439] 有机硅微粒的配混比率不足上述下限时,渗出抑制效果不充分。另一方面,超出上述上限时,成形性或加工性会变得不充分。

[0440] 另外,在封装树脂组合物中可以根据需要含有荧光体。

[0441] 荧光体只要是具有波长转换功能的颗粒、且是被用于光半导体元件装置的公知的荧光体,就没有特别限定,可列举出:例如可以将蓝色光转换成黄色光的黄色荧光体、可以将蓝色光转换成红色光的红色荧光体等公知的荧光体。

[0442] 作为黄色荧光体,可列举出例如  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (YAG (钇·铝·石榴石):Ce)、 $\text{Tb}_3\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$  (TAG (铽·铝·石榴石):Ce) 等具有石榴石型晶体结构的石榴石型荧光体、例如  $\text{Ca}-\alpha-\text{SiAlON}$  等氮化物荧光体等。

[0443] 作为红色荧光体,可列举出例如  $\text{CaAlSiN}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{CaSiN}_2:\text{Eu}$  等氮化物荧光体等。

[0444] 在这种荧光体中,可优选列举出黄色荧光体,可进一步优选列举出  $\text{Ca}-\alpha-\text{SiAlON}$  及  $\text{YAG}:\text{Ce}$ , 特别优选列举出  $\text{YAG}:\text{Ce}$ 。

[0445] 这种荧光体可以单独使用、或者也可以组合使用。

[0446] 另外,荧光体为颗粒状,对其形状没有特别限定,可列举出例如大致球形状、大致平板形状、大致针形状等。

[0447] 另外,荧光体的平均粒径(最大长度的平均值)例如为  $0.1 \sim 500 \mu\text{m}$ 、优选为  $0.2 \sim 200 \mu\text{m}$ 。荧光体颗粒的平均粒径是利用粒度分布测定装置来测定的。

[0448] 适当调节荧光体的配混比率,使得对应发光二极管 11、基板 14 及 LED 装置 2,封装树脂组合物为白色,相对于封装树脂组合物,荧光体的配混比率例如为  $3 \sim 80$  质量%、优选为  $4 \sim 60$  质量%。

[0449] 进而,在上述封装树脂组合物中,根据需要,可以以适当的比率添加硅烷偶联剂、防老剂、改性剂、表面活性剂、染料、颜料、防变色剂、紫外线吸收剂等公知的添加物。

[0450] 制备封装树脂组合物时,以上述配混比率配混封装树脂、有机硅微粒、根据需要使用的荧光体、和根据需要使用的添加剂,进行混合。

[0451] 作为混合条件,温度例如为  $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、优选为  $15 \sim 35^\circ\text{C}$ ,时间例如为 10 分钟以上、优选为 30 分钟以上。

[0452] 另外,封装树脂组合物根据需要在其制备后进行脱泡。

[0453] 作为脱泡方法,可列举出例如减压脱泡(真空脱泡)、离心脱泡、超声波脱泡等公知的脱泡方法,可优选列举出减压脱泡(真空脱泡)。

[0454] 脱泡方法为减压脱泡(真空脱泡)时,作为脱泡条件,温度例如为  $10 \sim 40^\circ\text{C}$ 、优选为  $15 \sim 35^\circ\text{C}$ ,时间例如为 10 分钟以上、优选为 30 分钟以上。

[0455] 封装树脂组合物的粘度例如在  $25^\circ\text{C}$  下为  $1 \sim 190\text{Pa} \cdot \text{s}$ 、优选为  $2 \sim 170\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0456] 封装树脂组合物的粘度不足上述下限时,有时成形性或加工性不充分。另一方面,

超过上述上限时,存在如下情况:在层叠有机硅树脂组合物进行片材化之前,在利用搅拌等进行的有机硅树脂组合物(涂覆液)的脱泡工序中,气泡没有被除去,气泡进入 LED 装置 2 中,LED 装置 2 的颜色偏离、可靠性试验中产生不良情况。

[0457] 封装树脂层由含有热固性树脂(优选有机硅树脂)的封装树脂组合物形成时,优选由半固化(B 阶)状态的封装树脂组合物形成。

[0458] 另外,从封装性及操作性的观点考虑,封装树脂层(半固化状态的封装树脂层)的压缩弹性模量(25℃)例如为 0.01MPa 以上、优选为 0.04~0.1MPa。

[0459] 封装树脂层的压缩弹性模量不足上述下限值时,有时封装树脂层的形状保持性降低。进而,只要封装树脂层的 25℃ 下的压缩弹性模量在上述范围内,就能够可靠地埋设发光二极管(后述),并且能够防止引线(后述)及发光二极管的损伤。

[0460] 封装树脂层的压缩弹性模量通过使用精密载荷测定机的压缩试验求出。

[0461] 在封装树脂层的压缩弹性模量的测定中,封装树脂层层叠在后述的脱模片上的情况下,与脱模片一起供给试验。并且,封装树脂层的压缩弹性模量是在封装树脂层侧测定的。该情况下,关于脱模片的压缩弹性模量,不考虑例如其为 1MPa 以上而非常高的情况,算出脱模片和封装树脂层的层叠体的压缩弹性模量作为实质的封装树脂层的压缩弹性模量。

[0462] 对封装树脂层的厚度没有特别限定,在后述的发光二极管的封装时,适当调节以能够埋设发光二极管及引线。

[0463] 封装树脂层的厚度例如为 300~3000 μm、优选为 500~2000 μm。

[0464] 封装树脂层的厚度不足上述范围时,有时发光二极管的封装不充分。

[0465] 这样的封装树脂层可以由一层形成,或者也可以由多层形成。

[0466] 以下,参照图 1 对制造封装用片 1 的方法进行说明。

[0467] 在该方法中,首先,如图 1 的(a)所示,准备脱模片 5。

[0468] 脱模片 5 作为被覆保护封装树脂层 7 的表面的保护片、封装树脂层 7 的涂覆基材使用。

[0469] 作为脱模片 5,没有特别限定,可列举出例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜等聚酯薄膜、例如聚碳酸酯薄膜、例如聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等聚烯烃薄膜、例如聚苯乙烯薄膜、例如丙烯酸类薄膜、例如有机硅树脂薄膜、氟树脂薄膜等树脂薄膜等。

[0470] 在这种脱模片 5 中,可优选列举出聚酯薄膜。

[0471] 需要说明的是,为了提高从封装树脂层 7 的脱模性,根据需要对脱模片 5 的表面(形成有封装树脂层 7 侧的面)实施脱模处理。

[0472] 对脱模片 5 的厚度没有特别限定,例如从操作性、成本的观点考虑,例如为 20~100 μm、优选为 30~80 μm。

[0473] 然后,如图 1 的(b)所示,将封装树脂层 7 层叠在脱模片 5 的上表面。

[0474] 将封装树脂层 7 层叠在脱模片 5 上时,例如,通过例如流延涂布、旋涂、辊涂等公知的涂布方法将封装树脂组合物涂布在脱模片 5 的上表面整面,由此形成封装树脂层 7。

[0475] 并且,在封装树脂组合物含有热固性树脂的情况下,对封装树脂层 7 进行加热,使由封装树脂组合物形成的封装树脂层 7 半固化。

[0476] 作为加热条件,温度例如为 100~150℃、优选为 120~140℃,加热时间例如为 1~100 分钟、优选为 5~15 分钟。

[0477] 由此,在脱模片 5 的上表面层叠封装树脂层 7。

[0478] 如上操作,制备封装用片 1。

[0479] 封装树脂层 7 的波长 400nm~700nm 的可见光的透光率在不含有荧光体且厚度为 500  $\mu\text{m}$  的情况下,例如为 80% 以上、优选为 90% 以上、进一步优选为 95% 以上,另外,为 100% 以下。

[0480] 封装树脂层 7 的波长 400nm~700nm 的可见光的透光率不足上述范围时,有时不能充分抑制亮度损失。

[0481] 封装树脂层 7 的透光率利用分光光度计来测定。

[0482] 需要说明的是,对于封装树脂层 7 的透光率,在封装树脂组合物含有荧光体的状态下,荧光体的影响过大,不能实施精度良好的测定,因此,在封装树脂组合物不含有荧光体的状态下测定。

[0483] 封装树脂层 7 的雾度值在不含有荧光体且厚度为 500  $\mu\text{m}$  的情况下,例如为 20 以下、优选为 10 以下。

[0484] 封装树脂层 7 的雾度值不足上述范围时,有时不能充分抑制亮度损失。

[0485] 封装树脂层 7 的雾度值利用雾度计来测定。

[0486] 需要说明的是,封装树脂层 7 的雾度值在不含有荧光体的状态下测定。

[0487] 关于封装用片 1 的大小,只要能封装发光二极管(后述)及引线(后述)就没有特别限定,例如为:从发光二极管及引线(后述)的上下方向的投影面的外周线起大 1~20mm,优选大 2~10mm。需要说明的是,一次性封装多个发光二极管及引线时,从位于最外侧的发光二极管及引线的上下方向的投影面的外周线起大 1~20mm,优选大 2~10mm。

[0488] 封装用片 1 的大小不足上述下限时,从发光二极管(后述)发出的蓝色光有时不充分变成黄色光,白色光的白色性降低,超过上述上限时,有时色调的角度依赖性差、且成本升高。

[0489] 需要说明的是,上述封装用片 1 形成为大致矩形形状,但并不限于此,可以根据需要进行适当变更。具体而言,也可以形成为大致圆柱形状、大致锥状圆柱形状(上部为锥形状)等。

[0490] 接着,参照图 2 对使用图 1 的封装用片 1 封装发光二极管 11 从而制造发光二极管装置 2 的方法进行说明。

[0491] 在该方法中,首先,如图 2 的(a)所示,准备封装用片 1 和基板 14。

[0492] 基板 14 由例如由铝等制成的金属板、例如由聚酰亚胺树脂等制成的树脂板形成,其形成为比封装用片 1 的封装树脂层 7 大的大致平板形状。

[0493] 另外,基板 14 上设置有:形成于其上表面的端子(未图示)、安装在中央部分的发光二极管 11、将发光二极管 11 和端子(未图示)电连接的引线 12。需要说明的是,发光二极管 11 的上表面借助引线 12 与基板 14 的上表面引线键合。

[0494] 引线 12 由例如金、银、铜等导体材料形成。

[0495] 另外,引线 12 侧视形成为弯曲状,其尺寸可以适当选择,例如,线直径为 10~100  $\mu\text{m}$ ,另外,例如,发光二极管 11 的上表面的与引线 12 的元件侧接点、和引线 12 的最上部分的上下方向长度例如为 150~250  $\mu\text{m}$ ,基板 14 的上表面的与引线 12 的基板侧接点、和引线 12 的最上部分的上下方向长度例如为 300~450  $\mu\text{m}$ ,元件侧接点和基板侧接点的面积

向长度(图 2 的(a)中的左右方向长度)例如为 500~1600  $\mu\text{m}$ 。

[0496] 发光二极管 11 例如是能发出蓝色光的光半导体元件,其剖面形成为大致矩形形状。

[0497] 发光二极管 11 俯视呈大致矩形平板状,其 1 边的长度例如为 0.1~5mm,厚度例如为 10~1000  $\mu\text{m}$ 。

[0498] 封装用片 1 以使图 1 的(b)所示的状态的封装用片 1 上下反转时,封装树脂层 7 与发光二极管 11 在上下方向隔着间隔相对的方式配置。

[0499] 然后,如图 2 的(b)及图 2 的(c)所示,利用封装用片 1 埋设发光二极管 11。

[0500] 具体而言,如图 2 的(b)所示,使封装用片 1 下降(按下),利用封装树脂层 7 被覆发光二极管 11 及引线 12 的表面。然后,如图 2 的(c)所示,相对于基板 14 压接封装用片 1。

[0501] 压接通过控制封装树脂层 7 在基板 14 侧的压入(压缩)量(以下称为压入量)来实施。

[0502] 压入量用下述式表示。

[0503] 压入量 = 压缩(压接)前的封装树脂层 7 的厚度  $L_1$  - 压缩(压接)后的封装树脂层 7 的厚度  $L_2$

[0504] 调节压入量,使得用下述式表示的压入率设定为例如 5~30%。

[0505] 压入率 = 压入量 / 压缩(压接)前的封装树脂层 7 的厚度  $L_1 \times 100\%$

[0506] 具体而言,压接封装用片 1,使得封装树脂层 7 的厚度压缩压入量的大小。

[0507] 通过这样调节压入量,可以防止封装用片 1 压坏,可以用封装用片 1 可靠地封装发光二极管 11。

[0508] 压接的温度例如为 0~40°C、优选为 15~35°C。

[0509] 另外,压接中,可以以按下(压入)的状态保持封装用片 1,其保持时间例如为 10 秒~10 分钟、优选为 10 秒~5 分钟。

[0510] 然后,如图 2 的(d)所示,在封装用片 1 的封装树脂层 7 含有热固性树脂时,通过加热使封装树脂层 7 固化,形成为封装层 10。

[0511] 固化条件是上述封装树脂层 7 的热固性树脂完全固化的条件,封装树脂组合物含有缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物时,是加成反应(氢化硅烷化反应)进行的条件。

[0512] 具体而言,加热温度例如为 80~200°C、优选为 100~180°C,加热时间例如为 0.1~20 小时、优选为 1~10 小时。

[0513] 其后,从真空压接装置取出封装用片 1 及基板 14,如图 2 的(d)的虚线所示,将脱模片 5 从封装层 10 剥离。

[0514] 如上操作,制作利用封装用片 1 封装发光二极管 11 的 LED 装置 2。

[0515] 另外,封装树脂层 7 含有热固性树脂时,制作具备发光二极管 11、和封装发光二极管 11 的封装层 10 的 LED 装置 2。

[0516] 需要说明的是,LED 装置 2 中,将脱模片 5 剥离之前,通过平板压制进行加压成型,使封装用片 1 和发光二极管 11 及基板 14 粘接,但并不限于此,例如,也可以如图 1 的(b)的虚线所示将脱模片 5 剥离之后,通过平板压制或利用金属模具进行加压成型,与发光二极管 11 及基板 14 粘接。

[0517] 并且,在封装用片 1 中,由于封装树脂组合物含有有机硅微粒,因此,透光性优异。



[0518] 因此,具备利用封装用片 1 封装的发光二极管 11 的 LED 装置 2 中,可以充分抑制封装用片 1 中的亮度损失。

[0519] 另外,封装用片 1 中,封装树脂组合物以特定比率含有有机硅微粒,因此,在 LED 装置 2 中可以防止发生渗出,并且,由于封装树脂层 7 的压缩弹性模量在上述范围内,因此,可以防止发光二极管 11 损伤。

[0520] 其结果,LED 装置 2 不仅来自发光二极管 11 的光提取效率优异,而且可靠性优异。

[0521] 需要说明的是,亮度损失是指:相对于使用由未添加有机硅微粒的封装树脂组合物(即,仅有封装树脂组合物及荧光体)形成的封装用片 1 的 LED 装置 2 中的所有光束的初始亮度(以下称为基准亮度。)的、从基准亮度减去使用由添加有机硅微粒的封装树脂组合物形成的封装用片 1 的 LED 装置 2 中的所有光束的初始亮度(以下称为亮度。)而得到的值的百分率。

#### [0522] 实施例

[0523] 以下,使用制备例、实施例及比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些例子的任何限定。

#### [0524] 制备例 1

#### [0525] 缩合·加成反应固化型有机硅树脂组合物的制备

[0526] 相对于加温至 40℃ 的两末端为硅烷醇基的聚二甲基硅氧烷(两末端为硅烷醇基的聚硅氧烷,通式(1)中, R<sup>1</sup> 均为甲基, z 平均为 155, 数均分子量 11500、硅烷醇基当量 0.174mmol/g)2031g(0.177 摩尔),配混乙烯基三甲氧基硅烷(烯系硅化合物)15.76g(0.106 摩尔)、及(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷(含环氧基硅化合物)2.80g(0.0118 摩尔),进行搅拌混合。

[0527] 需要说明的是,两末端为硅烷醇基的聚二甲基硅氧烷的 SiOH 基与乙烯基三甲氧基硅烷及(3-环氧丙氧基丙基)三甲氧基硅烷的 SiOCH<sub>3</sub> 基的摩尔比(SiOH 基的摩尔数/SiOCH<sub>3</sub> 基的总摩尔数)为 1/1。

[0528] 搅拌混合后,加入四甲基氢氧化铵的甲醇溶液(缩合催化剂、浓度 10 质量%)0.97mL(0.766g,催化剂含量:0.88 毫摩,相对于两末端为硅烷醇基的聚二甲基硅氧烷 100 摩尔,相当于 0.50 摩尔),在 40℃ 下搅拌 1 小时。其后,在 40℃ 的减压下(10mmHg)对它们进行 1 小时搅拌,并除去挥发成分(甲醇等)。

[0529] 其后,将体系恢复至常压,然后,在反应物中添加有机氢硅氧烷(信越化学工业公司制造、二甲基聚硅氧烷-共聚-甲基氢聚硅氧烷、平均分子量 2000、氢化硅烷基当量 7.14mmol/g)44.5g(0.022 摩尔),在 40℃ 下搅拌 1 小时。

[0530] 需要说明的是,乙烯基三甲氧基硅烷的乙烯基(CH<sub>2</sub>=CH-)与有机氢硅氧烷的氢化硅烷基(SiH 基)的摩尔比(CH<sub>2</sub>=CH-/SiH)为 1/3。

[0531] 其后,在体系中加入铂-羰基络合物的硅氧烷溶液(加成催化剂、铂浓度 2 质量%)0.13g(0.13mL,铂含量 2 质量%,以铂计,相对于有机氢硅氧烷 100 质量份,相当于 5.8×10<sup>-3</sup> 质量份),在 40℃ 下搅拌 10 分钟,得到有机硅树脂组合物(缩合·加成反应固化型)。

#### [0532] 实施例 1

#### [0533] 封装树脂组合物的制备

[0534] 在上述有机硅树脂组合物 72g 中添加 YAG:Ce(荧光体、平均粒径 8.9 μm)8g、及 to

spearl2000B (商品名、聚甲基倍半硅氧烷微粒、平均粒径  $6.0\ \mu\text{m}$ 、Momentive Performance Materials 公司制造) 20g, 在室温 ( $20^\circ\text{C}$ ) 下搅拌 1 小时。搅拌后, 在利用真空干燥机的减压下, 在室温下脱泡 30 分钟以上。

[0535] 由此, 制备封装树脂组合物。

#### [0536] 封装用片的制作

[0537] 在聚酯薄膜(商品名: S S4C、NIPPA CO., LTD 制造, 厚度  $50\ \mu\text{m}$ ) 制的脱模片(参照图 1 的(a)) 的上表面, 以厚度  $600\ \mu\text{m}$  涂覆封装树脂组合物, 在  $135^\circ\text{C}$  下加热 3 分钟, 由此, 制作在脱模片的上表面层叠有厚度  $600\ \mu\text{m}$  的封装树脂层的封装用片。

#### [0538] LED 装置的制作

[0539] 通过引线键合将发光二极管(EZ900、 $0.88\text{mm}\times 0.88\text{mm}$ 、厚度  $170\ \mu\text{m}$ ) 安装在铝芯基板上。

[0540] 需要说明的是, 引线是由金形成的线直径  $30\ \mu\text{m}$  的引线, 呈弯曲状, 关于其尺寸, 发光二极管侧接点和引线的最上部分的上下方向长度为  $180\ \mu\text{m}$ , 铝芯基板侧接点和引线的最上部分的上下方向长度为  $350\ \mu\text{m}$ , 发光二极管侧接点和铝芯基板侧接点的左右方向长度为  $900\ \mu\text{m}$ 。

[0541] 其后, 将封装用片切成  $10\text{mm}\times 10\text{mm}$  的俯视矩形形状。

[0542] 然后, 封装用片以使图 1 的(b)所示的状态的封装用片上下反转时, 封装树脂层与发光二极管在上下方向隔着间隔相对的方式配置。

[0543] 然后, 在常温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 下, 利用封装用片埋设发光二极管(参照图 2 的(b)及图 2 的(c))。

[0544] 具体而言, 使封装用片下降, 利用封装树脂层被覆发光二极管及引线的表面(参照图 2 的(b))。然后, 在如下状态下保持封装用片的位置 40 秒从而相对于铝芯基板压接封装用片(参照图 2 的(c)): 控制封装树脂层的厚度, 使得被压缩的压入量为  $50\ \mu\text{m}$  (压入率  $10\% = \text{压入量 } 50\ \mu\text{m} / \text{压缩(压接)前的封装树脂层的厚度 } 600\ \mu\text{m} \times 100\%$ )。

[0545] 压接后, 封装树脂层的厚度为  $550\ \mu\text{m}$ 。

[0546] 其后, 以  $2^\circ\text{C} / \text{分钟}$  的方式从  $25^\circ\text{C}$  升温至  $150^\circ\text{C}$ , 在  $150^\circ\text{C}$  下加热封装用片 5 小时(参照图 2 的(d))。由此, 使封装树脂层固化, 制作具备封装层的封装用片。

[0547] 其后, 将脱模片从封装层剥离, 制作 LED 装置。

[0548] 实施例 2~7 及比较例 1~5

[0549] 基于表 1 变更配方, 除此以外, 与实施例 1 同样操作, 制备封装树脂组合物, 然后, 制作封装用片及 LED 装置。

#### [0550] 评价

[0551] 对各实施例及各比较例的封装树脂组合物、封装用片、及 LED 装置实施下述试验。

#### [0552] (1) 粘度试验

[0553] 利用 E 型粘度计(型号 TVE-22H、东机产业公司制造), 在  $25^\circ\text{C}$  下测定封装树脂组合物的粘度。

[0554] 将其结果示于表 1。

#### [0555] (2) 压缩弹性模量试验

[0556] 在  $25^\circ\text{C}$  下, 利用精密载荷测定机(型号 1605II VL、AIKOH ENGINEERING CO., LTD.

制造)测定封装树脂层的压缩弹性模量。

[0557] 将其结果示于表 1。

[0558] (3) 雾度值试验

[0559] 在封装树脂组合物的制备中,除不添加 YAG :Ce 以外,与上述同样操作,制备封装树脂组合物,另外,在封装用片的制作中,将封装树脂组合物以厚度 500  $\mu\text{m}$  涂覆在脱模片的上表面,除此以外,与上述同样操作,制作在脱模片的上表面层叠有厚度 500  $\mu\text{m}$  的封装树脂层的封装用片。

[0560] 使用雾度计(型号 HM150、村上色彩技术研究所制造)测定将封装用片中的脱模片从封装树脂层剥离后的封装树脂层对可见光的雾度值。

[0561] 将其结果示于表 1。

[0562] (4) 透光率试验

[0563] 在封装树脂组合物的制备中,除不添加 YAG :Ce 以外,与上述同样操作制备封装树脂组合物,另外,在封装用片的制作中,将封装树脂组合物以厚度 500  $\mu\text{m}$  涂覆在脱模片的上表面,除此以外,与上述同样操作,制作在脱模片的上表面层叠有厚度 500  $\mu\text{m}$  的封装树脂层的封装用片。

[0564] 使用分光光度计(型号 V670、日本分光公司制造)测定封装树脂组合物、及将封装用片中的脱模片从封装树脂层剥离后的封装树脂层对波长 460nm 的光的透光率。

[0565] 将其结果示于表 1。

[0566] (5) 液态树脂的析出试验(渗出试验)

[0567] 将 LED 装置配置在设定为 85 $^{\circ}\text{C}$ 、85% 相对湿度(RH)的恒温恒湿槽内,在发光二极管中流通 250mA 的电流,使发光二极管连续点亮。

[0568] 连续点亮开始 24 小时后,通过目测及光学显微镜观察,将 LED 装置的表面没有确认到液态树脂渗出的情况评价为○、将确定到液态树脂渗出的情况评价为×。

[0569] 将其结果示于表 1。

[0570] (6) 形状变化试验

[0571] 将 LED 装置配置在设定为 85 $^{\circ}\text{C}$ 、85% 相对湿度(RH)的恒温恒湿槽内,在发光二极管中流通 250mA 的电流,使发光二极管连续点亮。

[0572] 连续点亮开始 24 小时后,通过目测,将 LED 装置的表面没有确认到形状变化的情况评价为○、将确认到形状变化的情况评价为×。

[0573] 将其结果示于表 1。

[0574] (7) 亮度试验

[0575] 在发光二极管中流通 250mA 的电流,利用亮度测定装置(MCPD9800、大冢电子公司制造)及积分球(HalfMoon、大冢电子公司制造)测定 LED 装置中的所有光束的初始亮度。

[0576] 然后,以比较例 1 中的 LED 装置的亮度作为基准亮度(亮度损失 0%),算出各实施例及各比较例(比较例 1 除外)的 LED 装置的亮度损失(%)。

[0577] 将其结果示于表 1。

[0578] 表 1

[0579]

表1

实施例·比较例		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
封装树脂	*1 有机硅树脂组合物	72	62	42	62	62	62	62	92	82	32	79.5	59.5
	tospearl 2000B *2 (6.0 μm)	20	30	50	—	—	—	—	—	10	60	—	—
	tospearl 145 *2 (4.5 μm)	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—
有机硅微粒	有机硅粉末 KMP590 *2 (2.0 μm)	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
	有机硅粉末 MSPN050 *2 (0.5 μm)	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
	有机硅粉末 MSPN080 *2 (0.8 μm)	—	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—
	FB-3sdc *2 (3.4 μm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	10	30
二氧化硅	AEROSIL R976S *2 (7nm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2.5	2.5
荧光体	YAG:Ce	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
封装树脂组合物	粘度 [Pa·s] (25°C)	32	44	167	45	46	47	48	24	28	>200	36	98
	压缩弹性模量 [MPa]	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
封装树脂层	雾度值	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	89	90
	透光率 [%]	92.7	92.7	92.6	92.7	93.5	92.5	92.4	93.2	92.7	92.5	91.3	78
LED 装置	有无渗出	○	○	○	○	○	○	○	x	x	○	○	○
	有无形状变化	○	○	○	○	○	○	○	x	x	○	○	○
	亮度损失 [%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	6

\*1: 有机硅树脂组合物透光率 93.2%

\*2: 平均粒径

[0580] 其中, 将表 1 的各成分的详细情况记载如下。

[0581] Tospearl2000B: 商品名、聚甲基倍半硅氧烷微粒、平均粒径 6.0 μm、Momentive Performance Materials 公司制造

[0582] to spear1145 :商品名、聚甲基倍半硅氧烷微粒、平均粒径 4.5  $\mu\text{m}$ 、Momentive Performance Materials 公司制造

[0583] 有机硅粉末 KMP590 :商品名、聚甲基倍半硅氧烷微粒、平均粒径 2.0  $\mu\text{m}$ 、信越化学工业公司制造

[0584] 有机硅粉末 MSP-N050 :商品名、聚甲基倍半硅氧烷微粒、平均粒径 0.5  $\mu\text{m}$ 、NIKKO RICA CORPORATION 制造

[0585] 有机硅粉末 MSP-N080 :商品名、聚甲基倍半硅氧烷微粒、平均粒径 0.8  $\mu\text{m}$ 、NIKKO RICA CORPORATION 制造

[0586] FB-3sdc :商品名、二氧化硅、电气化学工业公司制造、平均粒径 3.4  $\mu\text{m}$

[0587] AERO SIL R976S :商品名、二氧化硅、平均粒径 7nm、AERO SIL 公司制造

[0588] YAG :Ce :荧光体、平均粒径 8.9  $\mu\text{m}$

[0589] 需要说明的是,上述说明是以本发明中例示的实施方式的方式提供的,但这仅仅是例示,并不作限定性解释。本领域技术人员所清楚的本发明的变形例包含在本发明的权利要求书中。

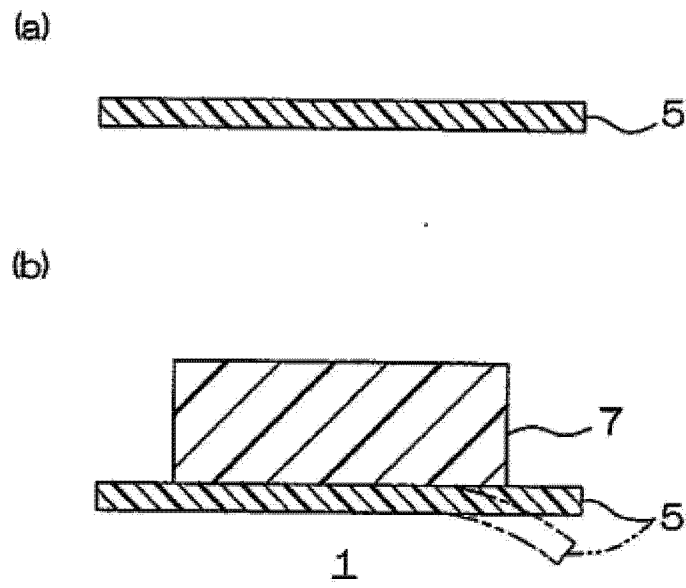


图 1

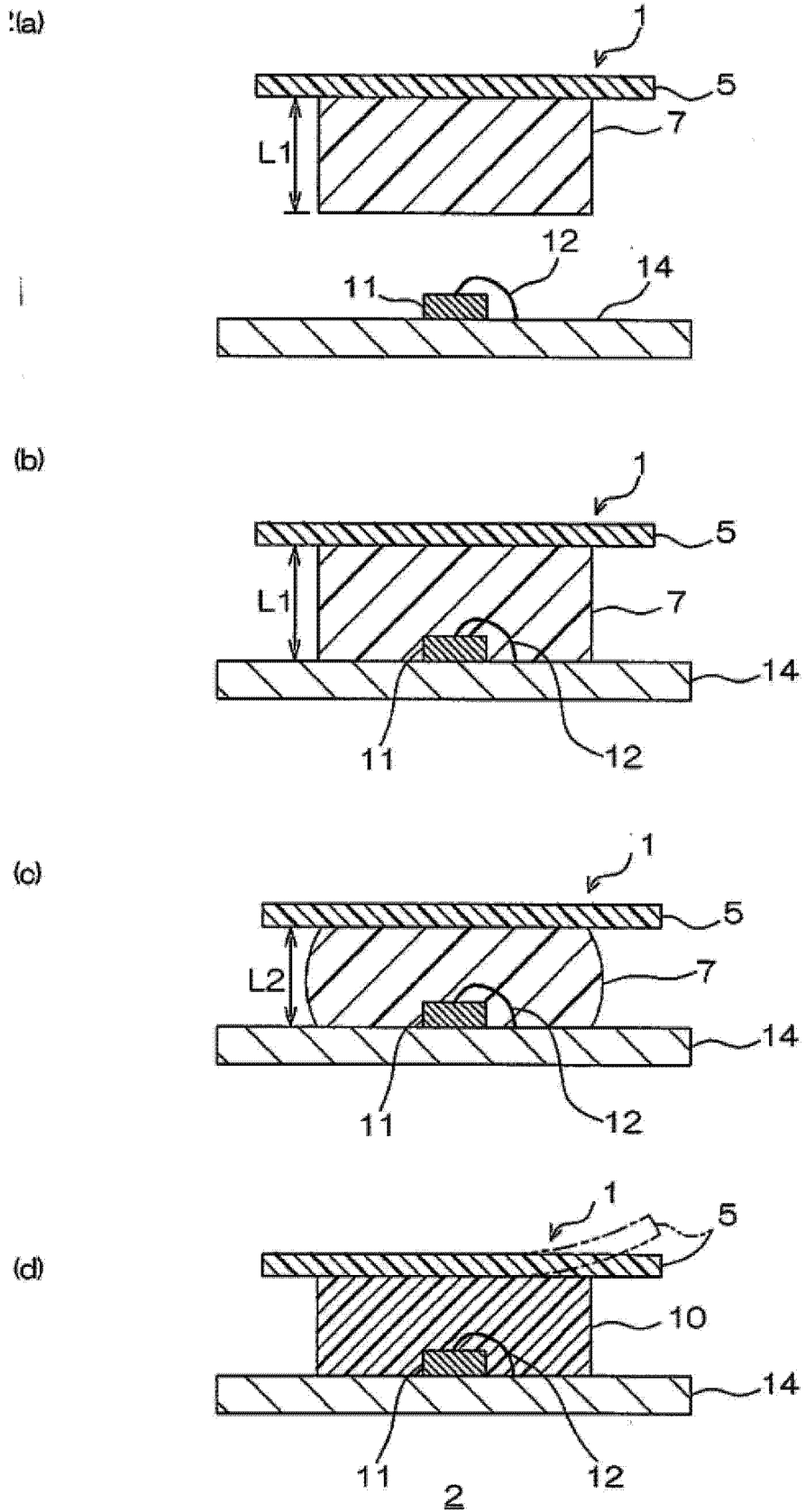


图 2