

(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
2014年6月19日(19.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/091762 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/56 (2010.01) *C08K 5/54* (2006.01)
C08G 77/04 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/007334
- (22) 国際出願日: 2013年12月12日(12.12.2013)
- (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 2012-273511 2012年12月14日(14.12.2012) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 賢治(GOTO, Kenji).
- (74) 代理人: 鷲田 公一(WASHIDA, Kimihito); 〒1600023 東京都新宿区西新宿1-23-7 新宿ファーストウェスト8階 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, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

- (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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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).

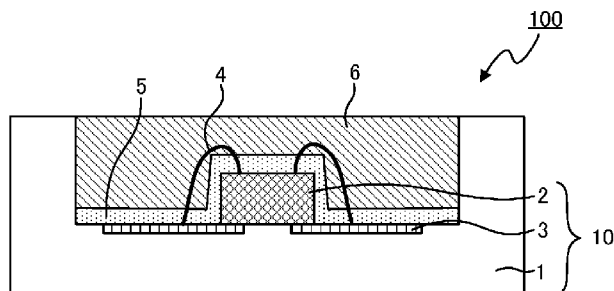
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SEALANT FOR LED DEVICE AND LED DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: LED装置用封止剤、及びこれを用いたLED装置

[図1]



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a sealant for a light-emitting diode (LED) device, and an LED device using the same, that has low deformation and can form a compact film. In order to solve this problem, a sealant for an LED device is provided that comprises a polysiloxane compound, a silane coupling agent, and metal oxide fine particles. The solid silicon nuclear magnetic resonance spectrum of a cured film, cured by holding the sealant for an LED device at 65°C for twelve hours and then at 150°C for three hours, has a peak in which the peak top position is in a region where a chemical shift is in the range -120 ppm to -90 ppm and in which a half value width is greater than 5.0 ppm and no more than 12 ppm, and a peak in which the peak top position is in a region where a chemical shift is in the range -80 ppm to -40 ppm and a half value width is greater than 5.0 ppm and no more than 12 ppm, and the silanol content of the cured film is greater than 10% by mass and no more than 30% by mass.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/091762 A1



本発明の課題は、歪みが少なく、かつ緻密な膜を形成可能なＬＥＤ装置用封止剤、及びこれを用いたＬＥＤ装置を提供することにある。当該課題を解決するため、ポリシロキサン化合物と、シランカップリング剤と、金属酸化物微粒子とを含むＬＥＤ装置用封止剤を提供する。前記ＬＥＤ装置用封止剤を６５℃で１２時間保持した後、１５０℃で３時間保持して硬化した硬化膜の固体Ｓｉ－核磁気共鳴スペクトルは、ピークトップの位置がケミカルシフト－１２０ｐｐｍ以上－９０ｐｐｍ以下の領域にあり、かつ半値幅が５．０ｐｐｍより大きく１２ｐｐｍ以下であるピークと、ピークトップの位置がケミカルシフト－８０ｐｐｍ以上－４０ｐｐｍ以下の領域にあり、かつ半値幅が５．０ｐｐｍより大きく１２ｐｐｍ以下であるピークと、を有し、前記硬化膜のシラノール含有率が１０質量％より多く、３０質量％以下である。

明 細 書

発明の名称：ＬＥＤ装置用封止剤、及びこれを用いたＬＥＤ装置 技術分野

[0001] 本発明はＬＥＤ装置用封止剤、及びこれを用いたＬＥＤ装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、窒化ガリウム（GaN）系の青色ＬＥＤ（Light Emitting Diode：発光ダイオード）チップの近傍に、ＹＡＧ蛍光体等の蛍光体を配置した白色ＬＥＤ装置が提案されている。当該白色ＬＥＤ装置では、青色ＬＥＤチップが出射する青色光と、青色光を受けて蛍光体が発する黄色光とを混色して白色光を得る。また、青色ＬＥＤチップの近傍に各種蛍光体を配置した白色ＬＥＤ装置も開発されている。当該白色ＬＥＤ装置では、青色ＬＥＤチップが出射する青色光と、青色光を受けて蛍光体が出射する赤色光や緑色光等を混色して白色光を得る。

[0003] 一般的な白色ＬＥＤ装置では、ＬＥＤチップやその実装部を、透明樹脂に蛍光体粒子を分散させた波長変換層で被覆している（例えば特許文献１）。しかし、透明樹脂は高いガス透過性を有する。そのため、硫化ガスや水分を含む環境下で白色ＬＥＤ装置を使用すると、ＬＥＤ素子の金属配線や光反射面が劣化して、ＬＥＤ装置からの光取り出し効率が低下するという問題があった。

[0004] このような問題に対し、ＬＥＤ素子と波長変換層との間に、硬化性樹脂材料等からなるバリア層を形成することが提案されている（特許文献１）。また、ＬＥＤ素子と波長変換層との間に、テトラアルコキシシランやトリアルコキシビニルシラン等の重合体からなるバリア層を形成することも提案されている（特許文献２）。さらに、４官能アルコキシシラン、３官能アルコキシシラン、及び２官能アルコキシシランの層内における組成比を変化させたバリア層等も提案されている（特許文献３）。

[0005] 一方、ＬＥＤチップと波長変換層との界面での反射を抑制するため、主に

2官能及び3官能のシラン化合物の重合体からなる封止材をLEDチップと波長変換層との間に形成することも提案されている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-096842号公報

特許文献2：特開2012-153827号公報

特許文献3：特開2012-156384号公報

特許文献4：特開2007-112975号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献1のバリア層は樹脂からなるため、ガスバリア性が十分でないとの問題があった。また、特許文献2や特許文献3のバリア層は膜中に有機基が多量に存在するため、熱や光によってバリア層が経時で劣化する恐れがあった。また、特許文献4の封止材も、膜中に有機基が多量に存在する。そのため、ガスバリア性が低く、経時でLED装置の光取り出し効率が低下するという問題があった。

[0008] 本発明は、上述の課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、歪みが少なく、かつ緻密な膜を形成可能なLED装置用封止剤、及びこれを用いたLED装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 即ち、本発明の第1は、以下のLED装置用封止剤に関する。

[1] ポリシロキサン化合物と、シランカップリング剤と、金属酸化物微粒子とを含むLED装置用封止剤であって、前記LED装置用封止剤を65℃で12時間保持した後、150℃で3時間保持して硬化した硬化膜の固体²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルは、ピークトップの位置がケミカルシフト-120ppm以上-90ppm以下の領域にあり、かつ半値幅が5.0ppmより大きく12ppm以下であるピークと、ピークトップの位置がケミカル

シフトー80 ppm以上ー40 ppm以下の領域にあり、かつ半値幅が5.0 ppmより大きく12 ppm以下であるピークと、を有し、前記硬化膜のシラノール含有率が10質量%より多く、30質量%以下である、LED装置用封止剤。

[0010] [2] Si以外の金属元素を含む有機金属化合物をさらに含む、[1]に記載のLED装置用封止剤。

[3] 前記有機金属化合物の硬化物の屈折率が1.48以上である、[1]または[2]に記載のLED装置用封止剤。

[0011] 本発明の第2は、以下のLED装置に関する。

[4] LED素子と、前記LED素子を被覆する封止層と、前記封止層上に形成され、透明樹脂及び蛍光体粒子を含む波長変換層とを有し、前記封止層が、前述の[1]～[3]のいずれかに記載のLED装置用封止剤の硬化膜である、LED装置。

発明の効果

[0012] 本発明のLED装置用封止剤によれば、ひずみが少なく、かつ緻密な膜が得られる。つまり、クラックが生じ難く、かつガスバリア性が高い膜が得られる。したがって、当該LED装置用封止剤を用いてLED装置の封止層を形成すれば、LED装置の高い光取り出し効率を、長期間に亘って維持できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のLED装置の一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明のLED装置の他の例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 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。

[0015] 1. LED装置用封止剤

本発明のLED装置用封止剤（以下、単に「封止剤」と称する場合がある

）は、後述のLED装置の封止層を形成するための組成物である。

[0016] 本発明の封止剤には、ポリシロキサン化合物、シランカップリング剤、及び金属酸化物微粒子が含まれる。封止剤には、必要に応じてSi以外の金属元素を含む有機金属化合物や溶媒等が含まれてもよい。

[0017] 前述のように、従来のLED装置における封止層は、膜中に有機基が多く含まれる。そのため、ガスバリア性が十分でなかったり、経時で劣化するという問題があった。一方で、膜中の有機基の量を少なくすると、膜に歪みが生じやすく、クラックが生じやすい。したがって、歪みの少ない緻密な膜の形成は困難であった。

[0018] これに対し、本発明の封止剤の硬化物は、有機基の量が少ないにも関わらず、歪みが少ない。本発明の封止剤には金属酸化物微粒子が含まれるため、封止剤の硬化時に生じる応力が、金属酸化物微粒子によって緩和されるためである。したがって、本発明の封止剤によればクラックの少ない、ガスバリア性の高い封止層が得られる。

[0019] 1-1) ポリシロキサン化合物

封止剤に含まれるポリシロキサン化合物は、4官能、3官能、または2官能のシラン化合物を重合して得られる。ポリシロキサン化合物は、例えば以下の一般式(1)で表されるアルコキシシランまたはアリーロキシシランを重合して得られる。



[0020] 一般式(1)中、nはアルコキシ基またはアリーロキシ基(OR)の数を表し、2以上4以下の整数である。また、Rは、それぞれ独立にアルキル基またはフェニル基を表し、好ましくは炭素数1～5のアルキル基、またはフェニル基を表す。

[0021] 上記一般式(1)式中、Yは、水素原子、または1価の有機基を表す。Yで表される1価の有機基の具体例には、炭素数が1～1000、好ましくは500以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは50以下、特に好ましくは6以下の脂肪族基、脂環族基、芳香族基、脂環芳香族基が含まれ

る。これらの1価の有機基は、連結基を介して、肪族基、脂環族基、芳香族基、または脂環芳香族基同士が結合した基であってもよい。連結基は、O、N、S等の原子またはこれらを含む原子団であってもよい。また、Yで表される1価の有機基は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、例えば、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子；ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、メルカプト基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシ基、イミノ基、フェニル基等の有機官能基等が含まれる。

[0022] 上記一般式(1)で表されるアルコキシシランまたはアリーロキシシランは、例えば以下の4官能のシラン化合物、3官能のシラン化合物、2官能のシラン化合物等でありうる。

[0023] 4官能のシラン化合物の例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラペンチルオキシシラン、テトラフェニルオキシシラン、トリメトキシモノエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリエトキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシトリブトキシシラン、モノメトキシトリペンチルオキシシラン、モノメトキシトリフェニルオキシシラン、ジメトキシジプロポキシシラン、トリプロポキシモノメトキシシラン、トリメトキシモノブトキシシラン、ジメトキシジブトキシシラン、トリエトキシモノプロポキシシラン、ジエトキシジプロポキシシラン、トリブトキシモノプロポキシシラン、ジメトキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジエトキシモノプロポキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシモノブトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシモノブトキシシラン、ジブトキシモノメトキシモノエトキシシラン、ジブトキシモノエトキシモノプロポキシシラン、モノメトキシモノエトキシモノプロポキシモノブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン等が含まれる。これらの中

でもテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

[0024] 3官能のシラン化合物の例には、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリペンチルオキシシラン、トリフェニルオキシシラン、ジメトキシモノエトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノメトキシシラン、ジプロポキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノメトキシシラン、ジペンチルオキシモノエトキシシラン、ジペンチルオキシモノプロポキシシラン、ジフェニルオキシモノメトキシシラン、ジフェニルオキシモノエトキシシラン、ジフェニルオキシモノプロポキシシラン、メトキシエトキシプロポキシシラン、モノプロポキシジメトキシシラン、モノプロポキシジエトキシシラン、モノブトキシジメトキシシラン、モノペンチルオキシジエトキシシラン、モノフェニルオキシジエトキシシラン等のモノヒドロシラン化合物；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジエトキシシラン、メチルモノメトキシジプロポキシシラン、メチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、メチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、メチルメトキシエトキシプロポキシシラン、メチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のモノメチルシラン化合物；エチルトリメトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリペンチルオキシシラン、エチルトリフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシジエトキシシラン、エチルモノメトキシジプロポキシシラン、エチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、エチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、エチルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシラン等のモノエチルシラン化合物；プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、プロピルトリペンチルオキシシラン、プロピルトリフェニルオキシシラン、プロピルモノメトキシジエトキシシラン、プロピルモノメトキシジプロポキシシラン、プロピルモノメトキシジペンチルオキシシラン、プロピルモノメトキシジフェニルオキシシラン、プロピルメトキシエトキシプロポキシシラン、プロピルモノメトキシモノエトキシモノブトキシシ

ラン等のモノプロピルシラン化合物；ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ブチルトリプロポキシシラン、ブチルトリペンチルオキシシラン、ブチルトリフェニルオキシシラン、ブチルモノメトキシジエトキシシラン、ブチルモノメトキシジプロポキシシラン、ブチルモノメトキシジペンチルオキシシラン、ブチルモノメトキシジフェニルオキシシラン、ブチルメトキシエトキシプロポキシシラン、ブチルモノメトキシモノエトキシモノプロトキシシラン等のモノブチルシラン化合物が含まれる。これらの中でも、メチルトリメトキシシランおよびメチルトリエトキシシランがより好ましく、メチルトリメトキシシランがさらに好ましい。

[0025] 2官能のシラン化合物の具体例には、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、ジプロポキシシラン、ジペンチルオキシシラン、ジフェニルオキシシラン、メトキシエトキシシラン、メトキシプロポキシシラン、メトキシペンチルオキシシラン、メトキシフェニルオキシシラン、エトキシプロポキシシラン、エトキシペンチルオキシシラン、エトキシフェニルオキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルメトキシエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、メチルメトキシプロポキシシラン、メチルメトキシペンチルオキシシラン、メチルメトキシフェニルオキシシラン、エチルジプロポキシシラン、エチルメトキシプロポキシシラン、エチルジペンチルオキシシラン、エチルジフェニルオキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルメトキシエトキシシラン、プロピルエトキシプロポキシシラン、プロピルジエトキシシラン、プロピルジペンチルオキシシラン、プロピルジフェニルオキシシラン、ブチルジメトキシシラン、ブチルメトキシエトキシシラン、ブチルジエトキシシラン、ブチルエトキシプロポキシシラン、ブチルジプロポキシシラン、ブチルメチルジペンチルオキシシラン、ブチルメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジペンチルオキシシラン、ジメチルジフェニルオキシシラン、ジメチルエトキシプロポキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルメトキシプロポキシシ

ラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルエトキシプロポキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジペンチルオキシシラン、ジプロピルジフェニルオキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、ジブチルジプロポキシシラン、ジブチルメトキシペンチルオキシシラン、ジブチルメトキシフェニルオキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジプロポキシシラン、メチルエチルジペンチルオキシシラン、メチルエチルジフェニルオキシシラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルブチルジメトキシシラン、メチルブチルジエトキシシラン、メチルブチルジプロポキシシラン、メチルエチルエトキシプロポキシシラン、エチルプロピルジメトキシシラン、エチルプロピルメトキシエトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルメトキシエトキシシラン、プロピルブチルジメトキシシラン、プロピルブチルジエトキシシラン、ジブチルメトキシエトキシシラン、ジブチルメトキシプロポキシシラン、ジブチルエトキシプロポキシシラン等が含まれる。中でもジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシランが好ましい。

[0026] ポリシロキサン化合物は、上記アルコキシシランまたはアリールオキシシランを、酸触媒、水、有機溶剤の存在下で加水分解し、縮合反応させて調製される。ポリシロキサン化合物は、4官能シラン化合物と、3官能シラン化合物や2官能シラン化合物とを所望のモル比率で予め混合し、ランダムに重合させたものであってもよい。また3官能シラン化合物または2官能シラン化合物を単独である程度重合させてオリゴマーとした後、このオリゴマーに4官能シラン化合物のみを重合させる等して、ブロック共重合体としたものであってもよい。

[0027] 封止剤に含まれるポリシロキサン化合物の2官能シラン化合物、3官能シラン化合物、及び4官能シラン化合物の総量に対する、4官能シラン化合物の量の比率は20質量%以上であることが好ましく、より好ましくは25～

70質量%であり、さらに好ましくは30～60質量%である。4官能シラン化合物の比率が20質量%以上であると、ガスバリア性の高い膜が得られやすい。

[0028] ポリシロキサン化合物は、4官能シラン化合物と3官能シラン化合物とを重合したものであることがより好ましく、4官能シラン化合物と3官能モノメチルシラン化合物とを重合したものであることが特に好ましい。4官能シラン化合物と3官能シラン化合物との重合比は制限されないが、重合モル比率が3：7～7：3であることが好ましく、4：6～6：4がより好ましい。

[0029] ポリシロキサン化合物の質量平均分子量は、好ましくは1000～3000であり、より好ましくは1200～2700であり、さらに好ましくは1500～2000である。ポリシロキサン化合物の質量平均分子量が上記範囲であると、封止剤の粘度が所望の範囲に収まりやすくなる。ポリシロキサン化合物の質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定される値（ポリスチレン換算）である。ポリシロキサン化合物の質量平均分子量は、ポリシロキサン化合物調製時の反応条件（特に反応時間）で、調整される。

[0030] ポリシロキサン化合物は、封止剤中に0.1～50質量%含まれていることが好ましい。また、封止剤の固形分（溶媒を除く全成分）中に50～90質量%含まれることが好ましく、より好ましくは60～80質量%である。ポリシロキサン化合物の量が、上記範囲であると、封止剤を硬化して得られる封止層のガスバリア性が高まる。

[0031] 1-2) シランカップリング剤

封止剤にシランカップリング剤が含まれると、封止剤を硬化して得られる封止層と、LED素子（特に金属からなる配線や反射層）との密着性が高まる。シランカップリング剤の種類は特に制限されず、公知のシランカップリング剤でありうる。

[0032] シランカップリング剤は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキ

シシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス（２－メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリクロロシラン等のビニル基含有シランカップリング剤； γ －グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ －グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、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、 β －（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、 γ －（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等のアクリル基含有シランカップリング剤；３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプト基含有シランカップリング剤；４－アミノブチルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、*p*－アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノエチルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン、*N*－（２－アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*－（６－アミノヘキシル）アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；スチリルエチルトリメトキシシラン等のスチリル基含有シランカップリング剤； β －シアノエチルトリエトキシシラン等のシアノ基含有シランカップリング剤；や、メチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、（*p*－クロロメチル）フェニルトリメトキシシラン、４－クロロフェニルトリメトキシシラントリメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシ

ラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ジフェニルジクロロシラン、フェニルトリアセトキシシラン等や、これらが部分的に縮合した化合物でありうる。

[0033] シランカップリング剤は、封止剤の固形分中に0.01～10質量%含まれることが好ましく、0.1～5.0質量%含まれることが好ましい。シランカップリング剤が0.01質量%以上含まれると、封止層とLED素子との密着性が高まりやすい。

[0034] 1-3) 金属酸化物微粒子について

封止剤には、金属酸化物微粒子が含まれる。前述のように、封止剤に金属酸化物微粒子が含まれると、前述のポリシロキサン化合物が重合する際に生じる応力が緩和されやすく、封止剤を硬化して得られる封止層にクラックが発生し難くなる。

[0035] 金属酸化物微粒子の種類は特に制限されないが、金属酸化物微粒子の屈折率が、ポリシロキサン化合物の屈折率より高いことが好ましい。屈折率の高い金属酸化物微粒子が含まれると、封止剤を硬化して得られる封止層の屈折率が高まる。一般的にLED素子(LEDチップ)の屈折率は、ポリシロキサン化合物と比較してかなり高い。そこで、金属酸化物微粒子によって封止層の屈折率が高まると、LED素子と封止層との屈折率差が小さくなり、LED素子と封止層との界面での光の反射が少なくなる。つまり、LED装置の光取り出し効率が高まる。

[0036] 金属酸化物微粒子の屈折率は具体的には1.8以上であることが好ましく、2.0以上であることがより好ましい。金属酸化物微粒子の屈折率は、ベッケ線法により測定される。

[0037] 金属酸化物微粒子の平均一次粒径は、1～100nmであることが好ましく、より好ましくは1～80nm、さらに好ましくは1～50nmである。金属酸化物微粒子の平均一次粒径が、このような範囲であると、前述のクラック抑制効果、屈折率向上効果が得られやすい。金属酸化物微粒子の平均一

次粒径は、コールターカウンター法で測定される。

[0038] 金属酸化物微粒子の例には、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化スズ、酸化セリウム、酸化ニオブ、及び酸化亜鉛等が含まれる。これらの中でも、屈折率が高いことから、金属酸化物微粒子は酸化ジルコニウム微粒子であることが好ましい。封止剤には、金属酸化物微粒子が１種のみ含まれてもよく、２種以上が含まれてもよい。

[0039] 金属酸化物微粒子は、表面がシランカップリング剤やチタンカップリング剤で処理されたものであってもよい。表面処理された金属酸化物微粒子は、封止剤に均一に分散されやすい。

[0040] 金属酸化物微粒子は、封止剤の固形分中に１０～６０質量％含まれることが好ましく、より好ましくは１５～４５質量％であり、さらに好ましくは２０～３０質量％である。金属酸化物微粒子の量が１０質量％以上であると、前述のクラック抑制効果が十分に得られ、屈折率向上効果も十分に得られる。一方で、金属酸化物微粒子の６０質量％以下であれば、ポリシロキサン化合物（バインダ）が十分に含まれるため、封止層の強度及びガスバリア性が高まる。

[0041] １－４）Ｓｉ以外の金属元素を含む有機金属化合物

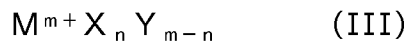
封止剤には、Ｓｉ以外の金属元素を含む有機金属化合物が含まれてもよい。有機金属化合物は、Ｓｉ以外の２価以上の金属元素の金属アルコキシドまたは金属キレートでありうる。金属アルコキシドまたは金属キレートは、ポリシロキサン化合物や、ＬＥＤチップ、波長変換層の表面に存在する水酸基と、メタロキサン結合を形成する。当該メタロキサン結合は非常に強固である。そのため、封止剤に金属アルコキシドまたは金属キレートが含まれると、これを硬化させて得られる封止層とＬＥＤチップとの密着性や、封止層と波長変換層との密着性が高まる。

[0042] 一方、金属アルコキシドまたは金属キレートの一部は、封止剤を硬化して得られる封止層内で、メタロキサン結合からなるナノサイズのクラスタを形成する。このクラスタは、金属腐食性の高い硫化水素ガスを腐食性の低い二

酸化硫黄ガスに変化させる光触媒として機能する。そのため、封止剤に、金属アルコキシドまたは金属キレートが含まれると、LED装置の硫化ガス耐性も高まる。

[0043] 有機金属化合物の硬化物の屈折率は、1.48以上であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.90であり、さらに好ましくは1.55～1.80である。有機金属化合物の屈折率が、1.48以上であると、封止剤を硬化して得られる封止層の屈折率が高まりやすい。屈折率は、有機金属化合物を65℃で12時間保持した後、150℃で3時間保持して硬化した膜について測定する。有機金属化合物の硬化物の屈折率は、ベッケ線法等により測定される。

[0044] 金属アルコキシドまたは金属キレートに含まれる金属元素は、Si元素以外の4族または13族の金属元素であることが好ましく、以下の一般式(III)で表される化合物が好ましい。



一般式(III)中、Mは4族または13族の金属元素を表し、mはMの価数(3または4)を表す。Xは加水分解性基を表し、nはX基の数(2以上4以下の整数)を表す。ただし、 $m \geq n$ である。Yは1価の有機基を表す。

[0045] 一般式(III)において、Mで表される4族または13族の金属元素は、アルミニウム、ジルコニウム、チタンであることが好ましく、ジルコニウムであることが特に好ましい。ジルコニウムのアルコキシドまたはキレートの硬化物は、一般的なLEDチップ3の発光波長域(特に青色光(波長420～485nm))に吸収波長を有さない。つまり、ジルコニウムのアルコキシドまたはキレートの硬化物には、LEDチップの出射光が吸収され難い。

[0046] 一般式(III)において、Xで表される加水分解性基は、水で加水分解され、水酸基を生成する基でありうる。加水分解性基の好ましい例には、炭素数が1～5の低級アルコキシ基、アセトキシ基、ブタノキシム基、クロル基等が含まれる。一般式(III)において、Xで表される基は、全て同一の基であってもよく、異なる基であってもよい。

- [0047] Xで表される加水分解性基は、加水分解されて遊離する。そのため加水分解後に生成する化合物が中性であり、かつ軽沸である基が好ましい。そこで、Xで表される基は、炭素数1～5の低級アルコキシ基であることが好ましく、より好ましくはメトキシ基、またはエトキシ基である。
- [0048] 一般式(III)において、Yで表される1価の有機基は、一般的なシランカップリング剤に含まれる1価の有機基でありうる。具体的には、炭素数が1～1000、好ましくは500以下、より好ましくは100以下、さらに好ましくは40以下、特に好ましくは6以下である脂肪族基、脂環族基、芳香族基、脂環芳香族基でありうる。Yで表される有機基は、脂肪族基、脂環族基、芳香族基、及び脂環芳香族基が連結基を介して結合した基であってもよい。連結基は、O、N、S等の原子またはこれらを含む原子団であってもよい。
- [0049] Yで表される有機基は、置換基を有してもよい。置換基の例には、F、Cl、Br、I等のハロゲン原子；ビニル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、スチリル基、メルカプト基、エポキシ基、エポキシシクロヘキシル基、グリシドキシ基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、スルホン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アシル基、アルコキシ基、イミノ基、フェニル基等の有機基が含まれる。
- [0050] 一般式(III)で表されるアルミニウムの金属アルコキシドまたは金属キレート具体例には、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリn-ブトキシド、アルミニウムトリt-ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド等が含まれる。
- [0051] 一般式(III)で表されるジルコニウムの金属アルコキシドまたは金属キレートの具体例には、ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラn-プロポキシド、ジルコニウムテトラi-プロポキシド、ジルコニウムテトラn-ブトキシド、ジルコニウムテトラi-ブトキシド、ジルコニウムテトラt-ブトキシド、ジルコニウムジメタクリレートジブトキシド、ジブトキシジルコニウムビス(エチルアセトアセテ

ート)等が含まれる。

[0052] 一般式 (III) で表されるチタン元素の金属アルコキシドまたは金属キレートの具体例には、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラ n -ブトキシド、チタンテトラ i -ブトキシド、チタンメタクリレートトリイソプロポキシド、チタンテトラメトキシプロポキシド、チタンテトラ n -プロポキシド、チタンテトラエトキシド、チタンラクテート、チタニウムビス (エチルヘキソキシ) ビス (2-エチル-3-ヒドロキシヘキソキシド)、チタンアセチルアセトネート等が含まれる。

[0053] ただし、上記で例示した金属アルコキシドまたは金属キレートは、入手容易な市販の有機金属アルコキシドまたは金属キレートの一部である。科学技術総合研究所発行の「カップリング剤最適利用技術」9章のカップリング剤及び関連製品一覧表に示される金属アルコキシドまたは金属キレートも、本発明に適用できる。

[0054] 封止剤に含まれる金属アルコキシドまたは金属キレート (有機金属化合物) の量は、ポリシロキサン化合物 100 質量部に対して、5 ~ 100 質量部であることが好ましく、より好ましくは 8 ~ 40 質量部であり、さらに好ましくは 10 ~ 15 質量部である。金属アルコキシドまたは金属キレートの上記量が 5 質量部以上であると、前述の密着性向上効果が得られやすい。また、金属アルコキシドまたは金属キレートの量が 100 質量部以下であれば、封止剤の保存性が良好である。

[0055] 1-5) 溶媒

封止剤には、必要に応じて溶媒が含まれる。溶媒は、前述のポリシロキサン化合物やシランカップリング剤を溶解、もしくは均一に分散可能なものであればよい。溶媒の例には、メタノール、エタノール、プロパノール、 n -ブタノール等の一価アルコール；メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のアルキルカルボン酸エステル；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等の多価アルコール；エ

チレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールのモノエーテル類、あるいはこれらのモノアセテート類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等の多価アルコールの水酸基をすべてアルキルエーテル化した多価アルコールエーテル類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；アセトン、アセチルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン等のケトン類；等が含まれる。封止剤中には、溶媒が１種のみ含まれてもよく、２種以上含まれてもよい。

[0056] 溶媒には、水が含まれることが好ましい。水の量は、封止剤全質量に対して、０．１～２０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．１～１０質量％である。封止剤に含まれる水の量が少な過ぎると、ＬＥＤ装置の封止層を成膜する際に、ポリシロキサン化合物を十分に加水分解できない場合がある。一方、封止剤に含まれる水の量が過剰であると、封止剤の保存中にポリシロキサン化合物が加水分解され、封止剤がゲル化するおそれがある。

[0057] 溶媒には、沸点が１５０℃以上である有機溶媒（例えばエチレングリコールや、プロピレングリコール等）が含まれることも好ましい。沸点が１５０℃以上の有機溶媒が含まれると、封止剤の保存安定性が高まる。また、塗布装置内で溶媒が揮発し難くなり、封止剤を安定して塗布できる。一方、封止

剤に含まれる溶媒の沸点は250℃以下であることが好ましい。溶媒の沸点が250℃を超えると、封止剤の乾燥性が低下する。

[0058] 1-6) 封止剤の硬化膜の物性

前述のポリシロキサン化合物、シランカップリング剤、金属酸化物微粒子、有機金属化合物、溶媒等が含まれる封止剤を65℃で12時間保持した後、150℃で3時間保持して硬化した硬化膜は、以下の特徴を有する。

(i) 固体 ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルが、ピークトップの位置がケミカルシフト-120 ppm以上-90 ppm以下の領域にあり、かつ半値幅が5.0 ppmより大きく12 ppm以下であるピークを有する

(ii) 固体 ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルが、ピークトップの位置がケミカルシフト-80 ppm以上-40 ppm以下の領域にあり、かつ半値幅が5.0 ppmより大きく12 ppm以下であるピークを有する

(iii) シラノール含有率が10質量%より多く、30質量%以下である

[0059] 封止剤の硬化膜を構成するケイ素原子には、通常、酸素原子が4つ結合したもの；酸素原子3つ及び酸素以外の原子（炭素原子等）1つが結合したもの；酸素原子2つと酸素以外の原子2つが結合したもの；がある。

[0060] 酸素原子が4つ結合したケイ素原子はQサイトと称される。Qサイトに由来するピーク群（ Q^n ピーク群）は、固体 ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルのケミカルシフト-120~-90 ppmの領域にピークトップを有し、連続した多峰性のピークとして観察される。

[0061] 酸素原子3つ及び酸素以外の原子1つが結合したケイ素原子はTサイトと称される。Tサイトに由来するピーク群（ T^n ピーク群）は、固体 ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルのケミカルシフト-80~-40 ppmの領域にピークトップを有し、連続した多峰性のピークとして観察される。

[0062] 酸素原子2つ、及び酸素以外の原子2つが結合したケイ素原子はDサイトと称される。Dサイトに由来するピーク群（ D^n ピーク群）は、固体 ^{29}Si -核磁気共鳴スペクトルのケミカルシフト-40~0 ppmの領域にピークトップを有し、連続した多峰性のピークとして観察される。

[0063] 固体 Si -核磁気共鳴スペクトルで検出される Q^n ピーク群及び T^n ピーク群の半値幅が小さければ小さいほど、シロキサン結合(Si-O-Si)の結合角の分布が狭い。つまり、硬化膜のひずみが少なく、内部応力が少ないといえる。前述のように、本発明の封止剤の硬化膜は、(i) Q^n ピーク群の半値幅が 5.0 ppm より大きく 12 ppm 以下であり、好ましくは $5.5 \sim 12 \text{ ppm}$ であり、さらに好ましくは $6.0 \sim 11 \text{ ppm}$ である。また、(ii) T^n ピーク群の半値幅が 5.0 ppm より大きく 12 ppm 以下であり、好ましくは $5.5 \sim 12 \text{ ppm}$ であり、さらに好ましくは $6.0 \sim 11 \text{ ppm}$ である。つまり、封止剤の硬化膜は、 Q^n ピーク群及び T^n ピーク群の半値幅がいずれも比較的小さく、内部応力が少ない。

[0064] ここで、 Q^n ピーク群、 T^n ピーク群、及び D^n ピーク群の総面積に対する、 Q^n ピーク群の面積の比率は $10\% \sim 70\%$ であることが好ましく、 $30 \sim 60\%$ であることがより好ましい。各ピーク群の面積比は、各サイトの組成比に比例する。そして、 Q^n ピーク群の面積が過剰となる；つまり Q サイトが過剰になると、架橋密度が高まるため、結合角の分布が広がり、半値幅が広がりやすい。 Q サイト、 T サイト、 D サイトの量は、ポリシロキサン化合物重合時の、4官能シラン化合物、3官能シラン化合物、及び2官能シラン化合物の重合比率で調整される。

[0065] 一方、封止剤の硬化膜の(iii) シラノール含有率は 10 質量%より多く 30 質量%以下であり、好ましくは $11 \sim 29$ 質量%であり、さらに好ましくは $11 \sim 28$ 質量%である。封止剤の硬化膜に、ある程度のシラノールが残存すると、封止剤を硬化して得られる封止層と他の層との密着性が高まりやすい。ただし、残存するシラノール量が多すぎる場合には、シラノール同士が経時で脱水縮合して、経時で膜に歪みが生じるおそれがある。

[0066] シラノール含有率も、硬化膜に含まれる Q サイト、 T サイト、及び D サイトの比率によって調整される。 T サイトまたは D サイトの比率が高まるとシラノール含有率が低下しやすい。一方、 Q サイトの比率が高まると、シラノール含有率が高まりやすい。

[0067] 上記半値幅、及びシラノール含有率は、封止剤の硬化膜を、固体S i - N M R装置にて測定して算出される。シラノール含有率は、固体S i - N M R装置で測定されたスペクトルの全ピーク面積に対する、シラノール由来のピーク（通常、 $-50 \sim 150$ ppmのケミカルシフトに表れる）面積の比率から算出される。

[0068] 2. L E D装置

前述の封止剤は、例えば図1及び図2の概略断面図に示される、L E D素子10と、封止層5と、封止層5上に形成された波長変換層6とを有するL E D装置100の封止層5の形成に用いられる。

[0069] 2-1) L E D素子

L E D素子10は、パッケージ1とL E Dチップ2と、金属反射層3等を備えるものでありうる。

[0070] パッケージ1は、例えば液晶ポリマーやセラミックでありうるが、絶縁性と耐熱性を有するものであれば、その材質は特に限定されない。またその形状も特に制限はなく、例えば図1に示されるように凹状であってもよく、図2に示されるように平板状であってもよい。

[0071] L E Dチップ2の発光波長は特に制限されない。L E Dチップ2は、例えば青色光（ $420 \text{ nm} \sim 485 \text{ nm}$ 程度の光）を発するものであってもよく、紫外光を発するものであってもよい。

[0072] L E Dチップ2の構成は特に制限されない。L E Dチップ2の発光色が青色である場合、L E Dチップ2は、 n -G a N系化合物半導体層（クラッド層）と、 InGaN 系化合物半導体層（発光層）と、 p -G a N系化合物半導体層（クラッド層）と、透明電極層との積層体でありうる。L E Dチップ2は、例えば $200 \sim 300 \mu\text{m} \times 200 \sim 300 \mu\text{m}$ の発光面を有するものでありうる。L E Dチップ2の高さは、通常 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度である。

[0073] 金属反射層3は、銀等の金属からなり、L E Dチップ2から出射する光を光取り出し面側に反射する。金属反射層3は、L E Dチップ2に電流を供給

する金属配線を兼ねてもよい。

[0074] LEDチップ2は、図1に示されるように、金属電極（金属反射層）3とワイヤ4を介して電氣的に接続されてもよく、図2に示されるように、LEDチップ2が突起電極7を介して金属電極（金属反射層3）電氣的に接続されてもよい。LEDチップ2がワイヤ4を介して金属電極3に接続される態様をワイヤボンディング型といい、突起電極7を介して金属電極（金属反射層）3に接続される態様をフリップチップ型という。

[0075] 図1及び図2に示すLED装置100には、パッケージ1に、1つのLEDチップ2のみが配置されているが；パッケージ1に、複数のLEDチップ2が配置されていてもよい。

[0076] 2-2) 封止層

封止層5は、前述の封止剤の硬化膜からなる。封止層5は、LED素子10のLEDチップ2や金属反射層3を、硫化水素ガス等から保護する役割を果たす。

[0077] 封止層5の厚みは0.3～10 μ mであることが好ましく、より好ましくは0.5～5 μ mであり、さらに好ましくは0.7～2 μ mである。封止層5の厚みが0.3 μ m未満であると、十分なガスバリア性が得られない場合がある。一方封止層5の厚みが10 μ mを超えると、封止層5にクラックが生じやすく、封止層5の強度が低下しやすい。封止層5の厚みとは、前述のLEDチップ2上に配置された封止層5の最大厚みを意味する。層の厚みは、レーザホロゲージを用いて測定される。

[0078] 2-3) 波長変換層

波長変換層6は、LEDチップ2が出射した特定波長の光を、他の特定波長の光に変換する層である。波長変換層6は、透明樹脂中に蛍光体粒子が分散された層である。

[0079] 蛍光体粒子は、LEDチップ2が出射する光の波長（励起波長）により励起されて、励起波長と異なる波長の蛍光を出射する。例えば、LEDチップ2から青色光が出射される場合、波長変換層6に黄色の蛍光を発する蛍光体

粒子を添加することで、白色LED装置が得られる。黄色の蛍光を発する蛍光体粒子の例には、YAG（イットリウム・アルミニウム・ガーネット）蛍光体がある。YAG蛍光体は、青色LED素子から出射される青色光（波長420nm～485nm）を励起光として、黄色（波長550nm～650nm）の蛍光を発する。

[0080] 蛍光体粒子は、例えば1) 所定の組成を有する混合原料に、フラックスとしてフッ化アンモニウム等のフッ化物を適量混合して加圧し、成形体を得て、2) 得られた成形体を坩堝に詰め、空气中1350～1450℃の温度範囲で2～5時間焼成し、焼結体を得ることで製造される。

[0081] 所定の組成を有する混合原料は、Y、Gd、Ce、Sm、Al、La、Gaの酸化物、または高温で容易に酸化物となる化合物を、化学両論比で十分に混合して得ることができる。あるいは、所定の組成を有する混合原料は、Y、Gd、Ce、Smの希土類元素を化学両論比で酸に溶解した溶液を、シュウ酸で共沈して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウム、酸化ガリウムとを混合して得ることができる。

[0082] 蛍光体粒子の種類は、YAG蛍光体に限定されるものではなく、例えばCeを含まない非ガーネット系蛍光体等、他の蛍光体粒子であってもよい。

[0083] 蛍光体粒子の平均一次粒径は1μm以上50μm以下であることが好ましく、10μm以下であることがより好ましい。蛍光体粒子の粒径が大きいほど発光効率（波長変換効率）が高くなる。一方、蛍光体粒子の粒径が大きすぎると、蛍光体粒子と透明樹脂との密着性が低くなり、波長変換層の強度が低下する。蛍光体粒子の平均一次粒径は、例えばコールターカウンター法によって測定される。

[0084] 波長変換層6に含まれる蛍光体粒子の量は、波長変換層全量に対して5～15質量%であることが好ましく、より好ましくは9～11質量%である。

[0085] 波長変換層6に含まれる透明樹脂は、可視光に対して透明な熱硬化性樹脂であれば特に制限されない。透明樹脂の例には、エポキシ変性シリコーン樹脂、アルキッド変性シリコーン樹脂、アクリル変性シリコーン樹脂、ポリエ

ステル変性シリコン樹脂、フェニルシリコン樹脂等のシリコン樹脂；エポキシ樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ウレタン樹脂等の透明樹脂等が含まれる。特にフェニルシリコン樹脂であることが好ましい。透明樹脂がフェニルシリコン樹脂であると、LED装置100の耐湿性が高まる。

[0086] 波長変換層6の厚みは、通常25 μ m～5mmであることが好ましく、より好ましくは0.5～3mmである。波長変換層の厚みが厚すぎると、波長変換層内の蛍光体粒子濃度が過剰に低くなり、蛍光体粒子が均一に分散されない恐れがある。

[0087] 3. LED装置の製造方法

本発明のLED装置の製造方法は、以下の3つの工程を含む。

- 1) LEDチップ及び金属反射層を含むLED素子を準備する工程
- 2) LEDチップ及び金属反射層を被覆するように、前述の封止剤を塗布し、封止層を形成する工程
- 3) 前記封止層上に、蛍光体粒子及び透明樹脂を含む波長変換層を形成する工程

[0088] 3-1) LED素子準備工程

LED素子準備工程では、LED素子を準備する。例えば、パッケージに形成された金属反射層と、LEDチップとを電氣的に接続し、LEDチップをパッケージに固定する工程等でありうる。金属反射部とLEDチップとの接続方法や、LEDチップをパッケージに固定する方法は特に制限されず、従来公知の方法と同様でありうる。

[0089] 3-2) 封止層形成工程

LED素子のLEDチップ及び金属反射層を被覆するように、前述の封止剤を塗布する。LEDチップ及び金属反射層を被覆するとは、LEDチップの発光面と、金属反射層とを、少なくとも被覆することをいい、例えば図1に示されるように、パッケージ1の一部やワイヤ4を完全に被覆しなくともよい。

[0090] 封止剤の塗布手段は特に制限されない。例えば、バーコート法、スピコート法、スプレーコート法、ディスペンス法、ジェットディスペンス法等、従来公知の方法でありうる。特に、スプレーコート法によれば、薄い封止層を形成可能である。

[0091] 封止剤の塗布後、塗膜を100℃以上、好ましくは150～300℃に加熱することで、ポリシロキサン化合物を乾燥・硬化させる。加熱温度が100℃未満であると、ポリシロキサン化合物の脱水縮合時に生じる水分を十分に除去できず、封止層のガスバリア性が低下する可能性がある。

[0092] 3-3) 波長変換層形成工程

前述の封止層上に波長変換層を形成する。波長変換層は、透明樹脂もしくはその前駆体と、蛍光体粒子とを含有する波長変換層形成用組成物を調製し、これを透光層上に塗布し、硬化させることで得られる。

[0093] 波長変換層形成用組成物には、透明樹脂もしくはその前駆体と、蛍光体粒子とが含まれる。必要に応じて溶媒や各種添加剤等が含まれてもよい。溶媒は、上記透明樹脂またはその前駆体を溶解させることが可能なものであれば、特に制限されない。溶媒は例えばトルエン、キシレンなどの炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルアセテートなどのエステル類等でありうる。

[0094] 波長変換層形成用組成物の混合は、例えば、攪拌ミル、ブレード混練攪拌装置、薄膜旋回型分散機等で行うことができる。攪拌条件を調整することで、波長変換層形成用組成物における蛍光体粒子の沈降を抑制することができる。

[0095] 波長変換層形成用組成物の塗布方法は、特に制限されない。例えば前述のディスペンサー等、一般的な塗布装置により波長変換層形成用組成物を塗布することができる。また、波長変換層形成用組成物の硬化方法や硬化条件は、透明樹脂の種類により適宜選択する。硬化方法の一例として、加熱硬化が挙げられる。

実施例

[0096] 以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はこれによって何ら制限を受けない。

[0097] <蛍光体粒子の調製>

実施例及び比較例で使用した、蛍光体粒子の調製方法を示す。

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

[0098] 得られた焼成品を粉碎、洗浄、分離、乾燥して、平均粒径が $10 \mu m$ 程度の黄色蛍光体粒子を得た。波長 $465 nm$ の励起光における発光波長を測定したところ、おおよそ波長 $570 nm$ にピーク波長を有していた。

[0099] [実施例1]

メチルトリメトキシシラン 29.5 g と、テトラメトキシシラン 32.8 g と、メタノール 40.0 g と、アセトン 40.0 g とを混合し、攪拌した。この混合液に、水 54.6 g、及び濃度 60 質量%の硝酸水溶液 $47 \mu L$ を加えた。この混合液をさらに3時間攪拌し、3官能成分：4官能成分（重合モル比）＝4：6のポリシロキサン化合物を含むポリシロキサン含有溶液を得た。

[0100] ポリシロキサン化合物含有溶液と、シランカップリング剤（3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）1質量部と、 ZrO_2 微粒子が分散したスラリー（TECNADIS-ZR-220：TECNAN社製）10質量部とを混合し、LED装置用封止剤を調製した。なお、ポリシロキサン化合物含有溶液は、ポリシロキサン化合物の量が89質量部となるように添加した。

[0101] 芳香族ポリアミド製円形パッケージ（基板）（開口径 3 mm、底面直径 2

mm、開口部の壁面傾斜角度 60°)を準備した。当該パッケージの底面には、銀メッキからなる配線が形成されているものとした。円形パッケージの開口部中央に、1つの青色LEDチップ(直方体状; $200\mu\text{m}\times300\mu\text{m}\times100\mu\text{m}$)をダイボンド用接着剤で固定した。さらに、LEDチップのアノード電極及びカソード電極を、それぞれワイヤ(金線)で電極に接続してLED素子を得た。

[0102] 前述のLED装置用封止剤を、スプレー装置で、前記上記LED素子のLEDチップ及び配線を覆うように塗布し、 150°C で1時間乾燥させて封止層を形成した。封止層の厚みは $0.9\mu\text{m}$ であった。

[0103] 続いて、メチルシリコーン(信越化学工業社製:KER-2500)9gと、上記蛍光体粒子とを混合脱泡し、波長変換層用組成物を得た。当該波長変換層用組成物を、前記封止層上にディスペンサで塗布し、 150°C で1時間加熱して波長変換層を形成し;LED素子、封止層、及び波長変換層が積層されたLED装置を得た。波長変換層の厚みは $1000\mu\text{m}$ であった。

[0104] [実施例2]

シランカップリング剤を3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに変更した以外は実施例1と同様にLED装置用封止剤を調製し、LED装置を作製した。

[0105] [実施例3]

シランカップリング剤を3-アミノプロピルトリエトキシシランに変更した以外は実施例1と同様にLED装置用封止剤を調製し、LED装置を作製した。

[0106] [実施例4]

シランカップリング剤を3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランに変更した以外は実施例1と同様にLED装置用封止剤を調製し、LED装置を作製した。

[0107] [実施例5]

メチルトリメトキシシランの量を35.4gとし、テトラメトキシシラン

の添加量を26.2gとした以外は、実施例1と同様に、3官能成分：4官能成分（重合モル比）＝6：4のポリシロキサン化合物を含むポリシロキサン含有溶液を得た。

[0108] ポリシロキサン化合物含有溶液と、シランカップリング剤（X-41-1810：信越化学社製）10質量部と、TiO₂微粒子が分散したスラリー（TECNADIS-TI-220：TECNAN社製）10質量部とを混合し、LED装置用封止剤を調製した。なお、ポリシロキサン化合物含有溶液は、ポリシロキサン化合物の量が80質量部となるように添加した。

[0109] 前述のLED装置用封止剤を、スプレー装置で、前記上記LED素子のLEDチップ及び配線を覆うように塗布し、150℃で1時間乾燥させて封止層を形成した。続いて、実施例1と同様に波長変換層用組成物を形成してLED装置を得た。

[0110] [実施例6]

実施例5と同様に、ポリシロキサン化合物含有溶液を調製した。当該ポリシロキサン含有溶液と、シランカップリング剤（X-41-1053：信越化学社製）30質量部と、Al₂O₃微粒子が分散したスラリー（TECNADIS-AL-220：TECNAN社製）10質量部と、ジルコニウムジメタクリレートジブトキシド10質量部とを混合し、LED装置用封止剤を調製した。なお、ポリシロキサン化合物含有溶液は、ポリシロキサン化合物の量が50質量部となるように添加した。

[0111] 前述のLED装置用封止剤を、スプレー装置で、前記上記LED素子のLEDチップ及び配線を覆うように塗布し、150℃で1時間乾燥させて封止層を形成した。続いて、実施例1と同様に波長変換層用組成物を形成してLED装置を得た。なお、ジルコニウムジメタクリレートジブトキシドの硬化物の屈折率は1.64であった。ジルコニウムジメタクリレートジブトキシドの硬化物の屈折率は、以下のように測定した。ジルコニウムジメタクリレートジブトキシドを、65℃で12時間保持した後、150℃で3時間保持して硬化させた。硬化物を細かく砕き、屈折率標準液に入れスライドガラス

の上に載せた。そして、カバーガラスを載せ、絞りを絞った顕微鏡で試料の碎片の周囲に光る線(ベッケ線)を観察し屈折率を測定した。

[0112] [実施例 7]

ジメチルジメトキシシランの量を 5.2 g、メチルトリメトキシシランの量を 17.6 g とし、テトラメトキシシランの添加量を 39.4 g とした以外は、実施例 1 と同様に、2 官能成分 : 3 官能成分 : 4 官能成分 (重合モル比) = 1 : 3 : 6 のポリシロキサン化合物を含むポリシロキサン含有溶液を得た。

[0113] 当該ポリシロキサン含有溶液と、シランカップリング剤 (3-クロロプロピルトリクロロシラン) 5 質量部と、 TiO_2 微粒子が分散したスラリー (TECNADIS-TI-220 : TECNAN 社製) 20 質量部と、チタンテトラ n-ブトキシド 5 質量部とを混合し、LED 装置用封止剤を調製した。なお、ポリシロキサン化合物含有溶液は、ポリシロキサン化合物の量が 50 質量部となるように添加した。

[0114] 前述の LED 装置用封止剤を、スプレー装置で、前記上記 LED 素子の LED チップ及び配線を覆うように塗布し、150℃で1時間乾燥させて封止層を形成した。続いて、実施例 1 と同様に波長変換層用組成物を形成して LED 装置を得た。なお、チタンテトラ n-ブトキシドの硬化物の屈折率は 1.70 であった。チタンテトラ n-ブトキシドの硬化物の屈折率は以下のよう

に測定した。チタンテトラ n-ブトキシドを、65℃で12時間保持した後、150℃で3時間保持して硬化させた。硬化物を細かく砕き、屈折率標準液に入れスライドガラスの上に載せた。そして、カバーガラスを載せ、絞りを絞った顕微鏡で試料の碎片の周囲に光る線(ベッケ線)を観察し、屈折率を測定した。

[0115] [比較例 1]

封止層を形成しなかった以外は、実施例 1 と同様に LED 装置を得た。

[0116] [比較例 2]

メチルトリメトキシシランの量を 44.1 g、テトラメトキシシランの量

を5.5 gとした以外は実施例1同様に、3官能成分：4官能成分（重合モル比）＝9：1のポリシロキサン化合物を含むポリシロキサン含有溶液を得た。当該ポリシロキサン含有溶液をスプレー装置で、前記上記LED素子のLEDチップ及び配線を覆うように塗布した以外は、実施例1と同様にLED装置を得た。

[0117] [比較例3]

実施例1と同様に、ポリシロキサン含有溶液を調製した。当該ポリシロキサン含有溶液をスプレー装置で、前記上記LED素子のLEDチップ及び配線を覆うように塗布した以外は、実施例1と同様にLED装置を得た。

[0118] [比較例4]

実施例1と同様に、ポリシロキサン含有溶液を調製した。当該ポリシロキサン含有溶液と、シランカップリング剤（アミノプロピルトリメトキシシラン）5質量部とを混合し、LED装置用封止剤を調製した。なお、ポリシロキサン化合物含有溶液は、ポリシロキサン化合物の量が95質量部となるように添加した。

[0119] 前述のLED装置用封止剤を、スプレー装置で、前記上記LED素子のLEDチップ及び配線を覆うように塗布し、150℃で1時間乾燥させて封止層を形成した。続いて、実施例1と同様に波長変換層用組成物を形成してLED装置を得た。

[0120] [比較例5]

ジメチルジメトキシシランの量を25.9 gメチルトリメトキシシランの量を17.6 g、テトラメトキシシランの量を13.1 gとした以外は実施例1同様に、2官能成分：3官能成分：4官能成分（重合モル比）＝5：3：2のポリシロキサン化合物を含むポリシロキサン含有溶液を得た。当該ポリシロキサン含有溶液をスプレー装置で、前記上記LED素子のLEDチップ及び配線を覆うように塗布し、150℃で1時間乾燥させて封止層を形成した以外は、実施例1と同様にLED装置を得た。

[0121] [評価]

(LED装置用封止剤の評価)

各実施例及び比較例で得られたLED装置用封止剤を、以下のように評価した。LED装置用封止剤を、直径5 cmのテフロン(登録商標)シャーレ上に滴下し65℃で12時間保持した後、150℃で3時間硬化させた。硬化させたサンプルを粉砕し以下の条件で固体 ^{29}Si -NMR測定を行い、得られたデータの波形解析を行った。

[0122] <固体 ^{29}Si -NMR装置条件>

装置：Chemagetics社InfinityCMX-400核磁気共鳴分光装置

^{29}Si 共鳴周波数：79.436 MHz

プローブ：7.5 mm ϕ CP/MAS用プローブ

測定温度：室温

試料回転数：4 kHz

測定法：シングルパルス法

^1H デカップリング周波数：50 kHz

^{29}Si フリップ角：90°

^{29}Si 90° パルス幅：5.0 μs

くり返し時間：600 s

積算回数：128回

観測幅：30 kHz

ブロードニングファクター：20 Hz

[0123] <波形解析>

固体 ^{29}Si -NMRで測定されたデータを以下のように処理した。

各データについて、512ポイントを測定データとして取り込み、8192ポイントにゼロフィリングしてフーリエ変換した。

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

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

[0124] 得られた波形データから、ケミカルシフト -120 ppm 以上 -90 ppm 以下の領域に存在するピーク群 (Q^n ピーク群) の半値幅、及びケミカルシフト -80 ppm 以上 -40 ppm 以下の領域に存在するピーク群 (T^n ピーク群) の半値幅を求めた。また、全ピーク面積に対するシラノール由来のピーク面積の比率を求め、シラノール含有率 (%) を求めた。

[0125] (LED装置の評価)

<硫化耐性評価>

各実施例及び比較例で作製したLED装置を、硫化水素濃度 $10\sim15$ 体積 ppm 、 25°C 、湿度 $75\%\text{Rh}$ の環境下で 48 時間保存した。当該LED装置について、試験前後の全光束値を測定し、試験前の全光束値に対する、試験後の全光束値の比率を算出した。全光束は分光放射輝度計 (CS-2000、コニカミノルタセンシング社製) により測定した。

[0126] <湿熱耐性評価>

各実施例及び比較例で作製したLED装置を、 85°C 、湿度 $85\%\text{Rh}$ の環境下で 1000 時間保存した。当該LED装置について、試験前後の全光束値を測定し、試験前の全光束値に対する、試験後の全光束値の比率を算出した。全光束は分光放射輝度計 (CS-2000、コニカミノルタセンシング社製) により測定した。

[0127]

[表1]

	LED 装置用封止剤							評価	
	ホリンロキサン 重合比率	Si-NMR スペクトルの ピーク半値幅		シラノール 含有率 (%)	シラン カップリング剤	金属酸化物 微粒子	有機金属 化合物	硫化耐性 評価	湿熱耐性 評価
		-120～-90ppm	-80～-40ppm						
実施例 1	3 官能:4 官能 =4:6	9ppm	9ppm	20%	3-ケ^リントキシプロピル トリメトキシシラン	ZrO ₂	なし	-4%	-5%
実施例 2	3 官能:4 官能 =4:6	9ppm	9ppm	20%	3-メタクリロキシプロピル トリメトキシシラン	ZrO ₂	なし	-7%	-2%
実施例 3	3 官能:4 官能 =4:6	9ppm	9ppm	20%	3-アミノプロピル トリエトキシシラン	ZrO ₂	なし	-5%	-4%
実施例 4	3 官能:4 官能 =4:6	9ppm	9ppm	20%	3-メルカプトプロピル メチルジ^メトキシシラン	ZrO ₂	なし	-6%	-3%
実施例 5	3 官能:4 官能 =6:4	11ppm	11ppm	18%	X-41-1810	TiO ₂	なし	-5%	-5%
実施例 6	3 官能:4 官能 =6:4	11ppm	11ppm	13%	X-41-1053	Al ₂ O ₃	ジ^ルコニウムジ^メタ クリレートジ^フトキシト^	-2%	-2%
実施例 7	2 官能:3 官能 :4 官能=1:3:6	12ppm	12ppm	30%	3-クロプロプロピル トリクロロシラン	TiO ₂	チタンテトラ n-フトキシト^	-8%	-4%
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—	-30%	-20%
比較例 2	3 官能:4 官能 =9:1	2ppm	2ppm	20%	—	—	—	-25%	-20%
比較例 3	3 官能:4 官能 =4:6	9ppm	9ppm	20%	—	—	—	-15%	-15%
比較例 4	3 官能:4 官能 =4:6	9ppm	9ppm	20%	アミノプロピル トリメトキシシラン	—	—	-20%	-13%
比較例 5	2 官能:3 官能 :4 官能=5:3:2	11ppm	10ppm	33%	—	—	—	-25%	-22%

[0128] 表 1 に示されるように、封止層を形成しなかった場合には、硫化耐性試験後及び湿熱耐性試験後に全光束が大きく低下した（比較例 1）。一方、封止層を形成したとしても、LED 装置用封止剤の硬化膜の固体 Si-NMR スペクトルの Qⁿピーク群（ケミカルシフト 120 ppm 以上 90 ppm 以下の領域に存在するピーク）の半値幅、及び Tⁿピーク群（ケミカルシフト 80 ppm 以上 40 ppm 以下の領域に存在するピーク群）の半値幅が狭すぎる場合には、硫化耐性及び耐湿熱性が悪かった（比較例 2）。当該実施例では、3 官能シラン化合物由来の有機基が膜中に多く残存し、十分なシロキサン結合が形成されなかったため、結合角の歪み（半値幅）が小さかったと推察される。しかし架橋密度が低く、膜が緻密にならなかったため、硫化耐性や耐湿熱性が低かった。

[0129] また、Qⁿピーク群（ケミカルシフト 120 ppm 以上 90 ppm 以下の領域に存在するピーク）の半値幅、及び Tⁿピーク群（ケミカルシフト 80 ppm 以上 40 ppm 以下の領域に存在するピーク群）の半値幅が 5 ~ 12 ppm であったとしても、LED 装置用封止剤にシランカップリング剤や金属酸化物微粒子が含まれない場合には硫化耐性や耐湿熱性が悪かった（比較例 3 及び 4）ポリシロキサン化合物の脱水縮合時に生じる応力が緩和されず、封止層にクラックが生じたり、封止層と波長変換層との密着性や封止層と LED 素子との密着性が不十分であったと推察される。

[0130] さらに、LED 装置用封止剤の硬化膜のシラノール含有率が高すぎる場合（比較例 5）にも、硫化耐性や耐湿熱性が低かった。当該実施例では、LED 装置用封止剤の乾燥が十分ではなく、緻密な膜が形成されなかったと推察される。

産業上の利用可能性

[0131] 本発明の LED 装置用封止剤を用いて製造される LED 装置は、ガスバリア性及び光取り出し性が高い。したがって、屋内、屋外の照明装置等にいずれも適用可能である。

符号の説明

- [0132] 1 基板（パッケージ）
 2 L E Dチップ
 3 金属反射層
 4 ワイヤ
 5 封止層
 6 波長変換層
 7 突起電極
100 L E D装置

請求の範囲

[請求項1] ポリシロキサン化合物と、シランカップリング剤と、金属酸化物微粒子とを含むLED装置用封止剤であって、

前記LED装置用封止剤を65℃で12時間保持した後、150℃で3時間保持して硬化した硬化膜の固体²⁹Si-核磁気共鳴スペクトルは、ピークトップの位置がケミカルシフト-120ppm以上-90ppm以下の領域にあり、かつ半値幅が5.0ppmより大きく12ppm以下であるピークと、ピークトップの位置がケミカルシフト-80ppm以上-40ppm以下の領域にあり、かつ半値幅が5.0ppmより大きく12ppm以下であるピークと、を有し、

前記硬化膜のシラノール含有率が10質量%より多く、30質量%以下である、

LED装置用封止剤。

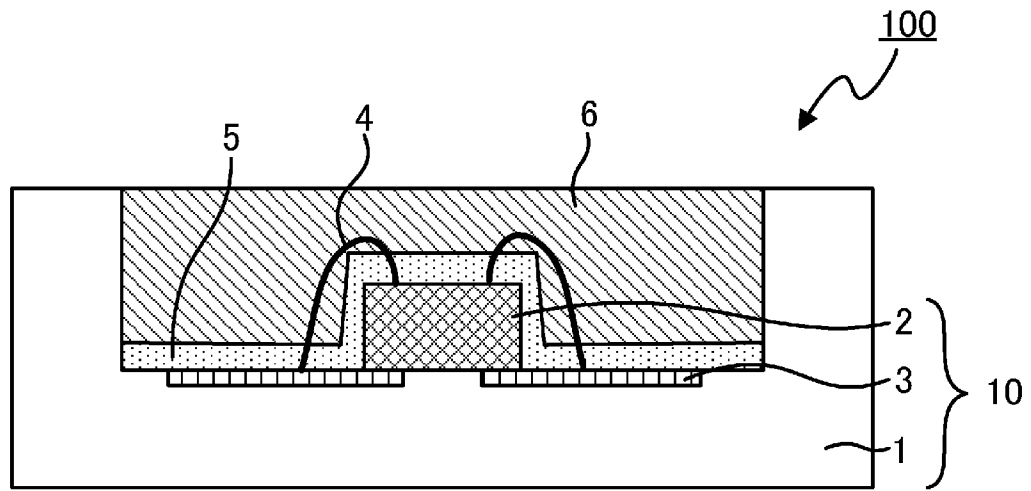
[請求項2] Si以外の金属元素を含む有機金属化合物をさらに含む、請求項1に記載のLED装置用封止剤。

[請求項3] 前記有機金属化合物の硬化物の屈折率が1.48以上である、請求項1または2に記載のLED装置用封止剤。

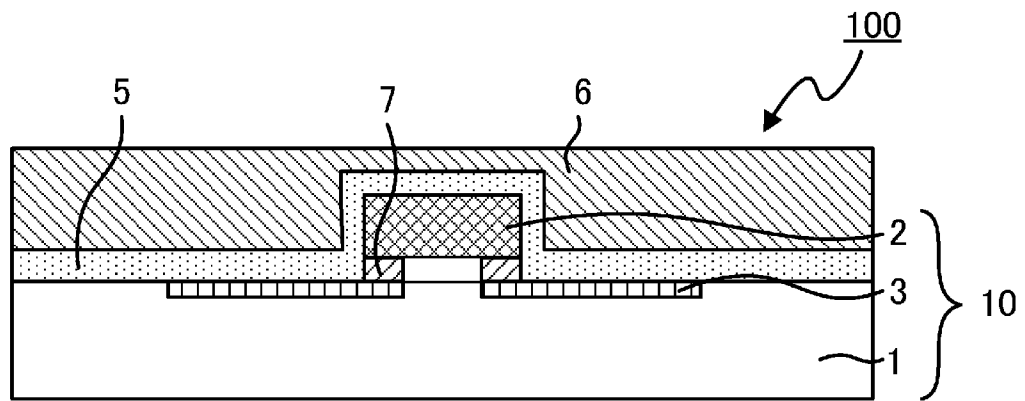
[請求項4] LED素子と、前記LED素子を被覆する封止層と、前記封止層上に形成され、透明樹脂及び蛍光体粒子を含む波長変換層とを有し、

前記封止層が、請求項1～3のいずれか一項に記載のLED装置用封止剤の硬化膜である、LED装置。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007334

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/56(2010.01)i, C08G77/04(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L33/00-33/64

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-155188 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 11 August 2011 (11.08.2011), paragraphs [0030] to [0034]; fig. 3 (Family: none)	1-4
Y	JP 2008-095091 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 24 April 2008 (24.04.2008), paragraphs [0118] to [0129]; fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 2010-283214 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 16 December 2010 (16.12.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 December, 2013 (27.12.13)

Date of mailing of the international search report
14 January, 2014 (14.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/007334

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 2008-189743 A (Central Glass Co., Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	WO 2012/105606 A1 (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
A	JP 2012-201707 A (Panasonic Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L33/56(2010.01)i, C08G77/04(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L33/00-33/64

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-155188 A（コニカミノルタオプト株式会社） 2011.08.11, 段落番号【0030】－【0034】、図3 (ファミリーなし)	1-4
Y	JP 2008-095091 A（三菱化学株式会社） 2008.04.24, 段落番号【0118】－【0129】、図1 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

松崎 義邦

2 K

3 4 9 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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 2010-283214 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2010.12.16, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2008-189743 A (セントラル硝子株式会社) 2008.08.21, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-4
A	WO 2012/105606 A1 (独立行政法人・材料研究機構) 2012.08.09, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2012-201707 A (パナソニック株式会社) 2012.10.22, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-4