

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96123221

※ 申請日期：96/06/27

※IPC 分類：H01L 33/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

照明裝置 / ILLUMINATION DEVICE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

三菱化學股份有限公司

Mitsubishi Chemical Corporation (三菱化学株式会社)

代表人：(中文/英文)

小林喜光 / Yoshimitsu KOBAYASHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區芝四丁目 14 番 1 號

14-1, Shiba 4-chome, Minato-ku, Tokyo 108-0014, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本 / Japan

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 笠倉曉夫 / Akeo KASAKURA

(2) 香川和彥 / Kazuhiko KAGAWA (香川和彦)

(3) 木島直人 / Naoto KIJIMA (木島直人)

國 籍：(中文/英文)

(1)~(3) 日本 / Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實
發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006/06/27；2006-176468

2.

3.

4.

5.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明的照明裝置係具有 1 個以上的發光裝置 1。發光裝置係具備有半導體發光元件 10 以及發光部 20，該半導體發光元件 10 係發出在 350nm~430nm 波長範圍內具有尖峰的激發光，而該發光部 20 係具有發光體 21 及密封構件 22，該發光體 21 係吸收從半導體發光元件 10 所發出的光，並發出不同發光光譜的光。發光裝置 1 係激發光影響度 ΔE (其係對激發光的可見成分在發光裝置 1 的合成光混色中到底參與何種程度，定量性賦予之指標) 在 0.005 以下，且平均演色評估數 Ra 達 70 以上。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to an illumination device, comprising one or more light-emitting devices 1. The light-emitting device comprises a semiconductor light-emitting element 10, capable of emitting excitation light having peaks within the wavelength range of 350 nm ~ 430 nm, and a light-emitting part 20, having a light-emitting body 21, capable of absorbing the light emitted from the semiconductor light-emitting element 10 and emitting light of different light emission spectra, and a sealing member 22. The light-emitting device 1 has the degree of influence of excitation light ΔE , which is a quantitative index indicating the extent that the visible component of the excitation light participates in the color mixture of synthetic light of the light-emitting device 1, of 0.005 or below and the general color rendering index Ra of 70 or above.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	發光裝置
10	半導體發光元件
20	發光部
21	螢光體
22	密封構件
23	導線
24	反射器
30	可見光透光性樹脂
40	安裝基板
43	配線

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於使用發光二極體(LED)等半導體發光元件的照明裝置。詳言之，係關於將複數個LED積體化而形成的白色系或淺淡色系照明裝置。

【先前技術】

使用半導體發光元件的LED燈等照明裝置，係在半導體發光元件的表面上施行螢光體塗佈，或藉由使構成LED燈的樹脂中含有螢光體粉末，而獲得發出半導體發光元件原本發光色以外的發光色(例如白色光)，且已實用化。此種照明裝置一般係使用發出中心波長約460nm附近之藍色的GaN系半導體發光元件。換言之，在藍色發光的GaN系半導體發光元件表面上，利用黃色發光的鈾賦活鋁酸鈮(YAG)螢光體施行轉換，而獲得白色光。

使用此種半導體發光元件的照明裝置，因為屬於激發光的藍色會突穿，因而有照射面的中央處呈藍色，且其周圍會發生黃色環等，在照射面上會出現色斑，無法呈現均勻白色的問題。

為解決該項問題，在專利文獻1、專利文獻2中便有提案設置具有將發光光放射出於外部的凸透鏡形狀中央放射面之透鏡的方法，以及設置將發光光周邊部分進行遮斷的遮光構件等方法。

再者，在專利文獻3中有提案使用發出紫外光的半導體發光元件(LED晶片)，並在LED晶片上形成第1螢光體層

(其係含有吸收紫外光而發出藍色光的藍色發光螢光體)、以及在其上面的第 2 螢光體層(其係吸收藍色光而發出黃橙色光的黃橙色光螢光體)之方法。

專利文獻 1:日本專利特開 2005-216782 號公報

專利文獻 2:日本專利特開 2005-243608 號公報

專利文獻 3:日本專利特開 2000-183408 號公報

【發明內容】

然而，上述專利文獻 1、2 的方法，係另外設置特定構造的透鏡或遮光構件等，導致照明裝置構造趨於複雜。此外，上述專利文獻 3 的方法則因為紅色成分尚不足，故照射面的演色性較低。

本發明係有鑑於上述問題而完成，其目的在於提供未使用特定構造的透鏡或遮光構件等等特別的光學構件，屬於構造簡易，且照射面不會出現色彩或亮度不均情形、亦不會發生環，發光均勻性優異、且演色性優異的照明裝置。

本發明係解決上述問題，主旨如下：

[A]一種照明裝置，係具備有 1 個以上的發光裝置，該發光裝置係具有：

半導體發光元件，其係發出具有在 350nm~430nm 波長範圍中存在發光尖峰之第 1 發光光譜的光；以及

發光部，其係具有吸收上述第 1 發光光譜光的至少一部分，並發出不同於上述第 1 發光光譜之發光光譜光的螢光體與密封構件；

其中，依以下所定義的激發光影響度 ΔE 係 0.005 以

下，且平均演色評估數 Ra 係 70 以上；

激發光影響度：將從半導體發光元件所放射出光的光譜設定為 $F_{ex}(\lambda)$ ，將從發光裝置所放射出光的光譜設定為 $F_{LED}(\lambda)$ ，將從該光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 所獲得的 CIE 色度座標值設定為 x_{LED} 、 y_{LED} ，

當由依下述(式 IV)所求得之從上述光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 扣除上述光譜 $F_{ex}(\lambda)$ 的差光譜 $F_d(\lambda)$ 所獲得 CIE 色度座標值設定為 x_d 、 y_d 時，將依下述(式 V)所求得數值設定為激發光影響度 ΔE 。

$$F_d(\lambda) = F_{LED}(\lambda) - nF_{ex}(\lambda) \quad (\text{式 IV})$$

(其中，n 係用以規格化為 $F_{ex}(\lambda)$ 之尖峰值等於 $F_{LED}(\lambda)$ 光譜中所含之來自半導體發光元件光的光譜成分尖峰值的值。)

$$\Delta E = \sqrt{(x_{LED} - x_d)^2 + (y_{LED} - y_d)^2} \quad (\text{式 V})$$

[B]如上述[A]之照明裝置，其中，螢光體係含有下述螢光體 1~3：

螢光體 1：在發光光譜中，主發光尖峰波長為 430nm~500nm，主發光尖峰的半值寬為 1nm~100nm，激發波長 405nm 的內部量子效率為 60~100 之螢光體。

螢光體 2：在發光光譜中，主發光尖峰波長為 500nm~580nm，主發光尖峰的半值寬為 1nm~120nm，激發波長 405nm 的內部量子效率為 50~100 之螢光體。

螢光體 3：在發光光譜中，主發光尖峰波長為 580nm~700nm，主發光尖峰的半值寬為 1nm~120nm，激發

波長 405nm 的內部量子效率為 40~100 之螢光體。

[C]如上述[A]或[B]之照明裝置，其中，密封構件係滿足下述(1)~(3)：

(1)固態 Si-核磁共振光譜中，至少具有下述(i)及/或(ii)尖峰中之 1 者：

(i)峰頂位置位於化學偏移-40ppm 以上、0ppm 以下的區域中，尖峰半值寬係 0.3ppm 以上、3.0ppm 以下的尖峰；

(ii)峰頂位置位於化學偏移-80ppm 以上、未滿-40ppm 的區域中，尖峰半值寬係 0.3ppm 以上、5.0ppm 以下的尖峰；

(2)矽含有率係 20 重量%以上。

(3)矽醇含有率係 0.01 重量%以上、10 重量%以下。

[D]如上述[C]之照明裝置，其中，密封構件係更進一步滿足下述(4)：

(4)依照橡膠硬度計(durometer)A 型所測得硬度測定值(蕭氏 A 型)係 5 以上、90 以下。

根據本發明，藉由如上述般規定激發光影響度 ΔE ，源自半導體發光元件的光便幾乎不會被放射出，而所放射出的光主要係從發光部的螢光體所發出的光。故可提供未使用特別的光學構件，且簡易構造，在照射面不會發生色彩或亮度不均、或出現環的情形，屬於發光均勻性優異的照明裝置。此外，因為平均演色評估數 Ra 達 70 以上，因而屬於演色性亦優異的照明裝置。

【實施方式】

以下，針對本發明各要件進行詳細說明，惟本發明並不僅侷限於以下的說明，在其主旨範疇內可實施各種變更。

本發明的照明裝置係具備有 1 個以上的發光裝置，該發光裝置係具備有：半導體發光元件（其係發出具有在 350nm~430nm 波長範圍中存在發光尖峰之第 1 發光光譜的光）、以及發光部（其係具有吸收上述第 1 發光光譜光的至少一部分，並發出不同於上述第 1 發光光譜之發光光譜光的螢光體與密封構件）。本發明照明裝置的另一特徵在於：依以下所定義的激發光影響度 ΔE 係 0.005 以下，且平均演色評估數 R_a 達 70 以上。

激發光影響度：將從半導體發光元件所放射出光的光譜設定為 $F_{ex}(\lambda)$ ，將從發光裝置所放射出光的光譜設定為 $F_{LED}(\lambda)$ ，將從該光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 所獲得的 CIE 色度座標值設定為 x_{LED} 、 y_{LED} ，

當由依下述（式 IV）所求得之從上述光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 扣除上述光譜 $F_{ex}(\lambda)$ 的差光譜 $F_d(\lambda)$ 所獲得 CIE 色度座標值設定為 x_d 、 y_d 時，將依下述（式 V）所求得數值設定為激發光影響度 ΔE ：

$$F_d(\lambda) = F_{LED}(\lambda) - nF_{ex}(\lambda) \quad (\text{式 IV})$$

（其中， n 係用以規格化為 $F_{ex}(\lambda)$ 之尖峰值等於 $F_{LED}(\lambda)$ 光譜中所含之來自半導體發光元件光的光譜成分尖峰值的值）。

$$\Delta E = \sqrt{(x_{LED} - x_d)^2 + (y_{LED} - y_d)^2} \quad (\text{式 V})$$

此種本發明發光裝置、及具備其之照明裝置，係依激發

光影響度 ΔE 與平均演色評估數 R_a 均滿足上述範圍的方式，選擇滿足特定主發光尖峰波長、主發光尖峰半值寬、以及激發波長 405nm 之內部量子效率的螢光體 1~3，並調整該等含有量而獲得。

[1]發光裝置

本發明照明裝置所使用的發光裝置係上述(式 V)所求得激發光影響度 ΔE 通常在 0.005 以下，最好在 0.003 以下，尤以 0.001 以下為佳。

此處，激發光影響度 ΔE 係從半導體發光元件所發出激發光的可見成分(波長 $\lambda \geq 380\text{nm}$)，在發光裝置的合成光混色中到底參與何種程度的定量性指標。即，若在發光裝置合成光的混色中，激發光的可見成分大幅參與的話， ΔE 值便變大，若參與較少，則 ΔE 值變小。所謂「從發光裝置所放射出光中，激發光的可見成分大幅參與」，係指激發光的可見成分之一部分穿透過發光部，因而在從發光裝置所放射出的光中便發生色斑或亮度斑情形。藉由將 ΔE 之值規範在上述範圍內，從發光裝置所放射出的光便幾乎成為從發光部發出的光，結果可儘量地減少因激發光穿透過發光部而出現的色斑或亮度斑情形。

上述定義係僅限於從半導體發光元件所放射出光的光譜 $F_{ex}(\lambda)$ 屬於可實測、或能預先獲得的情況。但是，實際上，大多僅能獲得從發光裝置所發出合成光的光譜而已。所以，更實際係依如下述般由所實測得光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 接近而獲得 $F_d(\lambda)$ ，便可計算出 ΔE 。

(1)在實測光譜中存在有低谷部(極小值)的情況

當所實測光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 中，在從半導體發光元件所放射出光(激發光光譜)的光譜尖峰波長、與螢光體(實質上為藍色系螢光體)的尖峰波長之間存在有 1 個以上的極小值時，係將從最短波長側的強度極小值依波長 380nm 直線接近為強度零的光譜，設定為 $F_d(\lambda)$ 。

(2)當在實測光譜中無存在低谷部的情況

• 當在實測光譜中有存在肩峰的情況

在實測光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 中，當從半導體發光元件所放射出光的光譜(激發光光譜)尖峰波長域存在有肩峰的情況，係將從長波長側的強度轉折點依波長 380nm 直線接近為強度零的光譜，設定為 $F_d(\lambda)$ 。

• 實測光譜中無存在肩峰的情況

在實測光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 中，當從半導體發光元件所放射出光的光譜(激發光光譜)實質上未被發現的情況，因為激發光光譜的影響係小至被螢光體的發光光譜所掩蓋的程度，因而此情況，便接近為 $F_d(\lambda) = F_{LED}(\lambda)$ 。

再者，本發明的發光裝置及具備有其的照明裝置，係平均演色評估數 R_a 達 70 以上，最好 80 以上，尤以 90 以上為佳，屬於演色性非常優異者。當平均演色評估數 R_a 係依照根據 JIS 所規定基準光觀看時，出現何種程度的色偏，係依數量式取值，依演色評估用彩色圖譜的演色評估數平均值表示。色偏越小， R_a 值越大，越接近 100 則演色性越佳。

如上述，藉由規範激發光影響度 ΔE 的範圍，可抑制從發光裝置所發出的光產生色斑與亮度斑情形，但是若僅止於此，尚不足作為照明裝置用發光裝置。照明用光源的演色性亦極為重要。因此，本發明除了規定激發光影響度 ΔE 之外，尚規定平均演色評估數 R_a 的值，藉此便可達成演色性亦優異的照明裝置。

[2] 半導體發光元件

本發明照明裝置的半導體發光元件，係會發出能激發螢光體的光。半導體發光元件的發光波長係在與螢光體的吸收波長重複之前提下，其餘並無特別的限制，可使用廣範圍發光波長區域的半導體發光元件，而在本發明中，係使用具有從紫外至近紫外區域之發光波長的半導體發光元件，使用具有具體數值通常在 350nm 以上，最好 380nm 以上，且通常 430nm 以下，最好 420nm 以下之尖峰發光波長的半導體發光元件。該半導體發光元件具體而言係可使用發光二極體（以下適當地簡稱「LED」）、半導體雷射二極體（以下適當地簡稱「LD」）等。

其中，半導體發光元件最好為使用 GaN 系化合物半導體的 GaN 系 LED 或 LD。理由在於，GaN 系 LED 或 LD 在相較於發出該區域光的 SiC 系 LED 等之下，發光輸出與外部量子效率將特別大，藉由與上述螢光體的組合搭配，可依非常低的電力而獲得非常明亮的發光。例如，相對於 20mA 的電流負荷，通常 GaN 系 LED 或 LD 具有 SiC 系的 100 倍以上之發光強度。GaN 系 LED 或 LD 中，最好具有 $Al_xGa_{1-x}N$

發光層、Ga_N發光層、或 In_xGa_yN 發光層。Ga_N系 LED 中，該等之中特別以具有 In_xGa_yN 發光層者為佳，因為發光強度非常強，而 Ga_N系 LD 中，則特別以 In_xGa_yN 層與 Ga_N層的多層量子井構造為佳，因為發光強度非常強。

另外，上述中，X+Y 值通常係在 0.8~1.2 範圍內的數值。Ga_N系 LED 中，就調節發光特性的觀點而言，最好為在該等發光層中摻雜入 Zn 或 Si 者、或者無摻質者。

Ga_N系 LED 係以該等發光層、p 層、n 層、電極、及基板為基本構成要件，最好發光層係具有以 n 型與 p 型 Al_xGa_yN 層、Ga_N層、或 In_xGa_yN 層等形成為三明治狀的異質(hetero)結構為佳，將可提高發光效率，尤以將異質結構形成為量子井構造者為佳，將可更加提高發光效率。

再者，最好適當設置能將更多之由發光層所產生光，取出於外部的各種構造(電極構造、反射層構造、可上下顛倒安裝的覆晶構造等)等。

[3] 螢光體

本發明的照明裝置係在發光部含有利用來自半導體發光元件的發光激發而施行波長轉換的下述螢光體 1~3。

該等螢光體係可依通常 350nm 以上(最好 380nm 以上)，且通常 430nm 以下(最好 420nm 以下)的波長範圍進行激發。當能激發的波長較長於上述範圍的情況，恐將有發光裝置或照明裝置變暗的顧慮，反之，較短的情況，將有螢光體較難激發的顧慮。

(螢光體 1)

螢光體 1 係在發光光譜中，主發光尖峰波長通常 430nm 以上，最好 440nm 以上，且通常 500nm 以下，最好 480nm 以下，尤以 460nm 以下為佳。此外，主發光尖峰的半值寬通常 1nm 以上，最好 10nm 以上，尤以 30nm 以上，且通常 100nm 以下，最好 80nm 以下，尤以 70nm 以下為佳。

當主發光尖峰波長較短於上述範圍的情況，因為視感度降低，因而有發光裝置或照明裝置的照度降低(變暗)的顧慮，反之，當較長的情況，在使用作為發光裝置或照明裝置時有演色性降低的顧慮。此外，當主發光尖峰的半值寬超出上述範圍外的情況時，在使用作為發光裝置或照明裝置時有演色性降低的顧慮。

再者，螢光體 1 係激發波長 405nm 的內部量子效率通常達 60 以上，最好 70 以上，尤以 80 以上為佳，且上限係在 100 以下。當內部量子效率超出上述範圍外之時，在使用作為發光裝置或照明裝置時有發光效率降低的顧慮。

(螢光體 2)

螢光體 2 係在發光光譜中，主發光尖峰波長通常 500nm 以上，最好 510nm 以上，尤以 520nm 以上為佳，且，通常 580nm 以下，最好 570nm 以下，尤以 560nm 以下為佳。此外，主發光尖峰的半值寬通常 1nm 以上，最好 10nm 以上，尤以 30nm 以上為佳，且，通常 120nm 以下，最好 90nm 以下，尤以 60nm 以下為佳。

當主發光尖峰波長較短於上述範圍的情況，因為視感度降低，因而有發光裝置或照明裝置的照度降低(變暗)的顧慮。

慮，反之，當較長的情況，在使用作為發光裝置或照明裝置時有演色性降低的顧慮。此外，當主發光尖峰的半值寬超出上述範圍外的情況時，在使用作為發光裝置或照明裝置時有演色性降低的顧慮。

再者，螢光體 2 係激發波長 405nm 的內部量子效率通常達 50 以上，最好 60 以上，尤以 65 以上為佳，且上限係在 100 以下。當內部量子效率超出上述範圍外之時，在使用作為發光裝置或照明裝置時有發光效率降低的顧慮。

(螢光體 3)

螢光體 3 係在發光光譜中，主發光尖峰波長通常 580nm 以上，最好 570nm 以上，尤以 610nm 以上為佳，且，通常 700nm 以下，最好 680nm 以下，尤以 660nm 以下為佳。此外，主發光尖峰的半值寬通常 1nm 以上，最好 10nm 以上，尤以 30nm 以上為佳，且通常 120nm 以下，最好 110nm 以下，尤以 100nm 以下為佳。

當主發光尖峰波長較長於上述範圍的情況，因為視感度降低，因而有發光裝置或照明裝置的照度降低(變暗)的顧慮，反之，當較短的情況，在使用作為發光裝置或照明裝置時有演色性降低的顧慮。此外，當主發光尖峰的半值寬超出上述範圍外的情況時，在使用作為發光裝置或照明裝置時有演色性降低的顧慮。

再者，螢光體 3 係激發波長 405nm 時的內部量子效率通常達 40 以上，最好 50 以上，尤以 55 以上為佳，且上限係在 100 以下。當內部量子效率超出上述範圍外之時，在

使用作為發光裝置或照明裝置時有發光效率降低的顧慮。

螢光體 1~3 的重量中間粒徑(D_{50})，通常 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，最好 $2\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ ，尤以 $5\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ 為佳。

當螢光體的重量中間粒徑(D_{50})在上述範圍內之時，從半導體發光元件所發出的光將充分地散射。且，從半導體發光元件所發出的光將充分地被螢光體粒子吸收，因而將高效率地執行波長轉換，且從螢光體所發出的光將全方向地照射。藉此，來自 3 種螢光體的光便可混色而呈現白色，並可獲得均勻的白色，由本發明的發光裝置或照明裝置所照射的照射面，可獲得均勻的白色光與照度。

當重量中間粒徑(D_{50})大於上述範圍的情況，因為螢光體並無法充分地將發光部空間埋藏，因而有從半導體發光元件所發出的光無法充分地被螢光體吸收的顧慮。反之，若小於上述範圍的情況，因為螢光體的發光效率降低，因而有半導體發光元件的光度、或照明裝置的照度降低之顧慮。

在此針對求取螢光體內部量子效率 η_i 的方法進行說明。

首先，針對測定對象的螢光體樣品(例如粉末狀等)，為能保持測定精度，便填塞於表面充分平滑的容槽中、或安裝於積分球等聚光裝置中。之所以使用積分球等聚光裝置，係為能將由樣品所反射的光子及從樣品依光致發光所釋放出的光子全部計算，即，為能消除未被計算而飛出測定系統外的光子。

在該積分球等之中安裝著將螢光體激發的發光源。該發光源係例如 Xe 燈等，並使用諸如濾波器或單光器等，將發光尖峰波長調整為例如 405nm 狀態。將從該經調整為具有 405nm 波長尖峰之發光源所發出的光，照射於待測定的樣品，並使用分光測定裝置(例如大塚電子股份有限公司製 MCPD2000 等)測定其發光光譜。該測定光譜中，實際上，除利用來自激發發光光源的光(以下簡稱「激發光」)，依光致發光而從樣品中放射出的光子之外，尚有被樣品反射的激發光部分之光子影響。

吸收效率 αq 係將由樣品所吸收的激發光光子數 N_{abs} 除以激發光總光子數 N 的數值。

首先，依下述方法求取後者的激發光總光子數 N 。即，將對激發光具有大致 100% 反射率 R 的物質(例如 Labsphere 製「Spectralon」(對 405nm 激發光具有 98% 反射率)等的反射板，安裝於該分光光度計中作為測定對象，並測定反射光譜 $I_{ref}(\lambda)$ 。其中，從該反射光譜 $I_{ref}(\lambda)$ 依下述(式 I)所求得數值，係與 N 成比例。

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 I})$$

其中，積分區間最好僅在 $I_{ref}(\lambda)$ 具有意義之值的區間中實施。

前者被樣品所吸收之激發光的光子數 N_{abs} ，與依下述(式 II)所求得的量成比例。

$$\frac{1}{R} \int \lambda \cdot I_{ref}(\lambda) d\lambda - \int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 II})$$

其中， $I(\lambda)$ 係安裝著待求取吸收效率 αq 之對象樣品時的反射光譜。

(式 II) 的積分範圍係如同依 (式 I) 所決定的積分範圍。藉由依此限定積分範圍，(式 II) 的第二項便成為對應於對象樣品利用將激發光反射而產生的光子數，即，對應於由對象樣品所產生的總光子中，除因激發光所造成光致發光而產生的光子外之光子數。因為實際的光譜測定值，一般係依相關 λ 的某有限帶寬進行區隔的數位數據形式獲得，因而 (式 I) 與 (式 II) 的積分便利用根據該帶寬的和計而進行求取。

依上述便求得下式：

$$\alpha q = N_{abs} / N = (\text{式 II}) / (\text{式 I})$$

內部量子效率 η_i 係將利用光致發光所產生的光子數 NPL 除以樣品所吸收光子數 N_{abs} 的數值。

其中，NPL 係將與依下述 (式 III) 所求得的量成比例：

$$\int \lambda \cdot I(\lambda) d\lambda \quad (\text{式 III})$$

此時，積分區間係限定於由樣品依光致發光所產生光子具有的波長區域中。其理由係為將由樣品所反射的光子影響從 $I(\lambda)$ 中剔除的緣故。具體上，(式 III) 的積分下限係取 (式 I) 的積分上端，將含有源自光致發光的光譜之較佳範圍設定為上端。

依上述便求得下式：

$$\eta_i = (\text{式 III}) / (\text{式 II})$$

另外，相關從成為數位數據的光譜所施行的積分，係如同求取 αq 的情況。

本發明所使用的螢光體 1~3，係在能滿足上述特性的前提下，其餘並無特別的限制，可舉例如下述螢光體。

另外，本說明書中的螢光體組成式中，各組成式的區隔係依逗點(,)進行區隔表示。此外，當組成式中列記有依逗號(,)區隔的複數元素時，係表示亦可將所列記的元素中之一種或二種以上，依任意組合及組成含有。例如「(Ba, Sr, Ca)Al₂O₄:Eu」的組成式，諸如「BaAl₂O₄:Eu」、「SrAl₂O₄:Eu」、「CaAl₂O₄:Eu」、「Ba_{1-x}Sr_xAl₂O₄:Eu」、「Ba_{1-x}Ca_xAl₂O₄:Eu」、「Sr_{1-x}Ca_xAl₂O₄:Eu」及「Ba_{1-x-y}Sr_xCa_yAl₂O₄:Eu」等便均全部涵蓋在內(其中，上式中， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < x+y < 1$)。

(螢光體 1)

螢光體 1 係可使用諸如氧化物系螢光體、氯化物系螢光體等藍色系螢光體。最好使用 Eu 賦活鋁酸鹽螢光體、Eu 賦活矽酸鹽系螢光體、Eu 賦活磷灰石系螢光體等。此外，最好使用具有六方晶系結晶構造的螢光體。

此種螢光體係可舉例如：(Ba, Sr)MgAl₁₀O₁₇:Eu, M_x(Si, Al)₁₂(N, O)₁₆等，特別以 (Ba, Sr)MgAl₁₀O₁₇:Eu 為佳。

該等係可單獨使用 1 種、或合併使用 2 種以上。

(螢光體 2)

螢光體 2 係可使用諸如：氧化物系螢光體、氮氧化物系

螢光體、氮化物系螢光體、硫化物系螢光體等綠色系螢光體。最好使用 Eu 賦活矽酸鹽系螢光體、Ce 賦活石榴石系螢光體、Eu, Mn 共賦活鋁酸鹽螢光體、Eu 賦活 β 矽龍系螢光體、Ce 賦活氧化釷系螢光體、Eu 賦活氮氧化物系螢光體等。此外，最好使用具有立方晶系、斜方晶系或六方晶系結晶構造的螢光體。

此種螢光體係可舉例如：經添加 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$, $Ca_3(Sc, Mg)_2Si_3O_{12}:Ce, Mg$ 的 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12}:Ce$, $(Ca, Sr)Sc_2O_4:Ce$, $(Ca, Mg, Zn, Sr, Ba)Si_2N_2O_2:Eu$, $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}:Eu$ 等。

特別佳的螢光體係有如：依 $(M^I_{(1-\gamma)}M^{II}_{\gamma})_{\alpha}SiO_{\beta}:Eu$ 所示的 Eu 賦活矽酸鹽系螢光體（其中， M^I 係指從 Ba、Ca、Sr、Zn 及 Mg 所構成群組中選擇 1 種以上的元素； M^{II} 係指可形成 2 價與 3 價原子價的 1 種以上金屬元素。其中，2 價元素對整體 M^{II} 的莫耳比係 0.5 以上、1 以下。 γ 、 α 及 β 分別係指滿足 $0.01 \leq \gamma < 0.3$ 、 $1.5 \leq \alpha \leq 2.5$ 、及 $3.5 \leq \beta \leq 4.5$ 的數值）、依 $M1_xBa_yM2_zLuO_vN_w$ 所示螢光體（其中， $M1$ 係指從 Cr、Mn、Fe、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm 及 Yb 所構成群組中至少選擇 1 種的賦活元素； $M2$ 係指從 Sr、Ca、Mg 及 Zn 中至少選擇 1 種的二價金屬元素； L 係指選擇自週期表第 4 族或第 14 族的金屬元素中的金屬元素； x 、 y 、 z 、 u 、 v 及 w 分別係指下述範圍的數值：

$$0.00001 \leq x \leq 3$$

$$0 \leq y \leq 2.99999$$

$$2.6 \leq x+y+z \leq 3$$

$$0 < u \leq 11$$

$$6 < v \leq 25$$

$0 < w \leq 17$)。其中，尤以 $\text{Ba}_3\text{Si}_6\text{O}_9\text{N}_4:\text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 為佳，更以 $(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 為佳。

該等係可單獨使用 1 種、或合併使用 2 種以上。

(螢光體 3)

螢光體 3 係可使用諸如氮化物系螢光體、硫化物系螢光體、氧硫化物系螢光體、氮氧化物系螢光體等紅色系螢光體。最好使用諸如 Eu 賦活氮化矽系螢光體、Eu 賦活鹼土族金屬硫化物系螢光體、Eu 賦活 α 矽龍系螢光體、Eu 賦活稀土族氧硫化物系螢光體等。此外，最好使用具有斜方晶系或六方晶系結晶構造的螢光體。

此種螢光體係可舉例如 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}$, $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S}:\text{Eu}$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{M}'_p\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}(m+n)\text{O}_n\text{N}_{16-n}:\text{Eu}$ (其中, M' 係指 Ca 、 Sr 及 / 或 Y , 且 $0 < p \leq 2$ 、 $0 < m \leq 6$ 、 $0 \leq n \leq 3$) 等, 特別以依 $\text{M}^1_a\text{M}^2_b\text{M}^3_c\text{M}^4_d\text{N}_e\text{O}_f$ 所示螢光體為佳。其中, $0.00001 \leq a \leq 0.15$, $a+b=1$, $0.5 \leq c \leq 1.5$, $0.5 \leq d \leq 1.5$, $2.5 \leq e \leq 3.5$, $0 \leq f \leq 0.5$ 。此外, M^1 係賦活元素, 係從 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Eu 、 Tb 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Tm 、及 Yb 所構成群組中選擇之 1 種以上的元素。 M^2 係 2 價金屬元素, 最好 M^2 的 50 莫耳%以上係 Ca 及 / 或 Sr 。 M^3 係 3 價金屬元素, 最好 M^3 的 50 莫耳%以上係 Al , 因為可獲得高發光特性的螢光體, 最好 M^3 的 80 莫耳%以上係 Al , 尤以 90 莫耳%以上係 Al 為佳, 更以全部 M^3 均

為 Al 為佳。M⁴ 係至少含有 Si 的 4 價金屬元素，最好 M⁴ 的 50 莫耳%以上係 Si。其中，特別以 (Sr, Ca, Mg)AlSiN₃:Eu 為佳。

該等係可單獨使用 1 種或合併使用 2 種以上。

本發明照明裝置中所使用的該等螢光體量，係可依滿足本發明照明裝置特性的方式進行適當選擇，當將發光部中所含螢光體總量設為 100 重量份時，通常最好為螢光體 1:螢光體 2:螢光體 3=5 重量份~95 重量份:5 重量份~95 重量份:5 重量份~95 重量份，尤以螢光體 1:螢光體 2:螢光體 3=10 重量份~90 重量份:10 重量份~90 重量份:10 重量份~90 重量份為佳。當超出該範圍之外時，將有無法獲得充分照度的顧慮。此外，視需要，螢光體 1 係可使用除上述以外的藍色系螢光體，螢光體 2 係可使用除上述以外的綠色系螢光體，螢光體 3 係可使用除上述以外的紅色系螢光體，且可進一步使用除上述螢光體 1~3 以外的螢光體。

[4]發光部

本發明照明裝置的發光部係含有上述螢光體與密封構件。發光部中所含的螢光體量係相對於發光部總重量，通常含有 5 重量%~60 重量%，最好 10 重量%~50 重量%，尤以 15 重量%~40 重量%為佳，更以 20 重量%~30 重量%為佳。其中，所謂「發光部的重量」係指發光部中所含螢光體的總重量、密封構件的密封材料重量、黏度調整劑、擴散劑、紫外線吸收劑等添加劑的重量總和。

本發明照明裝置的較佳使用密封構件，最好為對從半導

體發光元件所發出激發光(尖峰波長 350nm~430nm)具有充分透明性與耐久性的材料。

較佳的材料係可使用下述無機系材料及/或有機系材料。

無機系材料係可舉例如：金屬烷氧化合物；將含有陶瓷先質聚合物或金屬烷氧化合物的溶液，利用溶膠-凝膠法施行水解聚合而形成的溶液；或將該等組合施行固化的無機系材料(例如具有矽氧烷鍵結的無機系材料)等。

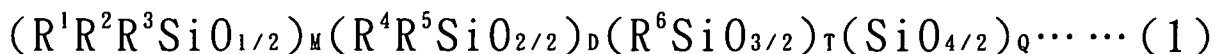
有機系材料係可舉例如：熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等。具體係可舉例如：聚甲基丙烯酸甲酯等甲基丙烯酸樹脂；聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物等苯乙烯樹脂；聚碳酸酯樹脂；聚酯樹脂；苯氧樹脂；縮丁醛樹脂；聚乙烯醇；乙基纖維素、纖維素醋酸酯、纖維素醋酸酯丁酸酯等纖維素系樹脂；環氧基樹脂；酚樹脂；聚矽氧樹脂等。

特別係因為照明裝置將需要大輸出的發光裝置，因而在耐熱性與耐光性(耐 UV 性)等目的下，最好使用含矽化合物。含矽化合物係指分子中具有矽原子的化合物，可舉例如：聚有機矽氧烷等有機材料(聚矽氧系材料)；氧化矽、氮化矽、氮氧化矽等無機材料；及硼矽酸鹽、磷矽酸鹽、鹼矽酸鹽等玻璃材料。其中，就從處置容易度等觀點，最好為聚矽氧系材料。

[4-1]聚矽氧系材料

聚矽氧系材料通常係指以矽氧烷鍵結為主鏈的有機聚

合物，一般係有如依組成式(1)所示化合物及/或該等的混合物。



其中， R^1 至 R^6 係可相同亦可互異，選擇自有機官能基、羥基、氫原子所構成群組中。此外， M 、 D 、 T 及 Q 係0至未滿1，且滿足 $M+D+T+Q=1$ 的數值。

當將聚矽氧系材料使用於半導體發光元件的密封時，可在使用液狀聚矽氧系材料施行密封之後，經利用熱或光施行硬化之後才供使用。

若將聚矽氧系材料依照硬化機制進行分類，通常可舉例如：加成聚合硬化型、縮聚合硬化型、紫外線硬化型、過氧化物硫化型等聚矽氧系材料。該等之中，最好為加成聚合硬化型(加成型聚矽氧樹脂)、縮合硬化型(縮合型聚矽氧樹脂)、紫外線硬化型。以下，針對加成型聚矽氧系材料及縮合型聚矽氧系材料進行說明。

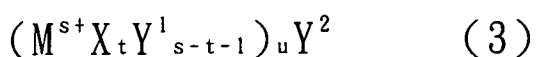
加成型聚矽氧系材料係指聚有機矽氧烷鏈為利用有機加成鍵結進行交聯者。代表例係有如將乙烯基矽烷與氫化矽烷，在Pt觸媒等加成型觸媒存在下進行反應而獲得之在交聯點具有Si-C-C-Si鍵結的化合物等。該等係可使用市售物，例如加成聚合硬化型的具體商品名係信越化學工業公司製「LPS-1400」、「LPS-2410」、「LPS-3400」等。

縮合型聚矽氧系材料係可舉例如利用烷基烷氧基矽烷的水解/縮聚而獲得之在交聯點具有Si-O-Si鍵結的化合物。

具體而言係有：依下述一般式(2)及/或(3)所示化合物、及/或將其寡聚物施行水解/縮聚而獲得的縮聚物。



一般式(2)中，M係指從矽、鋁、鎢、及鈦所構成群組中選擇之至少1種的元素；X係指水解性基； Y^1 係指1價有機基；m係指M的價數，為1以上的整數；n係指X基的數量，為1以上的整數。其中， $m \geq n$ 。另外，相關一般式(2)容後詳述。



一般式(3)中，M係指從矽、鋁、鎢及鈦中選擇之至少1種的元素；X係指水解性基； Y^1 係指1價有機基； Y^2 係指u價有機基；s係指M的價數，1以上的整數；t係1以上、s-1以下的整數；u係指2以上的整數。另外，相關一般式(3)容後詳述。

再者，硬化觸媒最好使用例如金屬螯合化合物等。金屬螯合化合物最好含有Ti、Ta、Zr中任一個以上，尤以含有Zr為佳。

此種縮合型聚矽氧系材料係可使用諸如日本專利特開2006-77234號公報、特開2006-291018號公報、特開2006-316264號公報、特開2006-336010號公報、特開2006-348284號公報、及國際公開2006/090804號公報中所記載的半導體發光裝置用構件。

此種聚矽氧系材料中，特別以具有下述(1)~(3)特徵的聚矽氧系材料為佳。

以下將具有下述(1)~(3)特徵的聚矽氧系材料，稱為「本發明聚矽氧系材料」。

(1)固態 Si-核磁共振(NMR)光譜中，至少具有 1 個下述(i)及/或(ii)的尖峰。

(i)峰頂位置在化學偏移-40ppm 以上、且 0ppm 以下的區域，尖峰半值寬在 0.3ppm 以上、且 3.0ppm 以下的尖峰。

(ii)峰頂位置在化學偏移-80ppm 以上、且未滿-40ppm 的區域，尖峰半值寬在 0.3ppm 以上、且 5.0ppm 以下的尖峰。

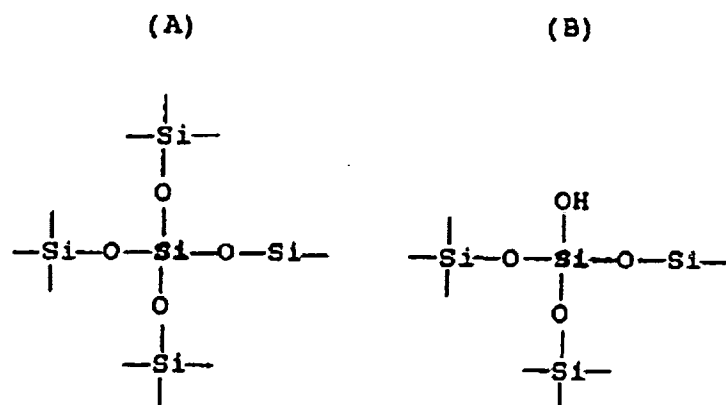
(2)矽含有率達 20 重量%以上。

(3)矽醇含有率在 0.01 重量%以上、且 10 重量%以下。

以下，針對該等(1)~(3)特徵進行說明。

[4-1-1]固態 Si-NMR 光譜

以矽為主成分的化合物係如 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的示性式所示，就構造而言，具有在矽原子 Si 的四面體各頂點上鍵結著氧原子 O，並在該等氧原子 O 上更鍵結著矽原子 Si 而拓展成網狀的構造。另外，以下所示之示意圖(A)與(B)係在忽略上述四面體構造的情況下，表示 Si-O 網狀結構，在 Si-O-Si-O-的重複單位中，部分的氧原子 O 係被其他成員(例如-H、-CH₃等)取代，當著眼於單一矽原子 Si 時，係存在如示意圖(A)所示之具有 4 個-O-Si 的矽原子 Si(Q⁴)、及如示意圖(B)所示之具有 3 個-O-Si 的矽原子 Si(Q³)等。然後，在固態 Si-NMR 測定中，根據上述各矽原子 Si 的尖峰，依序稱為 Q⁴ 尖峰、Q³ 尖峰、...



該等鍵結著 4 個氧原子的矽原子，一般統稱為「Q 位」。本發明中，將源自 Q 位的 $Q^0 \sim Q^4$ 各尖峰，稱為「 Q^n 尖峰組」。未含有機取代基的二氧化矽膜之 Q^n 尖峰組，通常觀測到在化學偏移 $-80 \sim -130\text{ppm}$ 區域中連續的多峰性尖峰。

相對於此，鍵結著 3 個氧原子，且鍵結著 1 個除此以外的其他原子（通常係碳）的矽原子，一般統稱為「T 位」。源自 T 位的尖峰係如同 Q 位的情況，可觀測到 $T^0 \sim T^3$ 的各尖峰。本發明中，將源自 T 位的各尖峰稱為「 T^n 尖峰組」。 T^n 尖峰組一般較 Q^n 尖峰組在更靠高磁場側（通常化學偏移 $-80 \sim -40\text{ppm}$ ）的區域中，觀測到連續的多峰性尖峰。

再者，鍵結著 2 個氧原子，且鍵結著 2 個除此以外之其他原子（通常係碳）的矽原子，一般統稱為「D 位」。源自 D 位的尖峰亦如同源自 Q 位或 T 位的尖峰組，可觀測到 $D^0 \sim D^n$ 各尖峰（稱「 D^n 尖峰組」），在較 Q^n 與 T^n 的尖峰組更靠高磁場側的區域（通常化學偏移 $0 \sim -40\text{ppm}$ 區域）中，可觀測到多峰性尖峰。該等 D^n 、 T^n 、 Q^n 各尖峰組的面積比，分別係等於位於各尖峰組所對應環境下的矽原子莫耳比，因而若將總尖峰面積設定為總矽原子的莫耳量，則 D^n 尖峰組與

T^n 尖峰組的合計面積，通常係對應於直接鍵結碳原子的所有矽之莫耳量。

若觀測本發明聚矽氧系材料的固態 Si-NMR 光譜，則源自直接鍵結於有機基碳原子的矽原子之 D^n 尖峰組與 T^n 尖峰組，與源自未鍵結著有機基碳原子的矽原子之 Q^n 尖峰組，將分別出現於不同的區域中。該等尖峰中，未滿 -80ppm 的尖峰係如前述，屬於 Q^n 尖峰，而 -80ppm 以上的尖峰則屬於 D^n 、 T^n 尖峰。本發明的聚矽氧系材料中， Q^n 尖峰雖非屬必需，但是最好在 D^n 、 T^n 尖峰區域中將至少觀測到 1 個，尤以複數個尖峰為佳。

另外，聚矽氧系材料的化學偏移值係例如使用下述方法施行固態 Si-NMR 測定，並根據結果便可計算出。此外，測定數據的解析（半值寬或矽醇量解析），係例如利用使用高斯函數或勞倫茲函數的波形分離解析等，將各尖峰施行分割並進行擷取的方法實施。

[4-1-1A] 固態 Si-NMR 光譜測定

當針對聚矽氧系材料施行固態 Si-NMR 光譜的情況時，便可依以下的條件施行固態 Si-NMR 光譜測定與波形分離解析。此外，利用所獲得波形數據，便可針對聚矽氧系材料求取各個尖峰的半值寬。

< 裝置條件 >

裝置：Chemagnetics 公司 Infinity CMX-400 核磁共振分光裝置

^{29}Si 共振頻率：79.436MHz

探針：7.5mm ϕ CP/MAS 用探針

測定溫度：室溫

試料旋轉數：4kHz

測定法：單脈衝法

^1H 去耦頻率：50kHz

^{29}Si 偏折角：90°

^{29}Si 90° 脈衝寬：5.0 μs

重複時間：600s

積分次數：128 次

觀測寬度：30kHz

展寬因子：20Hz

< 數據處理例 >

相關聚矽氧系材料係取 512 點的測定數據，並將 8192 點施行零填滿並施行傅立葉轉換。

< 波形分離解析例 >

相關傅立葉轉換後的光譜各尖峰，係將依勞倫茲波形及高斯波形或二者混合所製成的尖峰形狀中心位置、高度、及半值寬當作可變參數，並利用非線性最小平方法施行最佳化計算。

另外，尖峰的鑑別係參考 AICHE Journal, 44(5), p.1141, 1998 年等。

[4-1-2] 矽含有率

本發明聚矽氧系材料的矽含有率係 20 重量%以上(特徵(2))。習知聚矽氧系材料的基本骨架係以碳-碳與碳-氧鍵

為基本骨架的環氧基樹脂等有機樹脂，相對於此，本發明聚矽氧系材料的基本骨架係如同玻璃(矽酸鹽玻璃)等的無機質矽氧烷鍵結。該矽氧烷鍵結從下述表 1 所示化學鍵的比較表中得知，聚矽氧系材料具有下述優異的特徵。

(I)因為鍵能較大，且不易熱分解/光分解，因而耐光性良好。

(II)將稍微電氣性分極。

(III)鏈狀構造的自由度較大，且可形成富可撓性的構造，可繞矽氧烷鏈中心進行自由旋轉。

(IV)氧化度較大，且不會被更進一步的氧化。

(V)富電絕緣性。

[表 1]

化學鍵比較表

鍵結	鍵結距離 (Å)	鍵能 (kcal/mol)	鍵角 (°)
Si-O-Si	1.64	108	130~160
C-O-C	1.43	86	110
C-C-C	1.54	85	109

由該等特徵得知，由矽氧烷鍵結係三維，且依高交聯度進行鍵結的骨架所形成聚矽氧系聚矽氧系材料，將形成接近玻璃或岩石等無機質，富有耐熱性/耐光性的保護皮膜。特別係以甲基為取代基的聚矽氧系材料，因為在紫外區域中並未具有吸收，因而不易發生光分解情形，故耐光

性優異。

本發明聚矽氧系材料的矽含有率係如上述，含有 20 重量%以上，尤以 25 重量%以上為佳，更以 30 重量%以上為佳。另一方面，上限係就從僅由 SiO_2 構成的玻璃矽含有率為 47 重量%之理由，通常設定在 47 重量%以下的範圍內。

另外，聚矽氧系材料的矽含有率係例如使用以下的方法，施行電感耦合高頻電漿分光(inductively coupled plasma spectrometry:以下適當地簡稱「ICP」)分析，並根據結果便可計算出。

[4-1-2A]矽含有率之測定

將聚矽氧系材料的單獨硬化物施行粉碎至粒徑 $100\ \mu\text{m}$ 左右，然後在白金坩堝中，於大氣中，在 450°C 下保持 1 小時，接著在 750°C 下保持 1 小時，在 950°C 下保持 1.5 小時而進行燒成，經將碳成分去除後，於所獲得的少量殘渣中添加 10 倍量以上的碳酸鈉，並施行火焰加熱而熔融，將其冷卻並添加去鹽水，進一步利用鹽酸將 pH 調整為中性程度，且將矽定容於數 ppm 程度，然後施行 ICP 分析。

[4-1-3]矽醇含有率

本發明聚矽氧系材料的矽醇含有率，通常 0.01 重量%以上、且通常 10 重量%以下(最好 8 重量%以下，尤以 5 重量%以下為佳)的範圍內(特徵(3))。

通常，以烷氧基矽烷為原料並利用溶膠凝膠法所獲得的玻璃體，依 150°C 、3 小時左右的溫和硬化條件，將不會

完全聚合成為氧化物，而會殘存一定量的矽醇。僅由四烷氧基矽烷所獲得的玻璃體雖屬高硬度/高耐光性，但是因為交聯度較高，因而分子鏈的自由度較小，將不會進行完全的縮合，因而殘存矽醇量較多。此外，將水解/縮合液施行乾燥硬化之際，因為交聯點較多，因而增黏較快速，會同時進行乾燥與硬化，因而成為具有較大應變的塊材體。此種構件在長期使用時，因殘存矽醇的縮合而發生新的內部應力，導致容易發生龜裂或剝離等不良情況。況且，雖構件的斷裂面會有更多的矽醇，透濕性較少，但是表面吸濕性較高，容易導致水分滲入。

另一方面，因為本發明聚矽氧系材料的矽醇含有率較低，因此隨時間變化較少，具有長期性能安定性優異、吸濕/透濕性均較低的優異性能。但，因為完全未含矽醇的構件，密接性較差，因而矽醇含有率最好存在於如上述的最佳範圍內。

另外，聚矽氧系材料的矽醇含有率係例如使用在[4-1-1A]項的「固態 Si-NMR 光譜測定」中所說明方法，施行固態 Si-NMR 光譜測定，從源自矽醇的尖峰面積對總尖峰面積的比率，求取總矽原子中之矽醇的矽原子比率(%)，並藉由與另外施行分析的矽含有率進行比較，便可計算出。

[4-1-4]本發明聚矽氧系材料的特性

本發明聚矽氧系材料係藉由具備有上述(1)~(3)特徵，可獲得厚膜部分亦不會出現龜裂情形，可緻密地硬化，且

與箱體間之密接性佳，晶片的密封特性優異，經硬化後對光/熱耐久性均優異的硬化物。理由雖尚未明確，但是可推測如下述。

獲得由無機玻璃構成聚矽氧系材料的方法，係有如：將低融點玻璃熔融並密封的熔融法；依較低溫將烷氧基矽烷等進行水解/縮聚的溶液施行塗佈，並乾燥硬化的溶膠凝膠法。其中，由熔融法所獲得的構件主要將僅觀測到 Q^n 尖峰，因為熔融至少需要 350°C 以上的高溫，因而非屬實用的方法。

另一方面，就溶膠凝膠法而言，從四官能基矽烷化合物所獲得的水解/縮聚生成物，雖成為完全無機的玻璃，耐熱/耐候性均極優異，但是因為硬化反應係利用矽醇的縮合(脫水/脫醇)反應而進行交聯，因此會因產生脫水而減少該部分的重量，且伴隨發生體積收縮現象。所以，若利用僅具有 Q^n 尖峰的四官能基矽烷構成原料，硬化收縮程度變得過大，被膜容易發生龜裂現象，造成無法厚膜化。此種系統，雖有嘗試添加骨材的無機粒子、或利用重疊塗佈而增加膜厚，但是一般 $10\ \mu\text{m}$ 左右便成為極限膜厚。當聚矽氧系材料係使用溶膠凝膠玻璃的情況，因為必需在複雜形狀的配線部分上施行塑模，因而有必需確保 $500\sim1000\ \mu\text{m}$ 膜厚的問題。此外，如上述，為能充分減少殘留矽醇，而獲得完全無機的玻璃，需要依 400°C 以上的高溫施行加熱，因而不符實際。

相對於此，本發明聚矽氧系材料係調整交聯密度，且膜

具有可撓性，因而藉由導入具有 T^n 尖峰的三官能基矽烷及/或具有 D^n 尖峰的二官能基矽烷，同時施行水解/縮聚，便可在不致對功能造成障礙的範圍內，適當地減少因去水縮合所造成的體積減少量及交聯密度，且藉由對水解/縮合步驟及乾燥步驟的控制，便可獲得膜厚達 $1000\ \mu\text{m}$ 的透明玻璃膜狀或透明彈性體狀構件。所以，本發明聚矽氧系材料必需存在有 -80ppm 以上觀測到的 T^n 尖峰及/或 D^n 尖峰。

依此以二官能基或三官能基原料為主成分並厚膜化的方法，已知有如眼鏡片(spectacle lens)等硬塗膜技術，但是膜厚在數 μm 以下。因為該等硬塗膜的膜厚較薄，因而溶劑的揮發較容易且可均勻硬化，而與基材間之密接性及線膨脹係數的不同會成為龜裂的主要原因。相對於此，因為本發明聚矽氧系材料的膜厚將與塗料相同大小，因而膜本身具有某程度的強度，多少可吸收線膨脹係數差異，但是會因溶劑乾燥而發生體積減少，因而當薄膜的情況，產生不同的內部應力便成為新問題。即，當在開口面積較狹窄的深型容器中施行塑模時，若在膜深部的乾燥尚不足的狀態下便施行加熱硬化，則在交聯後會發生溶劑揮發而造成體積減少情形，因而發生較大的龜裂與發泡情形。此種膜具有較大的內部應力，若測量該膜的固態 Si-NMR，所檢測出的 D^n 、 T^n 、 Q^n 尖峰組相較於內部應力小的情況，係更分佈於矽氧烷鍵角處，且各個會成為更寬的尖峰。此事實意味著相對於 Si 之下，2 個 $-\text{OSi}$ 所示鍵角出現較大的應變。換言之，即使由相同原料構成的膜，該等尖峰的

半值寬越狹窄，則越不易發生龜裂現象，可成為高品質的膜。

另外，配合應變而增加半值寬的現象，係 Si 原子的分子運動約束程度越大，將越靈敏觀測到，且出現容易度為 $D^n < T^n < Q^n$ 。

本發明聚矽氧系材料的特徵在於：在 -80ppm 以上的區域所觀測到的尖峰半值寬小於截至目前為止利用溶膠凝膠法所獲得已知聚矽氧系材料的半值寬範圍（較狹窄）。

若依每個化學偏移進行整理，則本發明聚矽氧系材料在峰頂位置為 -80ppm 以上、且未滿 -40ppm 所觀測到的 T^n 尖峰組半值寬，通常 5.0ppm 以下，最好 4.0ppm 以下，且通常 0.3ppm 以上，最好 0.4ppm 以上的範圍內。

同樣的，在峰頂位置為 -40ppm 以上、且 0ppm 以下所觀測到的 D^n 尖峰組半值寬，因為分子運動的約束較小，因而全盤小於 T^n 尖峰組的情況，通常 3.0ppm 以下，最好 2.0ppm 以下，且通常 0.3ppm 以上的範圍內。

上述化學偏移區域中所觀測到的尖峰半值寬，若大於上述範圍，則分子運動的約束會增加而形成應變較大的狀態，恐將成為容易發生龜裂情形，且耐熱/耐候耐久性均差的構件。例如當使用較多四官能基矽烷的情況，或在乾燥步驟中施行急速乾燥而囤積較大內部應力的狀態等情況下，半值寬範圍將大於上述範圍。

再者，當尖峰半值寬小於上述範圍的情況，處於該環境中的 Si 原子將無關於矽氧烷交聯，導致三官能基矽烷依

未交聯狀態殘留的例子等情況下，恐將有因由矽氧烷鍵結主體所形成的物質，而成為耐熱/耐候耐久性差劣的構件。

再者，如上述，本發明聚矽氧系材料的固態 Si-核磁共振光譜，在 D^n 、 T^n 尖峰區域中至少觀測到 1 個，最好為複數個尖峰。所以，本發明聚矽氧系材料的固態 Si-核磁共振光譜，最好選擇自具有上述範圍半值寬之 D^n 尖峰組與 T^n 尖峰組所構成群組中的尖峰，至少具有 1 個，尤以 2 個以上為佳。

另外，本發明聚矽氧系材料的組成僅限定於系統內的交聯，主要係由以二氧化矽為開始的無機成分所形成之情況。換言之，大量有機成分中含有少量 Si 成分的聚矽氧系材料，即便在 -80ppm 以上出現上述半值寬範圍的尖峰，但仍無法獲得良好的耐熱/耐光性及塗佈性能。

再者，因為本發明聚矽氧系材料含有適當量的矽醇，因而矽醇將氫鍵結於裝置表面上所存在的極性部分，而顯現出密接性。極性部分係有如羥基、或金屬矽烷 (metalloxane) 鍵的氧等。

再者，本發明聚矽氧系材料係藉由在適當的觸媒存在下施行加熱，與裝置表面的羥基之間利用去水縮合而形成共價鍵，便可突顯更牢固的密接性。

另一方面，若矽醇過多，系統內會增黏而難以施行塗佈，或因活性提高在利用加熱而將輕沸物揮發之前便固化，導致出現發泡、內部應力增加的情況，將有誘發龜裂等狀況。

[4-1-5] 硬度測定值

本發明聚矽氧系材料最好屬於呈現彈性體狀的構件。具體而言係具有以下的特徵(4)。

(4) 依照橡膠硬度計 A 型所測得硬度測定值(蕭氏 A 型)，通常 5 以上，最好 7 以上，尤以 10 以上為佳，且，通常 90 以下，最好 80 以下，尤以 70 以下為佳。

藉由具有上述範圍的硬度測定值，本發明聚矽氧系材料便可獲得不易發生龜裂，且耐迴焊性與耐溫度循環性均優異的優點。

另外，上述硬度測定值(蕭氏 A 型)係可根據 JIS K6253 所記載的方法進行測定。具體而言，係可使用古里精機製作所製的 A 型橡膠硬度計施行測定。

如上述，本發明聚矽氧系材料最好具有既定的硬度測定值(蕭氏 A 型)。即，本發明聚矽氧系材料最好呈現經調整過交聯密度的彈性體狀。發光裝置或照明裝置將複數使用熱膨脹係數不同的構件，但是藉由如上述呈現彈性體狀，本發明聚矽氧系材料便可緩和因上述各構件的伸縮所產生的應力。即，本發明聚矽氧系材料的內部應力較少。所以，使用中不易發生剝離、龜裂等情形。

[4-1-6] 尖峰面積比

本發明聚矽氧系材料最好滿足下述特徵(4')。

(4') 固態 Si-核磁共振光譜中，(化學偏移 -40ppm 以上、0ppm 以下的尖峰總面積)/(化學偏移未滿 -40ppm 的尖峰總面積)比(以下適當地在本發明聚矽氧系材料說明

中，簡稱「尖峰面積比」)，通常 3 以上，最好 5 以上，尤以 10 以上為佳，且，通常 200 以下，最好 100 以下，尤以 50 以下為佳。

該尖峰面積比在上述範圍內，便表示本發明聚矽氧系材料具有的二官能基矽烷(D 位)，係較多於三官能基矽烷(T 位)或四官能基矽烷(Q 位)等二官能基以上的矽烷。依此藉由具有較多的二官能基矽烷，本發明聚矽氧系材料便可滿足上述特徵(4)(呈現彈性體狀)，可緩和應力。

但，本發明聚矽氧系材料有即便未滿足特徵(4')但仍呈現彈性體狀的情況。例如當將除矽以外的金屬烷氧化合物等偶合劑使用為交聯劑而製造本發明聚矽氧系材料等時，便屬於此種情況。使本發明聚矽氧系材料滿足特徵(4)的手法係可任意，並不僅侷限於特徵(4')。

[4-1-7]UV 穿透率

本發明聚矽氧系材料在膜厚 0.5mm，並在通常 300nm 以上(最好 350nm 以上)，且通常 900nm 以下(最好 500nm 以下)範圍內的波長光穿透率，通常 80%以上，最好 85%以上，尤以 90%以上為佳。

另外，聚矽氧系材料的光穿透率係可例如依照以下的手法，使用成形為膜厚 0.5mm 的平滑表面單獨硬化物膜樣品，利用紫外分光光度計施行測定。

(光穿透率之測定)

使用由聚矽氧系材料構成，厚度約 0.5mm，且無刮傷或因凹凸而造成散射情形的表面平滑單獨硬化物膜，並使用

紫外分光光度計(島津製作所製 UV-3100)，在波長 380nm~700nm 下施行光穿透率的測定。

[4-1-8]聚矽氧系材料之製造方法

製造本發明聚矽氧系材料的方法並無特別的限制，例如將前述一般式(2)或一般式(3)所示化合物及/或該等寡聚物施行水解/縮聚，再使縮聚物(水解/縮聚物)乾燥便可獲得。但是，當本發明聚矽氧系材料為能獲得高耐久性的彈性體狀聚矽氧系材料時，最好以矽氧烷鍵結為主體，且降低交聯密度。所以，最好將一般式(2)所示化合物或寡聚物當作原料主體，且以二官能基單位為主體所組成化合物，當作原料主體。此外，當依此將二官能基單位當作原料主體時，系統將呈安定，且不易出現凝膠化。所以，此情況下，當水解/縮聚物含有溶劑的情況，最好在施行乾燥之前，便事先將溶劑餾除。

以下，針對該製造方法進行詳細說明。

<原料>

原料係使用前述一般式(2)所示化合物(以下適當地在本發明聚矽氧系材料的說明中，稱「化合物(2)」)及/或其寡聚物。

一般式(2)中，M 係從矽、鋁、鎢及鈦所構成群組中至少選擇 1 種元素。其中，最好為矽。

一般式(2)中，m 係指 M 的價數，1 以上、且 4 以下的整數。此外，「m+」係指正的價數。

n 係指 X 基的數量，1 以上、且 4 以下的整數。其中，m

$\geq n$ 。

一般式(2)中，X 係利用溶液中的水、或空氣中的水分等進行水解，而生成富有反應性羥基的水解性基，可任意使用習知周知物。例如：C1~C5 的低級烷氧基、乙醯氧基、丁酮肟基、氯基等。另外，此處 Ci(i 係自然數)的記載係指碳數為 i 個。此外，該等水解性基係可單獨使用 1 種，亦可依任意組合與比率併用 2 種以上。

其中，因為經反應後游離的成分將呈中性，因而 X 最好為 C1~C5 的低級烷氧基。特別係富反應性且游離的溶劑係屬於輕沸，因而 X 最好為甲氧基或乙氧基。

再者，一般式(2)中，當 X 係乙醯氧基或氯基的情況，因為經水解反應後，醋酸或鹽酸將游離，因而當使用需要絕緣性的聚矽氧系材料時，最好追加施行將酸成分去除的步驟。

一般式(2)中， Y^1 係可任意選擇使用周知所有矽烷偶合劑的 1 價有機基。其中，本發明聚矽氧系材料之製造方法中，一般式(2)中的 Y^1 特別有效有機基，係選擇自以下 Y^0 所示組群(有效有機基組)。此外，為提升與構成發光裝置或照明裝置的其他材料間之親和性與密接性、以及聚矽氧系材料的折射率調整等，亦可適當地選擇其他的有機基。
(有效有機基組 Y^0)

Y^0 : 從脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、脂肪芳香族化合物所衍生出的 1 價以上有機基。

再者，屬於 Y^0 組的有機基碳數，通常在 1 以上，且通常

1000 以下，最好 500 以下，尤以 100 以下為佳，更以 50 以下為佳。

再者，具有屬於 Y^0 組有機基的氫原子中至少其中一部分，亦可依下述所例示的原子及/或有機官能基等取代基進行取代。此時，具有屬於 Y^0 組有機基的氫原子中之複數亦可利用下述取代基進行取代，此情況下，亦可利用從下述所示取代基中選擇 1 種或 2 種以上的組合進行取代。

能與屬於 Y^0 組有機基的氫原子進行取代的取代基例，係可舉例如： F 、 Cl 、 Br 、 I 等鹵原子；乙烯基、甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基、苯乙烯基、硫醇基、環氧基、環氧基環己基、環氧丙氧基、胺基、氰基、硝基、磺酸基、羧基、羥基、醯基、烷氧基、亞胺基、苯基等有機官能基等。

另外，上述所有的情況，能與屬於 Y^0 組有機基的氫原子進行取代的取代基中，相關有機官能基，該有機官能基所有的氫原子中至少其中一部分，亦可利用 F 、 Cl 、 Br 、 I 等鹵原子等等進行取代。

但是，雖例示能與屬於 Y^0 組有機基的氫原子進行取代的取代基，但其中有機官能基僅為較容易導入的一例而已，配合使用目的，亦可導入具有其他各種物理化學功能性的有機官能基。

再者，屬於 Y^0 組的有機基中，亦可具有連接基的 O 、 N 、或 S 等各種原子或原子團。

一般式(2)中， Y^1 係就從上述屬於有效有機基 Y^0 組的有機基等之中，配合目的將可選擇各種基，但就從耐紫外線

性、耐熱性優異的觀點，最好以甲基為主體。

若舉上述化合物(2)的具體例，M 為矽的化合物係可舉例如：二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、 γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -(3,4-環氧基環己基)乙基三乙氧基矽烷、 γ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、苯基三乙醯氧基矽烷、 γ -硫醇基丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 β -氰基乙基三乙氧基矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、四丙氧基矽烷、四丁氧基矽烷、二甲基二氯矽烷、二苯基二氯矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三甲基氯矽烷、甲基三氯矽烷、 γ -氰基丙基三乙氧基矽烷、4-氰基丁基三乙氧基矽烷、對胺基苯基三甲氧基矽烷、N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、胺基乙基胺基甲基苯乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、4-胺基丁基三乙氧基矽烷、N-(6-胺基己基)胺基丙基三甲氧基矽烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷、

3-氯丙基三氯矽烷、(對氯甲基)苯基三甲氧基矽烷、4-氯苯基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、苯乙烯基乙基三甲氧基矽烷、3-硫醇基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、乙烯基三(2-甲氧基乙氧基)矽烷、三氯丙基三甲氧基矽烷等。

再者，化合物(2)中，M為鋁的化合物係可舉例如：三異丙醇鋁鹽、三正丁醇鋁鹽、三第三丁醇鋁鹽、三乙醇鋁鹽等。

再者，化合物(2)中，M為鋇的化合物係可舉例如：四甲醇鋇鹽、四乙醇鋇鹽、四正丙醇鋇鹽、四異丙醇鋇鹽、四正丁醇鋇鹽、四異丁醇鋇鹽、四第三丁醇鋇鹽、二甲基丙烯酸酯二丁醇鋇鹽等。

再者，化合物(2)中，M為鈦的化合物係可舉例如：四異丙醇鈦鹽、四正丁醇鈦鹽、四異丁醇鈦鹽、甲基丙烯酸酯三異丙醇鈦鹽、四甲氧基丙醇鈦鹽、四正丙醇鈦鹽、四乙醇鈦鹽等。

但是，該等具體例示的化合物，僅為取得容易的市售偶合劑其中一部分而已，更詳細可例如在科學技術總合研究所出版的「偶合劑最佳利用技術」中，第9章的偶合劑及關聯產品總覽表中所例示。此外，當然在本發明聚矽氧系材料的製造方法中可使用之偶合劑，並不僅侷限於該等的例示。

再者，前述一般式(3)所示化合物(以下適當地在本發明

聚矽氧系材料說明中稱「化合物(3)」及/或其寡聚物，與上述化合物(2)及/或其寡聚物均同樣地可使用。

一般式(3)中，M、X及 Y^1 分別係指獨立且如同一般式(2)中所示。特別係 Y^1 將如同一般式(2)的情況，可從上述屬於有效有機基 Y^0 組的有機基等之中，配合目的選擇各種基，但就從耐紫外線性、耐熱性均優異的觀點，最好以甲基為主體。

再者，一般式(3)中，s係指M的價數，2以上、且4以下的整數。此外，「s+」係指正的整數。

再者，一般式(3)中， Y^2 係指u價有機基。其中，u係指2以上的整數。所以，一般式(3)中， Y^2 係可從周知所有矽烷偶合劑有機基中，任意選擇使用2價以上者。此外，一般式(3)中，t係指1以上、且s-1以下的整數。但， $t \leq s$ 。

上述化合物(3)的例子係可舉例如：各種有機聚合物或寡聚物的側鏈複數鍵結著水解性矽烷基者、或在分子的複數末端鍵結著水解性矽烷基者等。

上述化合物(3)的具體例及其產品名，係可例如下：

- 雙(三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚

(信越化學製、KBE-846)

- 2-二乙氧基甲基乙基矽烷基二甲基-2-呋喃基矽烷

(信越化學製、LS-7740)

- N,N'-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺

(CHISSO製、SILA-ACE XS1003)

- N-環氧丙基-N,N-雙[3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8227)
- N-環氧丙基-N,N-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8228)
- N,N-雙[(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8206)
- N,N-雙[3-(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8212)
- N,N-雙[(甲基二甲氧基矽烷基)丙基]甲基丙烯醯胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8213)
- N,N-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8208)
- N,N-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]乙二胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8214)
- N,N-雙[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]甲基丙烯醯胺
(TOSHIBA SILICONE 製、TSL8215)
- N,N',N''-三[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]異氰脲酸酯
(HYDRUS CHEMICAL 製、12267-1)
- 1,4-雙羥二甲基矽烷基苯
(信越化學製、LS-7325)

原料係可使用化合物(2)、化合物(3)及/或該等的寡聚物。即，本發明聚矽氧系材料的製造方法，原料係可使用化合物(2)、化合物(2)的寡聚物、化合物(3)、化合物(3)的寡聚物、及化合物(2)與化合物(3)的寡聚物中任一。另

外，當原料係使用化合物(2)的寡聚物、或化合物(3)的寡聚物時，該寡聚物的分子量係在能獲得本發明聚矽氧系材料的前提下，將可為任意，通常在 400 以上。

其中，若將化合物(3)及/或其寡聚物使用為主原料，則系統內的主鏈構造將成為有機鍵結主體，恐有導致耐久性變差的顧慮。所以，化合物(3)主要係為賦予密接性、折射率調整、反應性控制、賦予無機粒子分散性等功能性賦予，最好使用最小極限的使用量。當同時使用化合物(2)及/其寡聚物(源自化合物(2)的成分)、與化合物(3)及/或其寡聚物(源自化合物(3)的成分)時，在原料總重量中，源自化合物(3)的成分使用量比例，通常在 30 重量%以下，最好 20 重量%以下，尤以 10 重量%以下為佳。

再者，本發明聚矽氧系材料之製造方法中，當原料係使用化合物(2)或化合物(3)的寡聚物時，將可預先準備寡聚物，亦可在製造步驟中才調製寡聚物。即，可將如化合物(2)或化合物(3)之類的單體使用為原料，將其在製造步驟中暫時形成寡聚物，再從該寡聚物開始進行後續的反應。

再者，原料係可僅使用該等化合物(2)、化合物(3)、及其寡聚物中之 1 種，亦可依任意組合及組成將二種類以上進行混合。此外，亦可使用預先經水解(即，一般式(2)、(3)中，-X 為 OH 基)化合物(2)、化合物(3)及其寡聚物。

但，本發明聚矽氧系材料之製造方法中，原料必需使用 M 為含有矽，且至少具有 1 個有機基 Y^1 或有機基 Y^2 的化合物(2)、化合物(3)及其寡聚物(包括經水解者在內)中至少

1 種以上。此外，因為系統內的交聯最好主要係由以矽氧烷鍵結所代表的無機成分形成，因而當同時使用化合物(2)與化合物(3)時，最好以化合物(2)為主體。

再者，為能獲得以矽氧烷鍵結為主體的聚矽氧系材料，最好將化合物(2)及/或其寡聚物使用為原料主體。此外，該等化合物(2)的寡聚物及/或化合物(3)的寡聚物，最好由以二官能基為主體的組成構成。特別係該化合物(2)的寡聚物及/或化合物(3)的寡聚物之二官能基單位，最好使用為二官能基寡聚物。

再者，化合物(2)的寡聚物及/或化合物(3)的寡聚物中，當將二官能基者(以下適當地在本發明聚矽氧系材料的說明中，稱「二官能基成分寡聚物」)使用為主體時，該等二官能基成分寡聚物的使用量，係相對於原料總重量(即，化合物(2)、化合物(3)、及其寡聚物的重量和)，通常 50 重量%以上，最好 60 重量%以上，尤以 70 重量%以上為佳。另外，上述比例的上限通常係 97 重量%以下。之所以將二官能基成分寡聚物使用為原料主體，理由係根據本發明聚矽氧系材料的製造方法，將成為本發明聚矽氧系材料容易製造的要因之一。

以下，針對將二官能基成分寡聚物使用為原料主體的優點，進行詳細說明。

例如習知利用溶膠凝膠法所製得的聚矽氧系材料，將其原料施行水解及縮聚的水解/縮聚物(包括塗佈液(水解液)中所含有者等在內)，將具有較高的反應活性。所以，若

未將該水解/縮聚物利用醇等溶劑施行稀釋，則系統內的聚合便將進行而馬上硬化，因而將頗難進行成形與處置。例如習知未利用溶劑施行稀釋時，即便溫度才 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 左右，卻仍將硬化。所以，為確保經水解後所獲得水解/縮聚物的處置性，在水解/縮聚物中將必需共存著溶劑。

再者，若在水解/縮聚物中共存著溶劑狀態下，施行水解/縮聚物的乾燥/硬化，在硬化時便將除因去水縮合所造成的收縮之外，尚將因脫溶劑而產生收縮(脫溶劑收縮)現象。因而，習知半導體發光裝置的硬化物內部應力將容易變大，導致容易因該內部應力而出現龜裂、剝離等情況。

再者，為緩和上述內部應力，在為將聚矽氧系材料柔軟化之目的下，若原料大量使用二官能基成分單體時，縮聚體中的低沸環狀體恐將變多。因為低沸環狀體在硬化時將揮發，因而若低沸環狀體變多，則重量良率便將降低。此外，低沸環狀體亦將從硬化物中揮發，而成為應力發生的原因。另外，含較多低沸環狀體的聚矽氧系材料，將耐熱性降低的情形。由該等理由觀之，習知係頗難依性能良好的彈性體狀硬化體形式獲得聚矽氧系材料。

相對於此，本發明聚矽氧系材料的製造方法中，原料係將在其他系統(即，未參與水解/縮聚步驟的系統)內，將二官能基成分預先施行寡聚物化，經將未具有反應性末端的低沸不純物餾除之後才使用為原料。所以，即便大量使用二官能基成分(即，上述二官能基成分寡聚物)，該等低沸不純物仍不會揮發，將可實現硬化物重量良率的提升，

且能獲得性能佳的彈性體狀硬化物。

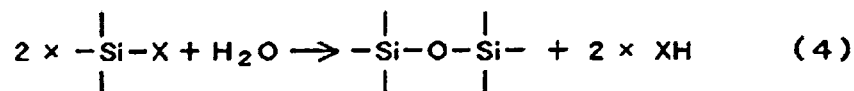
再者，藉由以二官能基成分寡聚物為主原料，便可抑制水解/縮聚物的反應活性。此現象推測係水解/縮聚物的立體障害及電子效果、以及使用二官能基成分寡聚物所產生的矽醇末端量減少所造成的。藉由抑制反應活性，即便未共存著溶劑，水解/縮聚物仍不會硬化，所以，可將水解/縮聚物形成單組分且無溶劑系統。

再者，藉由降低水解/縮聚物的反應活性，便可較習知更加提高硬化開始溫度。所以，當在水解/縮聚物中共存著水解/縮聚物之硬化開始溫度以下的溶劑時，在水解/縮聚物乾燥時，在水解/縮聚物開始硬化之前，溶劑便將揮發。藉此，即便使用溶劑的情況，仍可抑制因脫溶劑收縮所造成的內部應力發生情況。

< 水解/縮聚步驟 >

本發明聚矽氧系材料之製造方法中，首先，使上述化合物(2)、化合物(3)、及/或該等寡聚物進行水解/縮聚反應(水解/縮聚步驟)。該水解/縮聚反應係可依照周知方法實施。另外，以下適當地在本發明聚矽氧系材料的說明中，於未區分指出化合物(2)、化合物(3)及其寡聚物的情況下稱「原料化合物」。

在原料化合物進行水解/縮聚反應時所使用的水理論量，係根據下述式(4)所示反應式，將為系統內的水解性基總量之 $1/2$ 莫耳比。



另外，上述式(4)係以一般式(2)、(3)中，M 為矽的情況為例表示。

本發明聚矽氧系材料之製造方法的說明中，將該項水解時所需要的水理論量(即，相當於水解性基總量 1/2 莫耳比的水量)設為基準(水解率 100%)，並依水解時所使用水量相對於該基準量的百分率(即「水解率」)表示。

本發明聚矽氧系材料之製造方法中，為執行水解/縮聚反應所使用的水量，當依上述水解率表示時，通常最好 80%以上，尤以 100%以上的範圍為佳。當水解率少於該範圍時，因為水解/聚合將嫌不足，因而在硬化時恐有發生原料揮發、或硬化物強度不足的顧慮。反之，當水解率超過 200%時，在硬化途中，將於系統內經常殘留著游離的水，導致晶片或螢光體因水分而劣化，或杯部將吸水而成為硬化時出現發泡、龜裂、剝離的原因。但，進行水解反應時的重點在於：將利用 100%附近以上(例如 80%以上)的水進行水解/縮聚，若在塗佈前便追加將游離的水去除之步驟，便可適用超過 200%的水解率。此情況下，若使用過大量的水，則應去除的水量、與當作相溶劑使用的溶劑量將增加，便將有導致濃縮步驟趨於繁雜，或因縮聚過度進行而降低構件塗佈性能的情況發生，因此，水解率的上限通常設定在 500%以下，最好 300%以下，尤以 200%以下的範圍為佳。

當將原料化合物進行水解/縮聚合之際，亦可共存著已知的觸媒等，將可促進水解/縮聚合。此情況下，所使用的觸媒係可使用諸如：醋酸、丙酸、丁酸等有機酸；硝酸、鹽酸、磷酸、硫酸等無機酸；及有機金屬化合物觸媒。其中，當使用成直接接觸到半導體發光元件、杯等發光裝置構成零件、或照明裝置構成零件之部分的構件時，最好使用對絕緣特性影響較少的有機金屬化合物觸媒。

上述原料化合物的水解/縮聚物(縮聚物)最好係液狀。但是，即便固態狀水解/縮聚物，若藉由使用溶劑而形成液狀的話仍可使用。

當水解/縮聚反應時，系統內會分液而呈不均勻時，亦可使用溶劑。溶劑係可任意使用諸如：碳數 1~3 的低級醇類、二甲基甲醯胺、二甲亞砷、丙酮、四氫呋喃、甲基賽路蘇、乙基賽路蘇、甲乙酮、及其他能與水均勻混合的溶劑，其中，就不會對水解/縮聚造成不良影響的理由，將最好使用未顯示強酸性或鹼性的溶劑。溶劑係可單獨使用 1 種，亦可合併使用複數種。溶劑使用量係可自由選擇，當塗佈於半導體發光元件等之時，因為大多均必需將溶劑去除，因而最好設定為必要最低極限的量。此外，為能容易地進行溶劑去除，最好選擇沸點 100°C 以下，尤以 80°C 以下的溶劑。另外，即便未從外部添加溶劑，仍將因水解反應而生成醇等溶劑，因而即便在反應當初係屬於不均勻，但是亦有在反應中轉成均勻的情形。

上述原料化合物的水解/縮聚反應係當依常壓實施時，

通常將在室溫以上，最好 40°C 以上，且通常在 140°C 以下，最好 130°C 以下的範圍內實施。藉由在加壓下維持液相，便可依更高溫施行水解/縮聚反應，但最好不要超過 150°C。

水解/縮聚反應時間係隨反應溫度而異，通常在 0.1 小時以上(最好 1 小時以上，尤以 3 小時以上為佳)，且通常 100 小時以下(最好 20 小時以下，尤以 15 小時以下為佳)的範圍內實施。

在以上的水解/縮聚條件中，若縮短時間、或溫度過低，則將因為水解/聚合不足，因而在硬化時恐將發生原料揮發、或硬化物強度不足的情形。此外，若時間拉長、或溫度過高，則將發生聚合物分子量變高、系統內的矽醇量減少、塗佈時發生密接性不良或過早硬化導致硬化物構造不均勻、以及容易發生龜裂等情形。就從以上的傾向觀之，最好配合所需的物性值再適當地選擇條件。

經上述水解/縮聚反應結束後，所獲得的水解/縮聚物在截至使用時之前均保管於室溫以下，但因為在該期間中仍將緩慢地進行縮聚，因而特別係當使用為厚膜狀構件時，最好從上述利用加溫而進行的水解/縮聚反應結束之時點起，通常在 60 日以內(最好 30 日以內，尤以 15 日以內)便供室溫保管使用。視需要，藉由在未結凍的範圍內施行低溫保管，便可延長該期間。

<溶劑餾除>

當在上述水解/縮聚步驟中有使用溶劑時，通常最好在

乾燥前便從水解/縮聚物中將溶劑餾除(溶劑餾除步驟)。藉此，便可獲得未含溶劑的液狀水解/縮聚物。如上述，因為習知技術中若將溶劑餾除，便會導致水解/縮聚物硬化，因而造成水解/縮聚物的處置趨於困難。但是，本發明聚矽氧系材料之製造方法，因為若使用二官能基成分寡聚物，可抑制水解/縮聚物的反應性，因而即便在乾燥前便將溶劑餾除，水解/縮聚物仍不會硬化，仍可施行溶劑的餾除。藉由將溶劑在乾燥前便預先施行餾除，便可防止因脫溶劑收縮而造成龜裂、剝離等情況發生。

另外，通常在施行溶劑餾除之際，亦施行水解時所用水的餾除。此外，在所餾除的溶劑中，含有利用上述一般式(2)、(3)所示原料化合物的水解/縮聚反應而生成的XH等所示溶劑。

將溶劑餾除的方法，在不明顯損及本發明效果的前提下，可為任意方法。但是，避免依水解/縮聚物硬化開始溫度以上的溫度，施行溶劑的餾除。

若舉施行溶劑餾除之際的溫度條件具體範圍，通常 60℃ 以上，最好 80℃ 以上，尤以 100℃ 以上為佳，且通常 150℃ 以下，最好 130℃ 以下，尤以 120℃ 以下為佳。若低於該範圍的下限，則有溶劑餾除不足的顧慮，反之，若超過上限，便有水解/縮聚物凝膠化的顧慮。

再者，施行溶劑餾除時的壓力條件，通常係常壓。此外，視需要，將依溶劑餾除時的反應液沸點尚未達硬化開始溫度(通常 120℃ 以上)的方式施行減壓。此外，壓力的下限

係不會將水解/縮聚物主成分餾出的程度。

但是，施行溶劑的餾除，並非屬必要的操作。特別係當使用沸點為水解/縮聚物硬化溫度以下的溶劑時，於水解/縮聚物進行乾燥時，因為在水解/縮聚物開始進行硬化前，便將使溶劑揮發，因而即便未特別地施行溶劑餾除步驟，仍可防止因脫溶劑收縮而造成龜裂等情況。但是，藉由溶劑的揮發，亦將可能使水解/縮聚物的體積產生變化，因而就從精密控制聚矽氧系材料尺寸與形狀的觀點，最好施行溶劑餾除。

< 乾燥 >

藉由將上述利用水解/縮聚反應而獲得的水解/縮聚物施行乾燥(乾燥步驟。或硬化步驟)，便可獲得本發明聚矽氧系材料。該水解/縮聚物係如上述，通常為液狀，藉由在將其裝入目標形狀模具的狀態下施行乾燥，便可形成具有目標形狀的本發明聚矽氧系材料。此外，藉由在將該水解/縮聚物塗佈於目標部位的狀態下施行乾燥，便可直接在目標部位處形成本發明聚矽氧系材料。另外，在本發明聚矽氧系材料之製造方法說明中，將該液狀水解/縮聚物適當地「水解/縮聚液」或「聚矽氧系材料形成液」。此外，在乾燥步驟中未必要將溶劑氣化，在此將涵蓋具有流動性的水解/縮聚物喪失流動性而硬化的現象，均稱為「乾燥步驟」。所以，當未伴隨溶劑氣化的情況時，亦可將上述「乾燥」解讀認知為「硬化」。

在乾燥步驟中，藉由將水解/縮聚物更進一步施行聚

合，便形成金屬呔烷鍵結，經將聚合物施行乾燥/硬化，便可獲得本發明聚矽氧系材料。

當施行乾燥之際，便將水解/縮聚物加熱至既定硬化溫度而硬化。具體的溫度範圍係在可使水解/縮聚物乾燥的前提下，可為任意，但是因為金屬呔烷鍵結通常在 100℃ 以上則可效率佳地形成，因而最好依 120℃ 以上(尤以 150℃ 以上為佳)實施。但，通常係依發光裝置或照明裝置的構成零件耐熱溫度以下之溫度(最好 200℃ 以下)實施乾燥。

再者，為使水解/縮聚物乾燥，雖在硬化溫度下保持的小時(硬化小時)將依觸媒濃度與構件厚度等因素而無法一概而論，通常依 0.1 小時以上(最好 0.5 小時以上，尤以 1 小時以上為佳)，且通常 10 小時以下(最好 5 小時以下，尤以 3 小時以下為佳)的範圍內實施。

另外，乾燥步驟的升溫條件並無特別的限制。即，在乾燥步驟的期間，可保持一定的溫度，亦可連續式或間歇式地使溫度變化。此外，亦可更進一步將乾燥步驟分為複數次實施。此外，乾燥步驟中，亦可使溫度階段式地變化。藉由使溫度階段式地變化，便可獲得防止因殘留溶劑或溶存水蒸氣而造成發泡情況的優點。

但是，當上述水解/縮聚反應係在溶劑存在下實施時，於未施行溶劑餾除步驟的情況，或即使施行溶劑餾除步驟，但在水解/縮聚物中仍殘留著溶劑的情況時，最好將該乾燥步驟分開為第 1 乾燥步驟(其係利用溶劑沸點以下

的溫度，實質地將溶劑去除)、與第 2 乾燥步驟(其係利用該溶劑沸點以上的溫度施行乾燥)實施。另外，此處所謂「溶劑」，亦涵蓋利用上述原料化合物的水解/縮聚反應，而生成的 XH 等所示溶劑。此外，本發明聚矽氧系材料之製造方法說明中，所謂「乾燥」係指上述原料化合物的水解/縮聚物失去溶劑，進一步進行聚合/硬化，而形成金屬矽氧鍵結的步驟。

第 1 乾燥步驟係在原料化合物的水解/縮聚物不會更進一步積極進行聚合的情況下，利用該溶劑沸點以下的溫度實質地將所含有的溶劑去除。即，利用該步驟所獲得的生成物，在乾燥前的水解/縮聚物被濃縮，並利用氫鍵而形成黏稠液體或柔軟膜狀，或者將溶劑去除而使水解/縮聚物依液狀存在。

但是，通常最好依未滿溶劑沸點的溫度實施第 1 乾燥步驟。若依該溶劑沸點以上的溫度實施第 1 乾燥，則所獲得的膜會因溶劑的蒸氣而出現發泡情形，不易獲得無缺陷的均質膜。當該第 1 乾燥步驟係薄膜狀構件等情況，屬於溶劑蒸發效率佳的情況時，亦可依單獨的步驟實施，但是當在杯上施行塑模等情況時，於屬於蒸發效率較差時，亦可分開複數步驟施行升溫。此外，當屬於蒸發效率極差的形狀時，亦可預先利用其他效率佳的容器施行乾燥濃縮，並依殘留流動性的狀態施行塗佈，然後更實施乾燥。當蒸發效率較差的情況，最好不要採取大風量通風乾燥等僅使構件表面進行濃縮的手段，而是最好下工夫使整體構件能均

勻地乾燥。

第 2 乾燥步驟係在上述水解/縮聚物的溶劑利用第 1 乾燥步驟而實質消除的狀態下，將該水解/縮聚物依溶劑沸點以上的溫度施行加熱而形成金屬𬞟烷鍵結，藉此便成為安定的硬化物。在該步驟中若殘留較多的溶劑，交聯反應便進行，且因溶劑蒸發而造成體積減少，因此產生較大的內部應力，導致因收縮而出現剝離或龜裂的肇因。因為金屬𬞟烷鍵結通常在 100°C 以上將可效率佳地形成，因而第 2 乾燥步驟最好在 100°C 以上（尤以 120°C 以上為佳）實施。但，當與半導體發光裝置一起施行加熱時，通常最好依裝置構成要件的耐熱溫度以下之溫度（最好 200°C 以下）實施乾燥。第 2 乾燥步驟中的硬化小時雖將因觸媒濃度或構件厚度等因素而無法一概而論，通常在 0.1 小時以上（最好 0.5 小時以上，尤以 1 小時以上為佳）、且通常 10 小時以下（最好 5 小時以下，尤以 3 小時以下為佳）的範圍實施。

依此藉由明確地分開溶劑去除的步驟（第 1 乾燥步驟）、與硬化的步驟（第 2 乾燥步驟），即便未施行溶劑餾除步驟的情況時，仍可獲得具有本發明聚矽氧系材料物性的優異耐光性、耐熱性，且聚矽氧系材料不易發生龜裂、剝離情況。

但，在第 1 乾燥步驟中仍可進行硬化，且在第 2 乾燥步驟中亦有進行溶劑去除的情況。但是，第 1 乾燥步驟中的硬化、或第 2 乾燥步驟中的溶劑去除，通常對本發明效果

所造成的影響程度將較小。

另外，實質上，上述第 1 乾燥步驟與第 2 乾燥步驟在能實現的前提下，各步驟的升溫條件並無特別的限制。即，各乾燥步驟間亦可保持一定溫度，亦可連續式或間歇式的使溫度變化。此外，亦可更將各乾燥步驟分開為複數次實施。此外，即便在第 1 乾燥步驟期間亦有暫時達溶劑沸點以上的溫度、或在第 2 乾燥步驟期間亦存在有未滿溶劑沸點溫度的期間時，但是在實質能獨立達成如上述的溶劑去除步驟(第 1 乾燥步驟)、與硬化步驟(第 2 乾燥步驟)之前提下，均涵蓋於本發明範圍中。

再者，當溶劑係使用具有沸點在水解/縮聚物之硬化溫度以下(尤以未滿硬化溫度為佳)的溶劑時，在水解/縮聚物中共存的溶劑，即便在未特別進行溫度調整的情況下，將水解/縮聚物加熱至硬化溫度時，於乾燥步驟途中，在溫度到達沸點的時候仍將從水解/縮聚物中餾除。即，此情況下，在乾燥步驟中，於將水解/縮聚物升溫至硬化溫度的過程中，在水解/縮聚物進行硬化之前，便將實施利用溶劑沸點以下的溫度，將溶劑實質去除的步驟(第 1 乾燥步驟)。藉此，水解/縮聚物便將成為未含有溶劑的液狀水解/縮聚物。然後，利用溶劑沸點以上的溫度(即，硬化溫度)進行乾燥，而進行使水解/縮聚物硬化的步驟(第 2 乾燥步驟)。所以，若溶劑係使用具有上述沸點在硬化溫度以下的溶劑，則上述第 1 乾燥步驟與第 2 乾燥步驟，例如即便未刻意實施但仍將會進行。所以，溶劑使用沸點在

水解/縮聚物的硬化溫度以下(最好未滿上述硬化溫度)的溶劑之事，就在實施乾燥步驟之際，即便水解/縮聚物含有溶劑，仍不會對聚矽氧系材料品質造成大影響，因而可謂較佳狀況。

<製造硬聚矽氧系材料的情況>

但是，當未將本發明聚矽氧系材料形成彈性體狀時，即，製造所謂硬聚矽氧系材料的情況，就將一般式(2)或一般式(3)所示化合物及/或該等寡聚物施行水解/縮聚，並使縮聚物(水解/縮聚物)乾燥之事，係如同上述方法，但就適當原料與操作等則將與上述方法有不同的部分。以下，便針對此種所謂硬聚矽氧系材料的製造情況進行說明。

(原料)

製造硬聚矽氧系材料時，亦可使用與彈性體狀聚矽氧系材料製造時的相同原料。但是，當原料係使用化合物(2)時，若欲增加所製得聚矽氧系材料的硬度，原料最好增加三官能基以上的化合物(2)(即，三官能基或四官能基的化合物(2))，對二官能基化合物(2)的比率。因為三官能基以上的化合物將能成為交聯成分，因而藉由增加三官能基以上的化合物比率，便可促進聚矽氧系材料的交聯。

此處，若交聯劑係使用四官能基以上的化合物時，相較於使用三官能基化合物的情況下，最好提高二官能基的使用比率，而調整系統內的整體交聯度。當使用化合物(2)的寡聚物時，將有僅二官能基的寡聚物、僅三官能基的寡

聚物、僅四官能基的寡聚物、或具有該等複數單位的寡聚物等。此時，在最終的整體聚矽氧系材料中，若增加三官能基以上的單體單位對二官能基單體單位的比率，便將如同上述獲得硬聚矽氧系材料。

再者，當使用化合物(3)的情況，基本的思考方式亦是如同上述使用化合物(2)的情況。但，當化合物(3)有機基部分的分子量較大之情況，相較於分子量較小的情況下，因為實質的交聯點間距離的將變大，因而將有增加柔軟性的傾向。

依此，固態 Si-NMR 的尖峰半值寬在本發明範圍內的聚矽氧系材料，藉由控制二官能基單體單位與三官能基以上單體單位的比率，而調整交聯度，俾減少應力畸變，聚矽氧系材料便可獲得有效的適度可撓性。

(操作)

製造硬聚矽氧系材料時，亦是如同製造彈性體狀聚矽氧系材料的情況，將實施水解/縮聚步驟。但，製造硬聚矽氧系材料的情況，水解/縮聚反應最好在溶劑存在下實施。

再者，當硬聚矽氧系材料進行製造時，將執行乾燥步驟。但是，當製造硬聚矽氧系材料時，最好將乾燥步驟分開為：利用溶劑沸點以下的溫度將溶劑實質去除的第 1 乾燥步驟、以及利用溶劑沸點以上的溫度施行乾燥的第 2 乾燥步驟。第 1 乾燥步驟的詳細係依第 1 乾燥步驟所獲得生成物，通常將利用氫鍵而形成黏稠液體或柔軟膜狀，除經去除溶劑而使水解/縮聚物依液狀存在的情形之外，其餘

均如同製造彈性體狀聚矽氧系材料的情況。此外，第 2 乾燥步驟的詳細係如同製造彈性體狀聚矽氧系材料的情況。

另外，當製造硬聚矽氧系材料的情況，通常並未施行在製造彈性體狀聚矽氧系材料時所實施的溶劑餾除步驟。

藉由依此明確地分開溶劑去除步驟(第 1 乾燥步驟)與硬化步驟(第 2 乾燥步驟)，即便製造硬聚矽氧系材料的情況，仍可獲得具有本發明聚矽氧系材料物性的優異耐光性、耐熱性，且聚矽氧系材料不易發生龜裂、剝離情況。

[4-2]無機粒子

在密封構件中，為提升光學特性與作業性，且在獲得以下〔1〕~〔5〕中任一效果之目的下，尚可含有無機粒子。另外，無機粒子係可僅使用 1 種，亦可依任意組合與比率合併使用 2 種以上。

〔1〕藉由在密封構件中將無機粒子當作光散射劑並含有，便可將由該密封構件所形成的層成為散射層。藉此，從光源所傳送至的光便可在散射層中進行散射，便可擴大朝外部放射光的指向角。此外，若組合螢光體並將無機粒子當作光散射劑含有，便可增加照抵螢光體的光量，將可提升波長轉換效率。

〔2〕藉由在密封構件中將無機粒子當作結合劑並含有，便可防止由該密封構件所形成的層發生龜裂情況。

〔3〕藉由在密封構件中將無機粒子當作黏度調整劑並含有，便可提高該密封構件的黏度。

〔4〕藉由在密封構件中含有無機粒子，便可降低由該密

封構件所形成層的收縮情況。

〔5〕藉由在密封構件中含有無機粒子，便可調整由該密封構件所形成層的折射率，俾可提升光取出效率。

但是，當在密封構件中含有無機粒子的情況，依照該無機粒子的種類與量將可獲得不同的效果。

例如當無機粒子係粒徑約 10nm 的超微粒子狀二氧化矽、發煙二氧化矽(乾式二氧化矽。例如「日本矽石股份有限公司製、商品名:AEROSIL#200」、「德山公司製、商品名:REOLOSIL」等)的情況，因為密封構件的觸變性將增加，因而上述〔3〕的效果較大。

再者，例如當無機粒子係粒徑約數 μm 破碎二氧化矽或正球狀二氧化矽的情況，因為觸變性幾乎無增加，將以含該無機粒子的層骨材作用為中心，因而上述〔2〕與〔4〕的效果較大。

再者，例如使用折射率不同於密封構件所使用的其他化合物(上述無機系材料及/或有機系材料等)，且粒徑約 $1\mu\text{m}$ 的無機粒子，因為上述化合物與無機粒子界面處的光散射將變大，因而上述〔1〕的效果較大。

再者，例如當使用折射率大於密封構件所使用的其他化合物，並具有中央粒徑通常 1nm 以上(最好 3nm 以上)、且通常 10nm 以下(最好 5nm 以下)(具體而言，係發光波長以下的粒徑)的無機粒子，因為將可在保持含有該無機粒子層的透明性情況下，提升折射率，因而上述〔5〕的效果較大。

所以，所混合的無機粒子種類只要配合目的再行選擇便可。此外，種類係可為單一種，亦可組合複數種。此外，為求改善分散性，亦可利用矽烷偶合劑等表面處理劑施行表面處理。

[4-2-1]無機粒子的種類

所使用的無機粒子種類係可舉例如：二氧化矽、鈦酸鋇、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋰、氧化鋁、氧化鈾、氧化釷等無機氧化物粒子或鑽石粒子，但配合目的，尚可選擇其他的物質，並不僅侷限於該等。

無機粒子的形態係有如粉體狀、漿狀等，配合目的，將可為任何形態，當需要保持透明性的情況，最好添加折射率等於在含有該無機粒子之層中所含有的其他材料，或水系/溶劑系透明溶膠的硬化性材料。

[4-2-2]無機粒子的中央粒徑

該等無機粒子（一次粒子）的中央粒徑並無特別的限制，通常在螢光體粒子的 $1/10$ 以下左右。具體而言，配合目的，將可使用下述的中央粒徑物。例如若將無機粒子使用為光散射材料，則中央粒徑通常在 $0.05\mu\text{m}$ 以上，最好 $0.1\mu\text{m}$ 以上，且通常 $50\mu\text{m}$ 以下，最好 $20\mu\text{m}$ 以下。此外，例如當將無機粒子使用為骨材的話，中央粒徑最好 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。另外，例如將無機粒子使用為增黏劑（觸變劑）的話，中央粒子最好 $10\sim 100\text{nm}$ 。例如將無機粒子使用為折射率調整劑的話，中央粒徑最好 $1\sim 10\text{nm}$ 。

[4-2-3]無機粒子之混合方法

將無機粒子進行混合的方法並無特別的限制。通常係建議如同螢光體，使用行星式攪拌混合機等一邊施行脫泡一邊施行混合。例如當將如矽石之類容易凝聚的小粒子進行混合時，於粒子混合後，視需要再使用珠磨機或三輥等施行凝聚粒子的破碎之後，再將螢光體等容易混合的大粒子成分進行混合。

[4-2-4]無機粒子之含有率

硬化性材料中的無機粒子含有率係在不明顯損及本發明效果的情況下將可為任意，依照適用形態將可自由選擇。但，含有該無機粒子之層中的無機粒子含有率，最好依照其適用形態而進行選擇。例如當將無機粒子使用為光散射劑的情況，層內的含有率最好為 0.01~10 重量%。此外，例如當將無機粒子使用為骨材的情況，層內的含有率最好為 1~50 重量%。例如將無機粒子使用為增黏劑(觸變劑)的情況，層內的含有率最好為 0.1~20 重量%。例如將無機粒子使用為折射率調整劑的情況，層內的含有率最好為 10~80 重量%。若無機粒子量過少，將有無法獲得所需效果的可能性，反之，若過多，將有對已硬化密封構件的密接性、透明性、硬度等諸項特性，造成不良影響的可能性。此外，當流體狀密封構件係含有溶劑等的情況，於該密封構件進行乾燥步驟中發生重量變化時，只要在扣除該溶劑等之後的密封構件中，無機粒子含有率係與所形成層的無機粒子含有率相同便可。

另外，無機粒子的含有率係可如同上述螢光體含有率般

的進行測定。

再者，當密封構件係使用烷基烷氧基矽烷的水解/縮聚物時，相較於該水解/縮聚物係環氧基樹脂或聚矽氧樹脂等其他硬化性材料之下，前者將屬低黏度，且與螢光體或無機粒子間之相容性佳，具有即便分散高濃度無機粒子，仍可維持充分塗佈性能的優點。此外，視需要，藉由聚合度的調整、或含有矽石等觸變劑，便可形成高黏度，可增加配合目標無機粒子含有量的黏度調整幅度，可提供能柔和對應塗佈對象物種類或形狀、以及裝填、旋塗、印刷等各種塗佈方法的塗佈液。

[5]照明裝置

本發明的照明裝置係將發光裝置 1 個以上(最好複數個)進行積體而成，該發光裝置係將如上述的發光部周圍，利用任意之可見光透光性樹脂進行被覆(塑模)。所積體的發光裝置數量與配置，將可配合照明裝置的大小、照度而適當選擇。

將發光部周圍進行塑模的可見光透光性樹脂，係可使用例如：環氧基樹脂、胺酯系樹脂、聚矽氧樹脂等，特別以使用環氧基樹脂為佳。在進行塑模的可見光透光性樹脂中，視需要，尚可含有黏度調整劑、擴散劑、紫外線吸收劑等添加劑。

[發光裝置及照明裝置的構成例]

其次，針對上述發光裝置及照明裝置之具體的構造一例，進行說明。

參照圖 1，圖中所示係本發明一實施形態的發光裝置 1。發光裝置 1 係具備有半導體發光元件 10 以及發光部 20，該發光部 20 係將從半導體發光元件 10 所發出光的至少其中一部分進行吸收，並發出與半導體發光元件所發出光具有不同發光光譜的光。發光部 20 係由可見光透光性樹脂 30 進行被覆。

半導體發光元件 10 係安裝於安裝基板 40 上，並發出在 350nm~430nm 波長範圍內具有發光尖峰之第 1 發光光譜的光。其中一例係可使用在 405nm 或 385nm 具有尖峰波長的半導體發光元件 10。半導體發光元件 10 係可使用在基板上設置：緩衝層、n 型半導體層、具發光層作用的活性構造層、及含 p 型半導體層的化合物半導體薄膜結晶層，且在 n 型半導體層上與 p 型半導體層上，分別配置著電極的化合物半導體發光元件。

安裝基板 40 係具備有：絕緣層 41、以及將絕緣層 41 上面與下面進行電耦接的配線 43。安裝基板 40 係在屬於絕緣性基板的前提下，將可使用例如玻璃環氧基板等任意基板。但是，為能將半導體發光元件 10 的發熱效率佳地進行散熱，最好使用高散熱基板，將可使用例如氧化鋁或氮化鋁等陶瓷基板等。

半導體發光元件 10 對安裝基板 40 的安裝與電耦接，係配合半導體發光元件 10 的電極位置，將可採取各種方法。例如當電極位於半導體發光元件 10 上面時，便如圖 1 所示，可將半導體發光元件 10 利用樹脂糊劑等安裝黏

著於安裝基板 40 上，再將配線 43 與電極間利用金線等導線 23 進行連接。此外，當半導體發光元件 10 電極存在於上面與下面時，經在配線 43 單側上利用導電性糊劑進行安裝黏著之後，再將上側電極與其他的配線間，利用金線等導線進行連接。此外，當電極位於下面時，便可使用底板進行安裝，亦可在配線上直接地將半導體發光元件 10 的電極、與配線 43 進行電耦接。

在已安裝半導體發光元件 10 的安裝基板 40 上面，將包圍半導體發光元件 10 配置著反射器 24。反射器 24 係形成隨距安裝基板 40 上面的距離越遠，內徑將越大的環狀，在被反射器 24 所圍繞的空間內將形成發光部 20。反射器 24 除具有提升從半導體發光元件 10 所發出光的取出效率效果之外，尚具有保持發光部 20 的作用。

為能有效率地將由半導體發光元件 10 與發光部 20 所發出的光取出，便可使用兼具發光部 20 殼體的反射器 24 等。反射器 24 表面最好由高反射構件形成，例如可將樹脂利用銀施行金屬化物、或由金屬等任意材料形成。

發光部 20 係具有將半導體發光元件 10 密封的密封構件 22，螢光體 21 係依分散於該密封構件 22 中的狀態保持。

螢光體 21 係含有前述的藍色系螢光體、綠色系螢光體及紅色系螢光體。密封構件 22 將可使用前述聚矽氧系材料。此外，藉由在聚矽氧系材料中添加觸變劑的 AEROSIL®(註冊商標)等無機粒子，便可使螢光體 21 均勻地分散。

可見光透光性樹脂 30 係屬於負責透鏡功能，對本發明而言，並非屬必備構造，將可任意設計。

使用依如上述所構成發光裝置 1 的照明裝置概略，如圖 2 所示。圖 2 所示照明裝置 100 係 3 個發光裝置 1 搭載於電路基板 110 上。在電路基板 110 中將形成供將發光裝置 1 驅動用的驅動電路。發光裝置 1 的數量、及發光裝置 1 在電路基板 110 上的排列，係可配合照明裝置 100 的使用目的而任意排列。例如當照明裝置 100 係使用為發出線狀發光光源的情況，便將複數發光裝置 1 排列成線狀，而當照明裝置 100 係利用為發出面狀發光光源的情況，便將複數發光裝置 1 形成二維排列，當將照明裝置 100 利用為點光源的情況，便可使用 1 個發光裝置 1。

[實施例]

以下，使用實施例，針對本發明進行更具體的詳細說明，惟在不超出本發明主旨的前提下，並不僅侷限於以下的實施例。

半導體發光元件、密封構件、螢光體係使用下述物，並製成以下的發光裝置且施行評估。

(半導體發光元件)

半導體發光元件(以下稱「晶片」)係使用尖峰波長 405nm、半值寬 30nm、尺寸 $350\mu\text{m}\times 350\mu\text{m}$ 的方形 GaN 系發光二極體(LED)。

(密封構件)

將二末端矽醇二甲基聚矽氧油(TOSHIBA SILICONE 公司

製 XC96-723)50g、苯基三甲氧基矽烷 5.0g、及觸媒的四正丙醇鋁鹽溶液(將四正丙醇鋁鹽的 75 重量%正丙醇溶液 5 重量份，利用甲苯 95 重量份進行稀釋)11g，在室溫、大氣壓下，施行 15 分鐘攪拌，經施行初期水解之後，一邊在 50℃下施行加熱，一邊更持續攪拌 8 小時。然後，經將反應液冷卻至室溫後，再於減壓加熱條件(50℃、1mPa)下保持 30 分鐘，便獲得聚矽氧系密封構件形成液(以下適當地稱「密封構件形成液 1」。且，將該密封構件形成液的硬化物，適當地稱「密封構件」。)。另外，密封構件形成液的水解率係 148%。

再者，該密封構件係在固態 Si-核磁共振光譜中，具有：峰頂位置位於化學偏移-40ppm 以上、0ppm 以下的區域中，且尖峰半值寬 0.3ppm 以上、3.0ppm 以下的尖峰，以及峰頂位置位於化學偏移-80ppm 以上、未滿-40ppm 的區域中，且尖峰半值寬 0.3ppm 以上、5.0ppm 以下的尖峰，矽含有率達 20 重量%以上，且矽醇含有率在 0.01 重量%以上、且 10 重量%以下的範圍內，依照橡膠硬度計 A 型所測得硬度測定值(蕭氏 A 型)係在 5 以上、且 90 以下的範圍內。

另外，密封構件係使用以下密封材料形成液(以下適當地稱「密封構件形成液 2」。且，將該密封構件形成液的硬化物，適當地稱「密封構件 2」)的硬化物，亦可獲得相同的效果，而就耐熱性的觀點，使用密封構件 2 的照明裝置將具有更高性能。

(密封構件形成液 2 之製造方法)

準備: GETOSHIBA SILICONE 製二末端矽醇二甲基聚矽氧油 XC96-723(140g)、苯基三甲氧基矽烷 14g、及觸媒的四乙醯基醋酸鋁鹽粉末 0.308g, 將其計量於安裝有攪拌葉片與電容器的三口燒瓶中, 並在室溫中攪拌 15 分鐘, 直到觸媒充分溶解為止。然後, 將該反應液升溫至 120°C, 並在 120°C 全回流下施行 30 分鐘攪拌, 而施行初期水解。

接著, 一邊將氮依 SV20 吹入而生成的甲醇與水分、及副產物的低沸矽成分施行餾除, 一邊在 120°C 下施行攪拌, 更進行 6 小時聚合反應。另外, 此處「SV」係「Space Velocity」的簡稱, 係指每單位時間的吹入體積量。所以, 「SV20」便指 1 小時中, 吹入反應液 20 倍體積的 N_2 。

經停止氮吹入並將反應液暫時冷卻至室溫後, 便將反應液移至茄型燒瓶中, 並使用旋轉式蒸發器, 在油浴上, 依 120°C、1kPa 的條件, 將微量殘留的甲醇與水分、及低沸矽成分施行餾除 20 分鐘, 便獲得無溶劑的密封構件形成液 2。

(螢光體)

螢光體係使用以下的螢光體。

螢光體 1: 藍色螢光體 $Ba_{0.7}Eu_{0.3}MgAl_{10}O_{17}$ 、主發光尖峰的尖峰波長 457nm、主發光尖峰的半值寬 57nm、內部量子效率 86.3、重量中間粒徑 11 μm 。

螢光體 2: 綠色螢光體 $Ba_{1.39}Sr_{0.46}Eu_{0.15}SiO_4$ 、主發光尖峰的尖峰波長 525nm、主發光尖峰的半值寬 65nm、內部量子

效率 70.5、重量中間粒徑 $20\ \mu\text{m}$ 。

螢光體 3:紅色螢光體 $\text{Sr}_{0.792}\text{Eu}_{0.008}\text{Ca}_{0.2}\text{AlSiN}_3:\text{Eu}$ 、主發光尖峰的尖峰波長 628nm、主發光尖峰的半值寬 86nm、內部量子效率 61.6、重量中間粒徑 $9\ \mu\text{m}$ 。

(發光裝置)

在鍍銀的銅製引線框架前端具有杯的黏著導線上，黏焊半導體發光元件。然後，將晶片電極部的黏著導線與內引腳，分別利用直徑 30nm 的金線施行打線接合，而電氣式導通。接著，對設有該晶片的黏著導線之杯凹部內，使用微量吸管，將使各色螢光體、與黏度調整用的觸變劑 (AEROSIL®(註冊商標)925)，分散於上述密封構件形成液中的液體，從杯部上緣依壟起約 $150\ \mu\text{m}$ 的方式滴下。然後，在 120°C 下保持 1 小時，接著在 150°C 下保持 3 小時，而使該密封構件硬化並形成發光部。然後，將該發光部與透光性環氧基樹脂，流入於外徑 5mm 的砲彈型模框中，並在 150°C 下保持 5 小時，而使環氧基樹脂硬化，便製成發光裝置。

[實施例及比較例]

在上述製造方法中，調整為如表 2 所示螢光體 1~3 的組成比、發光部的螢光體(總量)、以及觸變劑與密封構件的比例，便獲得實施例 1~3 與比較例 1~3。

[表 2]

	螢光體組成比(重量%)			螢光體(總量)、觸變劑、密封構件的比例(重量%)		
	螢光體 1	螢光體 2	螢光體 3	螢光體(總量)	觸變劑	密封構件
實施例 1	81.8	8.9	9.3	26	9	65
實施例 2	82.1	9.2	8.7	25	9	66
實施例 3	82.1	9.2	8.7	27	9	64
比較例 1	82.1	11.8	6.1	18	10	72
比較例 2	83.625	13.325	3.05	25	10	65
比較例 3	83.625	13.325	3.05	18	10	72

所獲得發光裝置的激發光影響度 ΔE 、平均演色評估數 R_a ，係如表 3 所示，發光光譜係如圖 3 與圖 4 所示。

[表 3]

	CIE 色度座標				激發光影響度 ΔE	平均演色評估數 Ra
	實測光譜 F _{LED} (λ)		激發光去除光譜			
	x	y	x	y		
實施例 1	0.4232	0.4050	0.4243	0.4067	0.0020	94.0
實施例 2	0.3961	0.3924	0.3963	0.3927	0.0004	92.2
實施例 3	0.4234	0.3999	0.4237	0.4003	0.0005	92.6
比較例 1	0.2766	0.3353	0.2798	0.3455	0.0107	89.0
比較例 2	0.2848	0.4259	0.2851	0.4268	0.0009	66.2
比較例 3	0.2613	0.3856	0.2628	0.3919	0.0065	66.5

由表 3 中得知，實施例 1~3 均係激發光影響度 ΔE 在 0.0005 以下，且平均演色評估數 R_a 達 92 以上。且，若觀看圖 3 與圖 4，比較例 1~3 在波長 400nm 附近將出現相對發光強度較大的尖峰，但實施例 1~3 則尖峰高度較小。此現象意味著實施例 1~3 中，晶片的發光波長所造成的影響，相較於比較例 1~3 之下，影響程度屬極小。此外，實施例 1~3 中，大約 580~700nm 波長範圍內的相對發光強度

遠大於比較例 1~3。此現象意味著演色性(特別係相關紅色區域的演色性)提升。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明一實施形態的發光裝置之構造示意剖視圖。

圖 2 為使用圖 1 所示發光裝置的照明裝置概略圖。

圖 3 為實施例 1~3 的發光裝置之發光光譜圖譜。

圖 4 為比較例 1~3 的發光裝置之發光光譜圖譜。

【主要元件符號說明】

1	發光裝置
10	半導體發光元件
20	發光部
21	螢光體
22	密封構件
23	導線
24	反射器
30	可見光透光性樹脂
40	安裝基板
41	絕緣層
43	配線
100	照明裝置
110	電路基板

十、申請專利範圍：

1. 一種照明裝置，係具備有 1 個以上的發光裝置者，該發光裝置係具有：

半導體發光元件，其係發出具有在 350nm~430nm 波長範圍中存在發光尖峰之第 1 發光光譜的光；以及

發光部，其係具有吸收上述第 1 發光光譜光的至少一部分，並發出不同於上述第 1 發光光譜之發光光譜光的螢光體與密封構件；其特徵為，

以下所定義的激發光影響度 ΔE 係 0.005 以下，且平均演色評估數 Ra 係 70 以上；

激發光影響度：將從半導體發光元件所放射出光的光譜設定為 $F_{ex}(\lambda)$ ，將從發光裝置所放射出光的光譜設定為 $F_{LED}(\lambda)$ ，將從該光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 所獲得的 CIE 色度座標值設定為 x_{LED} 、 y_{LED} ，

當由依下述(式 IV)所求得，從上述光譜 $F_{LED}(\lambda)$ 扣除上述光譜 $F_{ex}(\lambda)$ 的差光譜 $F_d(\lambda)$ 所獲得 CIE 色度座標值設定為 x_d 、 y_d 時，將依下述(式 V)所求得數值設定為激發光影響度 ΔE ；

$$F_d(\lambda) = F_{LED}(\lambda) - nF_{ex}(\lambda) \quad (\text{式 IV})$$

(其中，n 係用以規格化為 $F_{ex}(\lambda)$ 之尖峰值等於 $F_{LED}(\lambda)$ 光譜中所含之來自半導體發光元件光的光譜成分尖峰值之值；)

$$\Delta E = \sqrt{(x_{LED} - x_d)^2 + (y_{LED} - y_d)^2} \quad (\text{式 V})$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之照明裝置，其中，含有下述螢光體 1~3 作為螢光體；

螢光體 1: 在發光光譜中，主發光尖峰波長為 430nm~500nm，主發光尖峰的半值寬為 1nm~100nm，激發波長 405nm 的內部量子效率為 60~100 之螢光體；

螢光體 2: 在發光光譜中，主發光尖峰波長為 500nm~580nm，主發光尖峰的半值寬為 1nm~120nm，激發波長 405nm 的內部量子效率為 50~100 之螢光體；

螢光體 3: 在發光光譜中，主發光尖峰波長為 580nm~700nm，主發光尖峰的半值寬為 1nm~120nm，激發波長 405nm 的內部量子效率為 40~100 之螢光體。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之照明裝置，其中，密封構件係滿足下述(1)~(3):

(1) 固態 Si-核磁共振光譜中，至少具有下述(i)及/或(ii)尖峰中之 1 者：

(i) 峰頂位置位於化學偏移-40ppm 以上且 0ppm 以下的區域中，而尖峰半值寬係 0.3ppm 以上且 3.0ppm 以下的尖峰；

(ii) 峰頂位置位於化學偏移-80ppm 以上且未滿-40ppm 的區域中，而尖峰半值寬係 0.3ppm 以上且 5.0ppm 以下的尖峰；

(2) 矽含有率係 20 重量%以上；

(3) 矽醇含有率係 0.01 重量%以上且 10 重量%以下。

4. 如申請專利範圍第 3 項之照明裝置，其中，密封構件

係更進一步滿足下述(4):

(4)依照橡膠硬度計(durometer)A型所測得之硬度測定值(蕭氏A型)係5以上且90以下。

十一、圖式：

圖 1

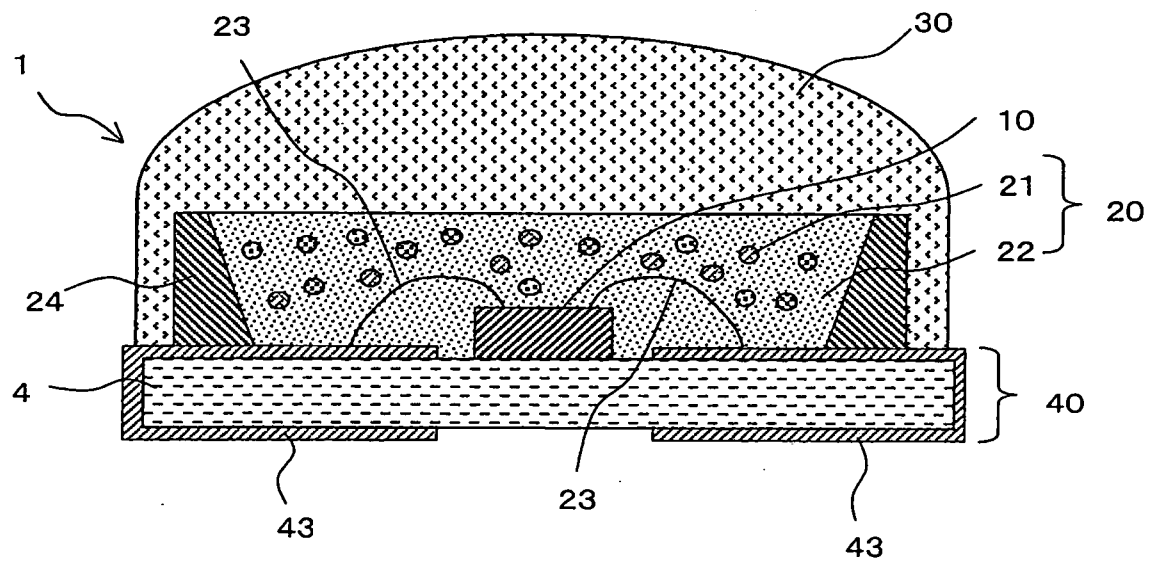


圖 2

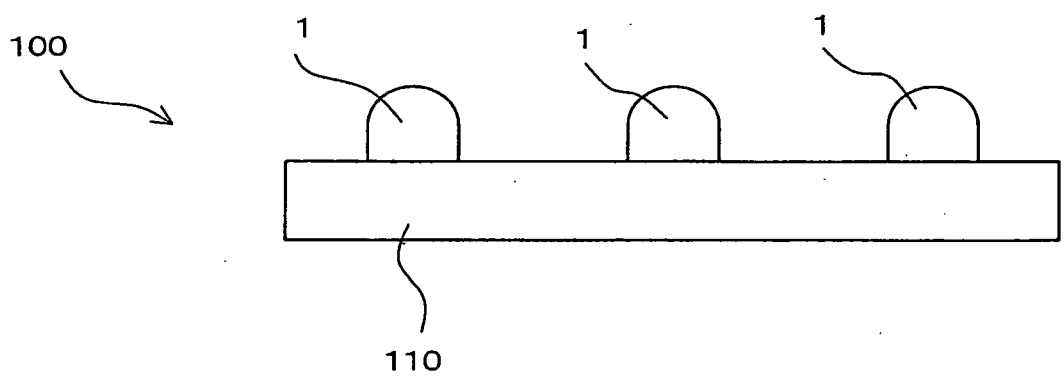


圖 3

實施例光譜

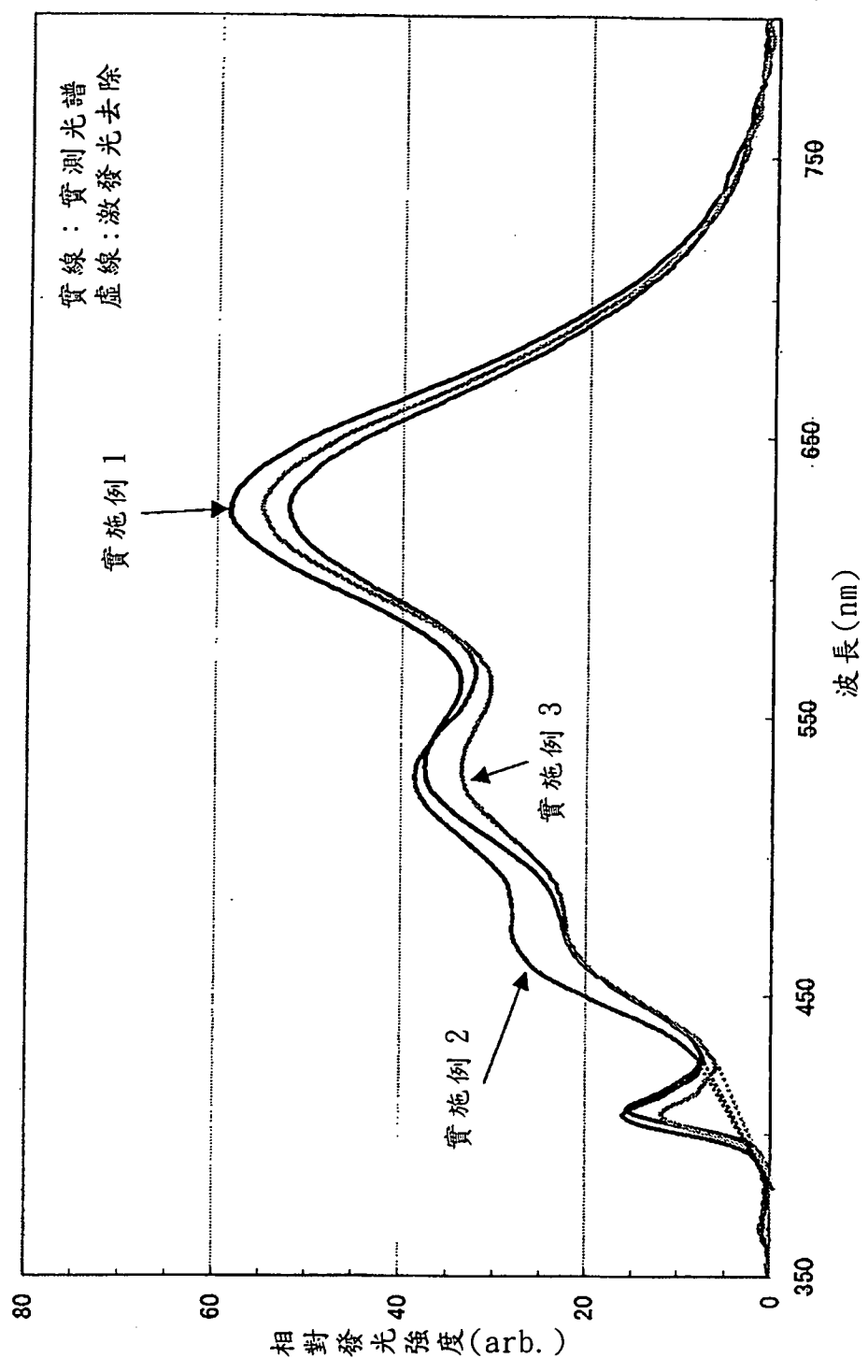


圖 4

比較例光譜

