

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-193235

(P2012-193235A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012.10.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8L 83/07 (2006.01)</b>	CO8L 83/07	4J002
<b>CO8L 83/05 (2006.01)</b>	CO8L 83/05	5F041
<b>HO1L 33/44 (2010.01)</b>	HO1L 33/00 300	5F141

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2011-56532 (P2011-56532)  
 (22) 出願日 平成23年3月15日 (2011. 3. 15)

(71) 出願人 000002174  
 積水化学工業株式会社  
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
 (74) 代理人 110001232  
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所  
 (72) 発明者 谷川 満  
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
 (72) 発明者 渡邊 貴志  
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内  
 (72) 発明者 冢田 泰享  
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

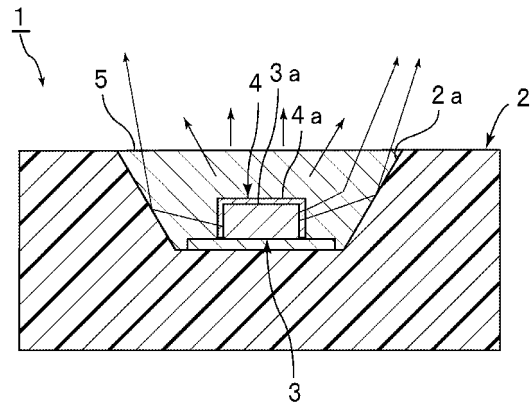
(54) 【発明の名称】 光半導体装置用コーティング材料及びそれを用いた光半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられ、光半導体装置から発せられる光の色の安定性を高めることができる光半導体装置用コーティング材料を提供する。

【解決手段】 本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体素子3の表面上にコーティング層4を形成するために用いられる。本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、アルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサんと、珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサんと、酸化珪素粒子と、ヒドロシリル化反応用触媒とを含む。本発明に係る光半導体装置1は、光半導体素子3と、光半導体素子3の表面3a上に配置されたコーティング層4とを備える。コーティング層4は、上記光半導体装置用コーティング材料により形成されている。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料であって、

アルケニル基を有する第 1 のオルガノポリシロキサンと、  
珪素原子に結合した水素原子を有する第 2 のオルガノポリシロキサンと、  
酸化珪素粒子と、  
ヒドロシリル化反応用触媒とを含む、光半導体装置用コーティング材料。

## 【請求項 2】

蛍光体をさらに含む、請求項 1 に記載の光半導体装置用コーティング材料。

10

## 【請求項 3】

有機溶剤をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の光半導体装置用コーティング材料。

## 【請求項 4】

前記有機溶剤が、芳香族系炭化水素類の有機溶剤である、請求項 3 に記載の光半導体装置用コーティング材料。

## 【請求項 5】

前記第 1 のオルガノポリシロキサンが、アリアル基及びアルケニル基を有する第 1 のオルガノポリシロキサンであり、

前記第 2 のオルガノポリシロキサンが、アリアル基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第 2 のオルガノポリシロキサンである、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光半導体装置用コーティング材料。

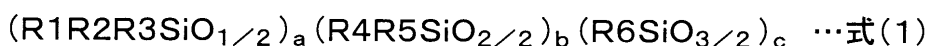
20

## 【請求項 6】

前記第 1 のオルガノポリシロキサンが、下記式 (1) で表され、かつアリアル基及びアルケニル基を有する第 1 のオルガノポリシロキサンであり、

前記第 2 のオルガノポリシロキサンが、下記式 (51) で表され、かつアリアル基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第 2 のオルガノポリシロキサンである、請求項 5 に記載の光半導体装置用コーティング材料。

## 【化 1】



30

前記式 (1) 中、a、b 及び c は、 $a / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ 、 $b / (a + b + c) = 0.40 \sim 1.0$  及び  $c / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$  を満たし、R1 ~ R6 は、少なくとも 1 個がアリアル基を表し、少なくとも 1 個がアルケニル基を表し、アリアル基及びアルケニル基以外の R1 ~ R6 は、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。

## 【化 2】



前記式 (51) 中、p、q 及び r は、 $p / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$  及び  $r / (p + q + r) = 0.20 \sim 0.80$  を満たし、R51 ~ R56 は、少なくとも 1 個がアリアル基を表し、少なくとも 1 個が珪素原子に結合した水素原子を表し、アリアル基及び珪素原子に結合した水素原子以外の R51 ~ R56 は、炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基を表す。

40

## 【請求項 7】

前記第 1 のオルガノポリシロキサン及び前記第 2 のオルガノポリシロキサンにおける下記式 (X) より求められるアリアル基の含有比率がそれぞれ、30 モル%以上、70 モル%以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光半導体装置用コーティング材料。

アリアル基の含有比率 (モル%) = (前記第 1 のオルガノポリシロキサン又は前記第 2 のオルガノポリシロキサンの 1 分子あたりに含まれるアリアル基の平均個数 × アリアル基の分子量 / 前記第 1 のオルガノポリシロキサン又は前記第 2 のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式 (X)

50

## 【請求項 8】

光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられ、該コーティング層は封止剤により封止される光半導体装置用コーティング材料である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光半導体装置用コーティング材料。

## 【請求項 9】

光半導体素子の表面上に厚み 5 μm 以上、200 μm 以下のコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の光半導体装置用コーティング材料。

## 【請求項 10】

光半導体素子の表面上にスプレー塗布され、光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の光半導体装置用コーティング材料。

10

## 【請求項 11】

光半導体素子と、  
前記光半導体素子の表面上に配置されたコーティング層とを備え、  
前記コーティング層が、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の光半導体装置用コーティング材料により形成されている、光半導体装置。

## 【請求項 12】

前記光半導体素子と前記コーティング層とを封止している封止剤をさらに備える、請求項 11 に記載の光半導体装置。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光半導体装置において光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料、並びに該光半導体装置用コーティング材料を用いた光半導体装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

発光ダイオード(LED)装置などの光半導体装置の消費電力は低く、かつ寿命は長い。また、光半導体装置は、過酷な環境下でも使用され得る。従って、光半導体装置は、携帯電話用バックライト、液晶テレビ用バックライト、自動車用ランプ、照明器具及び看板などの幅広い用途で使用されている。

30

## 【0003】

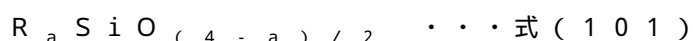
光半導体装置に用いられている発光素子である光半導体素子(例えばLED)が大気と直接接触すると、大気中の水分又は浮遊するごみ等により、光半導体素子の発光特性が急速に低下する。このため、上記光半導体素子は、通常、光半導体装置用封止剤により封止されている。

## 【0004】

光半導体装置において、封止剤等として用いられる硬化性オルガノポリシロキサン組成物が、下記の特許文献1に記載されている。下記の特許文献1に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、下記平均単位式(101)で示され、1分子中に少なくとも2個の脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサンと、下記平均単位式(102)で示され、1分子中に少なくとも2個の珪素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、特定のラジカル共重合体と、ヒドロシリル化反応触媒とを含む。

40

## 【0005】



## 【0006】

上記式(101)中、Rは、炭素原子数1~10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、aは0.5 ≤ a ≤ 2.2の正数であり、分子中の全Rの20モル%以上がフェニル基である。

50

## 【 0 0 0 7 】

$$R^1_b H_c Si O_{(4-b-c)/2} \cdots \text{式}(102)$$

## 【 0 0 0 8 】

上記式(102)中、 $R^1$ は炭素原子数1~10の非置換又はハロゲン置換1価炭化水素基であり、 $b$ 、 $c$ はそれぞれ $0.002 < c < 1$ 、 $1.0 < b < 2.2$ かつ $1.0 < (b+c) < 3.0$ を満足する正数である。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 9 】

【 特許文献1 】 特開2006-63092号公報

10

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 1 0 】

特許文献1には、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の屈折率と光透過率とが高いことから、光半導体素子、光半導体部材の封止剤、接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤等として有用であることが記載されている。一方で、特許文献1には、保護コーティング剤の具体的な使用方法については特に記載されていない。特許文献1では、具体的には、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を光半導体装置用封止剤として用いることが記載されているにすぎない。

## 【 0 0 1 1 】

20

特許文献1に記載のような硬化性オルガノポリシロキサン組成物を封止剤として用いた従来の光半導体装置では、光半導体装置から発せられる光の色が部分的に異なることがある。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の目的は、光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられ、光半導体装置から発せられる光の色の安定性を高めることができる光半導体装置用コーティング材料、並びに該光半導体装置用コーティング材料を用いた光半導体装置を提供することである。

## 【 0 0 1 3 】

本発明の限定的な目的は、過酷な環境下で使用されても、コーティング材料により形成されたコーティング層にクラック又は剥離を生じ難くすることができる半導体装置用コーティング材料、並びに該光半導体装置用コーティング材料を用いた光半導体装置を提供することである。

30

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 4 】

本発明の広い局面によれば、光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料であって、アルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンと、珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンと、酸化珪素粒子と、ヒドロシリル化反応用触媒とを含む、光半導体装置用コーティング材料が提供される。

40

## 【 0 0 1 5 】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料のある特定の局面では、蛍光体がさらに含まれている。

## 【 0 0 1 6 】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料の他の特定の局面では、有機溶剤がさらに含まれている。該有機溶剤は、芳香族系炭化水素類の有機溶剤であることが好ましい。

## 【 0 0 1 7 】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料の別の特定の局面では、上記第1のオルガノポリシロキサンが、アリアル基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、上記第2のオルガノポリシロキサンが、アリアル基及び珪素原子に結合した

50

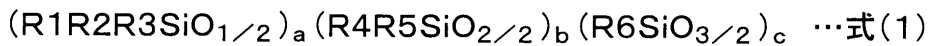
水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンである。

【0018】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料のさらに別の特定の局面では、上記第1のオルガノポリシロキサンが、下記式(1)で表され、かつアリアル基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、上記第2のオルガノポリシロキサンが、下記式(51)で表され、かつアリアル基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンである。

【0019】

【化1】



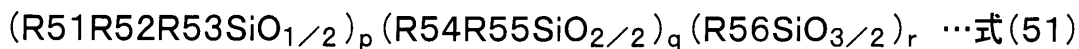
10

【0020】

上記式(1)中、a、b及びcは、 $a / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ 、 $b / (a + b + c) = 0.40 \sim 1.0$ 及び $c / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ を満たし、R1~R6は、少なくとも1個がアリアル基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリアル基及びアルケニル基以外のR1~R6は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

【0021】

【化2】



20

【0022】

上記式(51)中、p、q及びrは、 $p / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$ 及び $r / (p + q + r) = 0.20 \sim 0.80$ を満たし、R51~R56は、少なくとも1個がアリアル基を表し、少なくとも1個が珪素原子に結合した水素原子を表し、アリアル基及び珪素原子に結合した水素原子以外のR51~R56は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

【0023】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料のさらに別の特定の局面では、上記第1のオルガノポリシロキサン及び上記第2のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X)より求められるアリアル基の含有比率がそれぞれ、30モル%以上、70モル%以下である。

30

【0024】

アリアル基の含有比率(モル%) = (上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれるアリアル基の平均個数 × アリアル基の分子量 / 上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式(X)

【0025】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料の他の特定の局面では、酸化珪素粒子がさらに含まれている。

【0026】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられ、該コーティング層は封止剤により封止される光半導体装置用コーティング材料であることが好ましい。また、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体素子の表面上に厚み5µm以上、200µm以下のコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料であることが好ましい。さらに、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体素子の表面上にスプレー塗布され、光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料であることが好ましい。

40

【0027】

本発明に係る光半導体装置は、光半導体素子と、該光半導体素子の表面上に配置された

50

コーティング層とを備えており、該コーティング層が、本発明に従って構成された光半導体装置用コーティング材料により形成されている。

【0028】

本発明に係る光半導体装置のある特定の局面では、上記光半導体素子と上記コーティング層とを封止している封止剤がさらに備えられる。

【発明の効果】

【0029】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、アルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンと、珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンと、酸化珪素粒子と、ヒドロシリル化反応用触媒とを含むので、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料を用いて光半導体素子の表面上にコーティング層を形成することにより、光半導体装置から発せられる光の色の安定性を高めることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る光半導体装置を示す正面断面図である。

【図2】図2は、実施例及び比較例における角度依存性の評価方法を説明するための光半導体装置の模式的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、本発明の詳細を説明する。

20

【0032】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、アルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンと、珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンと、酸化珪素粒子と、ヒドロシリル化反応用触媒とを含む。

【0033】

上記組成を有する光半導体装置用コーティング材料を用いて、光半導体素子の表面にコーティング層を形成することによって、光半導体装置から発せられる光の色の安定性を高めることができる。

【0034】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられ、該コーティング層は封止剤により封止される光半導体装置用コーティング材料であることが好ましい。上記コーティング層を形成した後、光半導体素子とコーティング層とを封止剤により封止することにより、光半導体装置から発せられる光の色を、より一層安定化することができる。

30

【0035】

また、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体素子の表面上に厚み5 $\mu\text{m}$ 以上、200 $\mu\text{m}$ 以下のコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料であることが好ましい。このような厚みのコーティング層を形成すれば、光半導体装置から発せられる光の色の安定性をより一層良好にすることができる。上記コーティング層の厚みは、より好ましくは10 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは150 $\mu\text{m}$ 以下である。

40

【0036】

さらに、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体素子の表面上にスプレー塗布され、光半導体素子の表面上にコーティング層を形成するために用いられる光半導体装置用コーティング材料であることが好ましい。このようなスプレー塗布によりコーティング層を形成することで、コーティング層を均一にむらなく形成することが容易になる。この結果、光半導体装置から発せられる光の色の安定性をより一層高めることができる。なお、光半導体素子を封止するための封止剤は、一般にスプレー塗布されない。本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、光半導体装置用封止剤とは異なる。

【0037】

50

コーティング層のガスバリア性を高め、更に光半導体装置が加熱と冷却とを繰り返し受ける過酷な環境で使用されても、コーティング層にクラック又は剥離をより一層生じ難くする観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンは、アリール基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。コーティング層のガスバリア性を高め、更に光半導体装置が加熱と冷却とを繰り返し受ける過酷な環境で使用されても、コーティング層にクラック又は剥離をより一層生じ難くする観点からは、上記第2のオルガノポリシロキサンは、アリール基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0038】

光半導体装置が加熱と冷却とを繰り返し受ける過酷な環境で使用されても、コーティング層にクラック又は剥離をより一層生じ難くする観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサン及び上記第2のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X)より求められるアリール基の含有比率がそれぞれ、30モル%以上、70モル%以下であることが好ましい。

【0039】

アリール基の含有比率(モル%) = (上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれるアリール基の平均個数 × アリール基の分子量 / 上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式(X)

【0040】

(第1のオルガノポリシロキサン)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料に含まれている第1のオルガノポリシロキサンは、アルケニル基を有する。ガスバリア性を高め、更に過酷な環境で使用されても、コーティング層にクラック又は剥離をより一層生じ難くする観点からは、第1のオルガノポリシロキサンは、アリール基及びアルケニル基を有することが好ましい。上記アリール基としては、無置換のフェニル基及び置換フェニル基が挙げられる。第1のオルガノポリシロキサンは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0041】

上記第1のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合した水素原子を有さないことが好ましい。上記第1のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合した水素原子を有さず、かつアルケニル基を有することが好ましく、珪素原子に結合した水素原子を有さず、かつアリール基及びアルケニル基を有することがより好ましい。

【0042】

ガスバリア性を高め、更に過酷な環境で使用されても、コーティング層にクラック又は剥離をより一層生じ難くする観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンは、下記式(1)で表され、かつアリール基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。但し、上記第1のオルガノポリシロキサンとして、下記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサン以外の第1のオルガノポリシロキサンを用いてもよい。

【0043】

【化3】



【0044】

上記式(1)中、a、b及びcは、 $a / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ 、 $b / (a + b + c) = 0.40 \sim 1.0$ 及び $c / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ を満たし、R1~R6は、少なくとも1個がアリール基を表し、R4~R6は少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリール基及びアルケニル基以外のR1~R6は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。なお、上記式(1)中、 $(R4R5SiO_{2/2})$ で表される構造単位及び $(R6SiO_{3/2})$ で表される構造単位はそれぞれ、アルコキシ基を有していてもよく、ヒドロ

10

20

30

40

50

キシ基を有していてもよい。

【0045】

上記式(1)は平均組成式を示す。上記式(1)における炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。上記式(1)中のR1～R6は同一であってもよく、異なってもよい。

【0046】

上記式(1)中、(R4R5SiO<sub>2</sub>/2)で表される構造単位における酸素原子部分、(R6SiO<sub>3</sub>/2)で表される構造単位における酸素原子部分はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子部分、アルコキシ基の酸素原子部分、又はヒドロキシ基の酸素原子部分を示す。

10

【0047】

なお、一般に、上記式(1)の各構造単位において、アルコキシ基の含有量は少なく、更にヒドロキシ基の含有量も少ない。これは、一般に、第1のオルガノポリシロキサンを得るために、アルコキシシラン化合物などの有機珪素化合物を加水分解し、重縮合させると、アルコキシ基及びヒドロキシ基の多くは、シロキサン結合の部分骨格に変換されるためである。すなわち、アルコキシ基の酸素原子及びヒドロキシ基の酸素原子の多くは、シロキサン結合を形成している酸素原子に変換される。上記式(1)の各構造単位がアルコキシ基又はヒドロキシ基を有する場合には、シロキサン結合の部分骨格に変換されなかった未反応のアルコキシ基又はヒドロキシ基がわずかに残存していることを示す。後述の式(51)の各構造単位がアルコキシ基又はヒドロキシ基を有する場合に関しても、同様のことがいえる。

20

【0048】

上記式(1)中、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基及びヘキセニル基等が挙げられる。ガスバリア性をより一層高める観点からは、第1のオルガノポリシロキサンにおけるアルケニル基及び上記式(1)中のアルケニル基は、ビニル基又はアリル基であることが好ましく、ビニル基であることがより好ましい。

【0049】

上記式(1)における炭素数1～8の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、イソヘキシル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

30

【0050】

上記第1のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X1)より求められるアリアル基の含有比率は好ましくは30モル%以上、好ましくは70モル%以下である。このアリアル基の含有比率が30モル%以上であると、ガスバリア性がより一層高くなり、コーティング層にクラック及び剥離がより一層生じ難くなる。アリアル基の含有比率が70モル%以下であると、コーティング層の剥離がより一層生じ難くなる。ガスバリア性を更に一層高める観点からは、アリアル基の含有比率は35モル%以上であることがより好ましい。剥離をより一層生じ難くする観点からは、アリアル基の含有比率は、65モル%以下であることがより好ましい。

40

【0051】

アリアル基の含有比率(モル%) = (第1のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれるアリアル基の平均個数 × アリアル基の分子量 / 第1のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式(X1)

【0052】

上記第1のオルガノポリシロキサンとして、上記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサンを用いる場合には、上記式(X1)中、「第1のオルガノポリシロキサン」は、「平均組成式が上記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサン」を示す。

【0053】

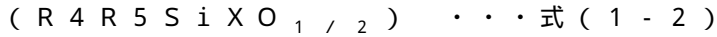
50

上記第1のオルガノポリシロキサンにおけるアリール基がフェニル基である場合には、上記式( X 1 )におけるアリール基はフェニル基を示し、アリール基の含有比率はフェニル基の含有比率を示す。

## 【0054】

上記式( 1 )で表される第1のオルガノポリシロキサンにおいて、 $( R_4 R_5 Si O_{2/2} )$ で表される構造単位(以下、二官能構造単位ともいう)は、下記式( 1 - 2 )で表される構造、すなわち、二官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。

## 【0055】



10

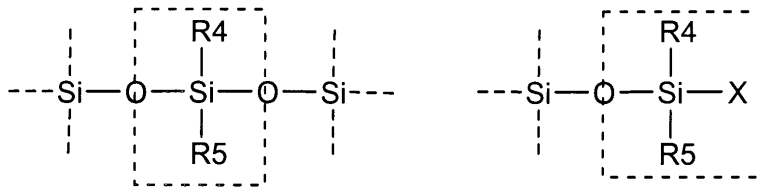
## 【0056】

$( R_4 R_5 Si O_{2/2} )$ で表される構造単位は、下記式( 1 - b )で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、更に下記式( 1 - 2 - b )で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、 $R_4$ 及び $R_5$ で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、 $( R_4 R_5 Si O_{2/2} )$ で表される構造単位に含まれる。具体的には、アルコキシ基がシロキサン結合の部分骨格に変換された場合には、 $( R_4 R_5 Si O_{2/2} )$ で表される構造単位は、下記式( 1 - b )で表される構造単位の破線で囲まれた部分を示す。未反応のアルコキシ基が残存している場合、又はアルコキシ基がヒドロキシ基に変換された場合には、残存アルコキシ基又はヒドロキシ基を有する $( R_4 R_5 Si O_{2/2} )$ で表される構造単位は、下記式( 1 - 2 - b )で表される構造単位の破線で囲まれた部分を示す。また、下記式( 1 - b )で表される構造単位において、 $Si - O - Si$ 結合中の酸素原子は、隣接する珪素原子とシロキサン結合を形成しており、隣接する構造単位と酸素原子を共有している。従って、 $Si - O - Si$ 結合中の1つの酸素原子を「 $O_{1/2}$ 」とする。

20

## 【0057】

## 【化4】



…式(1-b)

…式(1-2-b)

30

## 【0058】

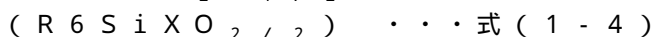
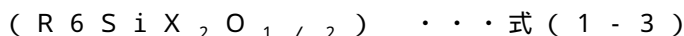
上記式( 1 - 2 )及び( 1 - 2 - b )中、 $X$ は、 $OH$ 又は $OR$ を表し、 $OR$ は、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式( 1 - b )、( 1 - 2 )及び( 1 - 2 - b )中の $R_4$ 及び $R_5$ は、上記式( 1 )中の $R_4$ 及び $R_5$ と同様の基である。

## 【0059】

上記式( 1 )で表される第1のオルガノポリシロキサンにおいて、 $( R_6 Si O_{3/2} )$ で表される構造単位(以下、三官能構造単位ともいう)は、下記式( 1 - 3 )又は( 1 - 4 )で表される構造、すなわち、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。

40

## 【0060】



## 【0061】

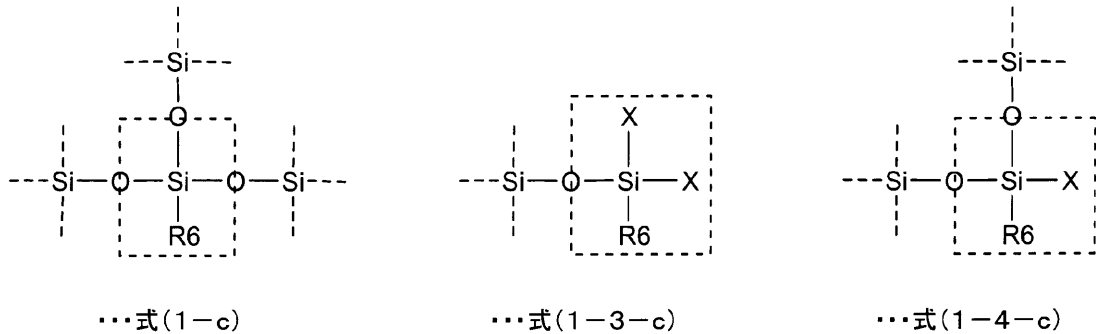
$( R_6 Si O_{3/2} )$ で表される構造単位は、下記式( 1 - c )で表される構造単位の

50

破線で囲まれた部分を含み、更に下記式(1-3-c)又は(1-4-c)で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、R6で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、 $(R_6SiO_{3/2})$ で表される構造単位に含まれる。

【0062】

【化5】



10

【0063】

上記式(1-3)、(1-3-c)、(1-4)及び(1-4-c)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式(1-c)、(1-3)、(1-3-c)、(1-4)及び(1-4-c)中のR6は、

20

【0064】

上記式(1-b)及び(1-c)、式(1-2)~(1-4)、並びに式(1-2-b)、(1-3-c)及び(1-4-c)において、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基及びt-ブトキシ基が挙げられる。

【0065】

上記式(1)中、 $a/(a+b+c)$ は0以上、0.50以下である。 $a/(a+b+c)$ が上記上限以下であると、コーティング層の耐熱性がより一層高くなり、かつコーティング層の剥離をより一層抑制できる。上記式(1)中、 $a/(a+b+c)$ は好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下である。なお、aが0であり、 $a/(a+b+c)$ が0である場合、上記式(1)中、 $(R_1R_2R_3SiO_{1/2})$ の構造単位は存在しない。

30

【0066】

上記式(1)中、 $b/(a+b+c)$ は0.40以上、1.0以下である。 $b/(a+b+c)$ が上記下限以上であると、コーティング層が硬くなりすぎず、コーティング層にクラックが生じ難くなる。上記式(1)中、 $b/(a+b+c)$ は好ましくは0.50以上である。

【0067】

上記式(1)中、 $c/(a+b+c)$ は0以上、0.50以下である。 $c/(a+b+c)$ が上記上限以下であると、コーティング材料の適正な粘度を維持することが容易であり、密着性がより一層高くなる。上記式(1)中、 $c/(a+b+c)$ は好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下、更に好ましくは0.35以下である。なお、cが0であり、 $c/(a+b+c)$ が0である場合、上記式(1)中、 $(R_6SiO_{3/2})$ の構造単位は存在しない。

40

【0068】

上記式(1)中の $c/(a+b+c)$ は0であることが好ましい。すなわち、上記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサンは、下記式(1A)で表される第1のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。これにより、コーティング層にクラックがよ

50

り一層生じ難くなり、かつコーティング層の剥離がより一層生じ難くなる。

【0069】

【化6】



【0070】

上記式(1A)中、a及びbは、 $a/(a+b) = 0 \sim 0.50$ 及び $b/(a+b) = 0.50 \sim 1.0$ を満たし、R1～R5は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリール基及びアルケニル基以外のR1～R5は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

10

【0071】

上記式(1A)中の $a/(a+b)$ は好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下である。上記式(1A)中の $b/(a+b)$ は好ましくは0.55以上、より好ましくは0.60以上である。

【0072】

上記第1のオルガノポリシロキサンについて、テトラメチルシラン(以下、TMS)を基準に $^{29}Si$ -核磁気共鳴分析(以下、NMR)を行うと、置換基の種類によって若干の変動は見られるものの、上記式(1)中の $(R1R2R3SiO_{1/2})$ で表される構造単位に相当するピークは+10～-5ppm付近に現れ、上記式(1)中の $(R4R5SiO_{2/2})$ 及び(1-2)の二官能構造単位に相当する各ピークは-10～-50ppm付近に現れ、上記式(1)中の $(R6SiO_{3/2})$ 、並びに(1-3)及び(1-4)の三官能構造単位に相当する各ピークは-50～-80ppm付近に現れる。

20

【0073】

従って、 $^{29}Si$ -NMRを測定し、それぞれのシグナルのピーク面積を比較することによって上記式(1)中の各構造単位の比率を測定できる。

【0074】

但し、上記TMSを基準にした $^{29}Si$ -NMRの測定で上記式(1)中の構造単位の見分けがつかない場合は、 $^{29}Si$ -NMRの測定結果だけではなく、 $^1H$ -NMRの測定結果を必要に応じて用いることにより、上記式(1)中の各構造単位の比率を見分けることができる。

30

【0075】

(第2のオルガノポリシロキサン)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料に含まれている第2のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合した水素原子を有する。水素原子は、珪素原子に直接結合している。ガスバリア性を高め、更に過酷な環境で使用されても、コーティング層にクラック又は剥離をより一層生じ難くする観点からは、第2のオルガノポリシロキサンは、アリール基及び珪素原子に結合した水素原子を有することが好ましい。上記アリール基としては、無置換のフェニル基及び置換フェニル基が挙げられる。第2のオルガノポリシロキサンは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

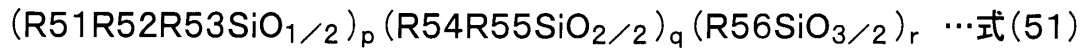
40

【0076】

ガスバリア性を高め、更に過酷な環境で使用されても、コーティング層にクラック又は剥離をより一層生じ難くする観点からは、上記第2のオルガノポリシロキサンは、下記式(51)で表され、かつアリール基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。但し、上記第2のオルガノポリシロキサンとして、下記式(51)で表される第2のオルガノポリシロキサン以外の第2のオルガノポリシロキサンを用いてもよい。

【0077】

## 【化7】



## 【0078】

上記式(51)中、 $p$ 、 $q$ 及び $r$ は、 $p / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$ 及び $r / (p + q + r) = 0.20 \sim 0.80$ を満たし、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個が珪素原子に結合した水素原子を表し、アリール基及び珪素原子に結合した水素原子以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。なお、上記式(51)中、 $(R54R55SiO_{2/2})$ で表される構造単位及び $(R56SiO_{3/2})$ で表される構造単位はそれぞれ、アルコキシ基を有していてもよく、ヒドロキシ基を有していてもよい。

## 【0079】

上記式(51)は平均組成式を示す。上記式(51)における炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。上記式(51)中の $R51 \sim R56$ は同一であってもよく、異なってもよい。

## 【0080】

上記式(51)中、 $(R54R55SiO_{2/2})$ で表される構造単位における酸素原子部分、 $(R56SiO_{3/2})$ で表される構造単位における酸素原子部分はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子部分、アルコキシ基の酸素原子部分、又はヒドロキシ基の酸素原子部分を示す。

## 【0081】

上記式(51)における炭素数1～8の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、ビニル基及びアリル基が挙げられる。

## 【0082】

上記第2のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X51)より求められるアリール基の含有比率は好ましくは30モル%以上、好ましくは70モル%以下である。このアリール基の含有比率が30モル%以上であると、ガスバリア性がより一層高くなり、コーティング層にクラック及び剥離がより一層生じ難くなる。アリール基の含有比率が70モル%以下であると、コーティング層の剥離がより一層生じ難くなる。ガスバリア性を更に一層高める観点からは、アリール基の含有比率は35モル%以上であることがより好ましい。剥離をより一層生じ難くする観点からは、アリール基の含有比率は、65モル%以下であることがより好ましい。

## 【0083】

アリール基の含有比率(モル%) = (第2のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれるアリール基の平均個数 × アリール基の分子量 / 第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式(X51)

## 【0084】

上記第2のオルガノポリシロキサンとして、上記式(51)で表される第1のオルガノポリシロキサンを用いる場合には、上記式(X51)中、「第2のオルガノポリシロキサン」は、「平均組成式が上記式(51)で表される第2のオルガノポリシロキサン」を示す。

## 【0085】

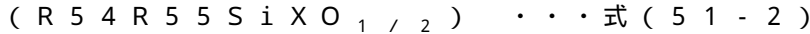
上記第2のオルガノポリシロキサンにおけるアリール基がフェニル基である場合には、上記式(X51)におけるアリール基はフェニル基を示し、アリール基の含有比率はフェニル基の含有比率を示す。

## 【0086】

上記式(51)で表される第2のオルガノポリシロキサンにおいて、 $(R54R55S$

$i O_{2/2}$ ) で表される構造単位 (以下、二官能構造単位ともいう) は、下記式 (51-2) で表される構造、すなわち、二官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。

【0087】

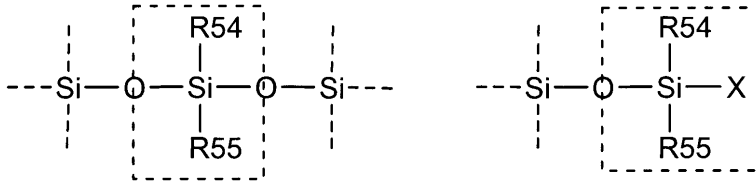


【0088】

( $R54R55SiO_{2/2}$ ) で表される構造単位は、下記式 (51-b) で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、更に下記式 (51-2-b) で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、R54及びR55で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、( $R54R55SiO_{2/2}$ ) で表される構造単位に含まれる。

【0089】

【化8】



…式(51-b)

…式(51-2-b)

10

20

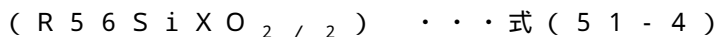
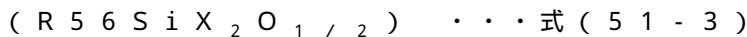
【0090】

上記式 (51-2) 及び (51-2-b) 中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式 (51-b)、(51-2) 及び (51-2-b) 中のR54及びR55は、上記式 (51) 中のR54及びR55と同様の基である。

【0091】

上記式 (51) で表される第2のオルガノポリシロキサンにおいて、( $R56SiO_{3/2}$ ) で表される構造単位 (以下、三官能構造単位ともいう) は、下記式 (51-3) 又は (51-4) で表される構造、すなわち、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。

【0092】



【0093】

( $R56SiO_{3/2}$ ) で表される構造単位は、下記式 (51-c) で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、更に下記式 (51-3-c) 又は (51-4-c) で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、R56で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、( $R56SiO_{3/2}$ ) で表される構造単位に含まれる。

【0094】

30

40



## 【0102】

但し、上記TMSを基準にした $^{29}\text{Si}$ -NMRの測定で上記式(51)中の構造単位の見分けがつかない場合は、 $^{29}\text{Si}$ -NMRの測定結果だけではなく、 $^1\text{H}$ -NMRの測定結果を必要に応じて用いることにより、上記式(51)中の各構造単位の比率を見分けることができる。

## 【0103】

上記第1のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、上記第2のオルガノポリシロキサンの含有量は好ましくは10重量部以上、好ましくは400重量部以下である。第1,第2のオルガノポリシロキサンの含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、ガスバリア性により一層優れたコーティング層を得ることができる。ガスバリア性にさらに一層優れたコーティング層を得る観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、上記第2のオルガノポリシロキサンの含有量はより好ましくは30重量部以上、更に好ましくは50重量部以上、より好ましくは300重量部以下、更に好ましくは200重量部以下である。

10

## 【0104】

(第1,第2のオルガノポリシロキサンの他の性質及びその合成方法)

上記第1,第2のオルガノポリシロキサンのアルコキシ基の含有量は、好ましくは0.1モル%以上、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下である。アルコキシ基の含有量が上記下限以上であると、コーティング層の密着性が高くなる。アルコキシ基の含有量が上記上限以下であると、第1,第2のオルガノポリシロキサン及びコーティング材料の貯蔵安定性が高くなり、コーティング層の耐熱性がより一層高くなる。

20

## 【0105】

上記アルコキシ基の含有量は、第1,第2のオルガノポリシロキサンの平均組成式に含まれるアルコキシ基の量を意味する。

## 【0106】

上記第1,第2のオルガノポリシロキサンはシラノール基を含有しないほうが好ましい。第1,第2のオルガノポリシロキサンがシラノール基を含有しないと、第1,第2のオルガノポリシロキサン及びコーティング材料の貯蔵安定性が高くなる。上記シラノール基は、真空下での加熱により減少させることができる。シラノール基の含有量は、赤外分光法を用いて測定できる。

30

## 【0107】

上記第1,第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量(Mn)は、好ましくは500以上、より好ましくは800以上、更に好ましくは1000以上、好ましくは20000以下、より好ましくは100000以下である。数平均分子量が上記下限以上であると、熱硬化時に揮発成分が少なくなり、高温環境下でコーティング層の厚みが減少しにくくなる。数平均分子量が上記上限以下であると、粘度調節が容易である。

## 【0108】

上記数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレンを標準物質として求めた値である。上記数平均分子量(Mn)は、Waters社製の測定装置(カラム:昭和電工社製 Shodex GPC LF-804(長さ300mm)を2本、測定温度:40、流速:1mL/分、溶媒:テトラヒドロフラン、標準物質:ポリスチレン)を用いて測定された値を意味する。

40

## 【0109】

上記第1,第2のオルガノポリシロキサンを合成する方法としては特に限定されず、アルコキシシラン化合物を加水分解し縮合反応させる方法、並びにクロロシラン化合物を加水分解し縮合させる方法が挙げられる。なかでも、反応の制御の観点からアルコキシシラン化合物を加水分解する方法が好ましい。

## 【0110】

アルコキシシラン化合物を加水分解し縮合反応させる方法としては、例えば、アルコキシシラン化合物を、水と酸性触媒又は塩基性触媒との存在下で反応させる方法が挙げられ

50

る。また、ジシロキサン化合物を加水分解して用いてもよい。

【0111】

上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンにアール基を導入するための有機珪素化合物としては、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、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、メチル(フェニル)ジメトキシシラン、及びフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0112】

上記第1のオルガノポリシロキサンにアルケニル基を導入するための有機珪素化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、メトキシジメチルビニルシラン、ビニルジメチルエトキシシラン及び1, 3 -

10

【0113】

上記第2のオルガノポリシロキサンに珪素原子に結合した水素原子を導入するための有機珪素化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、及び1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

【0114】

上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンを得るために用いることができる他の有機珪素化合物としては、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、イソプロピル(メチル)ジメトキシシラン、シクロヘキシル(メチル)ジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン及びオクチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

【0115】

上記酸性触媒としては、例えば、無機酸、有機酸、無機酸の酸無水物及びその誘導体、並びに有機酸の酸無水物及びその誘導体が挙げられる。

【0116】

上記無機酸としては、例えば、塩酸、リン酸、ホウ酸及び炭酸が挙げられる。上記有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸及びオレイン酸が挙げられる。

30

【0117】

上記塩基性触媒としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド及びアルカリ金属のシラノール化合物が挙げられる。

【0118】

上記アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウムが挙げられる。上記アルカリ金属のアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム - t - ブトキシド、カリウム - t - ブトキシド及びセシウム - t - ブトキシドが挙げられる。

【0119】

上記アルカリ金属のシラノール化合物としては、例えば、ナトリウムシラノレート化合物、カリウムシラノレート化合物及びセシウムシラノレート化合物が挙げられる。なかでも、カリウム系触媒又はセシウム系触媒が好適である。

40

【0120】

(ヒドロシリル化反应用触媒)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料に含まれているヒドロシリル化反应用触媒は、上記第1のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基と、上記第2のオルガノポリシロキサン中の珪素原子に結合した水素原子とをヒドロシリル化反応させる触媒である。

【0121】

上記ヒドロシリル化反应用触媒として、ヒドロシリル化反応を進行させる各種の触媒を

50

用いることができる。上記ヒドロシリル化反応用触媒は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0122】

上記ヒドロシリル化反応用触媒としては、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒及びパラジウム系触媒等が挙げられる。コーティング層の透明性を高くすることができるため、白金系触媒が好ましい。

【0123】

上記白金系触媒としては、白金粉末、塩化白金酸、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体及び白金-カルボニル錯体が挙げられる。特に、白金-アルケニルシロキサン錯体又は白金-オレフィン錯体が好ましい。

10

【0124】

上記白金-アルケニルシロキサン錯体におけるアルケニルシロキサンとしては、例えば、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、及び1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。上記白金-オレフィン錯体におけるオレフィンとしては、例えば、アリルエーテル及び1,6-ヘプタジエン等が挙げられる。

【0125】

上記白金-アルケニルシロキサン錯体及び白金-オレフィン錯体の安定性を向上させることができるため、上記白金-アルケニルシロキサン錯体又は白金-オレフィン錯体に、アルケニルシロキサン、オルガノシロキサンオリゴマー、アリルエーテル又はオレフィンを添加することが好ましい。上記アルケニルシロキサンは、好ましくは1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンである。上記オルガノシロキサンオリゴマーは、好ましくはジメチルシロキサンオリゴマーである。上記オレフィンは、好ましくは1,6-ヘプタジエンである。

20

【0126】

コーティング材料中で、上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量は、金属原子の重量単位で好ましくは0.01ppm以上、より好ましくは1ppm以上、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下である。上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量が上記下限以上であると、コーティング材料を十分に硬化させることが容易であり、コーティング層のガスバリア性をより一層高めることができる。上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量が上記上限以下であると、コーティング層の着色の問題が生じ難い。

30

【0127】

(酸化珪素粒子)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、酸化珪素粒子を含む。該酸化珪素粒子の使用により、コーティング層の耐熱性及び耐光性を損なうことなく、コーティング材料の粘度を適当な範囲に調整できる。従って、コーティング材料の取り扱い性を高めることができる。

【0128】

上記酸化珪素粒子の一次粒子径は、好ましくは5nm以上、より好ましくは8nm以上、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm以下である。上記酸化珪素粒子の一次粒子径が上記下限以上であると、酸化珪素粒子の分散性がより一層高くなり、コーティング層の透明性がより一層高くなる。上記酸化珪素粒子の一次粒子径が上記上限以下であると、25における粘度の上昇効果を十分に得ることができ、かつ温度上昇における粘度の低下を抑制できる。

40

【0129】

上記酸化珪素粒子の一次粒子径は、以下のようにして測定される。光半導体装置用コーティング材料により形成されたコーティング層を透過型電子顕微鏡(商品名「JEM-2100」、日本電子社製)を用いて観察する。視野中の100個の酸化珪素粒子の一次粒子の大きさをそれぞれ測定し、測定値の平均値を一次粒子径とする。上記一次粒子径は、上記酸化珪素粒子が球形である場合には酸化珪素粒子の直径の平均値を意味し、非球形で

50

ある場合には酸化珪素粒子の長径の平均値を意味する。

【0130】

上記酸化珪素粒子のBET比表面積は、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。上記酸化珪素粒子のBET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、コーティング材料の25における粘度を好適な範囲に制御でき、温度上昇における粘度の低下を抑制できる。上記酸化珪素粒子のBET比表面積が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、酸化珪素粒子の凝集が生じ難くなり、分散性を高くすることができ、更にコーティング層の透明性をより一層高くすることができる。

【0131】

上記酸化珪素粒子としては特に限定されず、例えば、フュームドシリカ、熔融シリカ等の乾式法で製造されたシリカ、並びにコロイダルシリカ、ゾルゲルシリカ、沈殿シリカ等の湿式法で製造されたシリカ等が挙げられる。なかでも、揮発成分が少なく、かつ透明性がより一層高いコーティング層を得る観点からは、上記酸化珪素粒子として、フュームドシリカが好適に用いられる。

10

【0132】

上記フュームドシリカとしては、例えば、Aerosil 50 (比表面積： $50\text{ m}^2/\text{g}$ )、Aerosil 90 (比表面積： $90\text{ m}^2/\text{g}$ )、Aerosil 130 (比表面積： $130\text{ m}^2/\text{g}$ )、Aerosil 200 (比表面積： $200\text{ m}^2/\text{g}$ )、Aerosil 300 (比表面積： $300\text{ m}^2/\text{g}$ )、及びAerosil 380 (比表面積： $380\text{ m}^2/\text{g}$ ) (いずれも日本アエロジル社製)等が挙げられる。

20

【0133】

上記酸化珪素粒子は、有機珪素化合物により表面処理されていることが好ましい。この表面処理により、酸化珪素粒子の分散性が非常に高くなり、硬化前のコーティング材料の温度上昇による粘度の低下をより一層抑制できる。

【0134】

上記有機珪素化合物としては特に限定されず、例えば、アルキル基を有するシラン系化合物、ジメチルシロキサン等のシロキサン骨格を有する珪素系化合物、アミノ基を有する珪素系化合物、(メタ)アクリロイル基を有する珪素系化合物、及びエポキシ基を有する珪素系化合物等が挙げられる。上記「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基とメタクリロイル基とを意味する。

30

【0135】

酸化珪素粒子の分散性をさらに一層高める観点からは、上記有機珪素化合物は、ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物、トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物及びポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。また、酸化珪素粒子の分散性をさらに一層高める観点からは、表面処理に用いられる上記有機珪素化合物は、トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物及びポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物の内の少なくとも1種であることが好ましい。

【0136】

有機珪素化合物により表面処理する方法の一例としては、ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物又はトリメチルシリル基を有する有機珪素化合物を用いる場合には、例えば、ジクロロジメチルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシリルクロライド及びトリメチルメトキシシラン等を用いて、酸化珪素粒子を表面処理する方法が挙げられる。ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物を用いる場合には、ポリジメチルシロキサン基の末端にシラノール基を有する化合物及び環状シロキサン等を用いて、酸化珪素粒子を表面処理する方法が挙げられる。

40

【0137】

上記ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子の市販品としては、R974 (比表面積： $170\text{ m}^2/\text{g}$ )、及びR964 (比表面積： $250\text{ m}^2/\text{g}$ ) (いずれも日本アエロジル社製)等が挙げられる。

50

## 【0138】

上記トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子の市販品としては、RX200（比表面積：140 m<sup>2</sup>/g）、及びR8200（比表面積：140 m<sup>2</sup>/g）（いずれも日本アエロジル社製）等が挙げられる。

## 【0139】

上記ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子の市販品としては、RY200（比表面積：120 m<sup>2</sup>/g）（日本アエロジル社製）等が挙げられる。

## 【0140】

上記有機珪素化合物により酸化珪素粒子を表面処理する方法は特に限定されない。この方法としては、例えば、ミキサー中に酸化珪素粒子を添加し、攪拌しながら有機珪素化合物を添加する乾式法、酸化珪素粒子のスラリー中に有機珪素化合物を添加するスラリー法、並びに、酸化珪素粒子の乾燥後に有機珪素化合物をスプレー付与するスプレー法などの直接処理法等が挙げられる。上記乾式法で用いられるミキサーとしては、ヘンシェルミキサー及びV型ミキサー等が挙げられる。上記乾式法では、有機珪素化合物は、直接、又は、アルコール水溶液、有機溶媒溶液若しくは水溶液として添加される。

10

## 【0141】

上記有機珪素化合物により表面処理されている酸化珪素粒子を得るために、光半導体装置用コーティング材料を調製する際に、酸化珪素粒子と上記第1, 第2のオルガノポリシロキサン等のマトリクス樹脂との混合時に、有機珪素化合物を直接添加するインテグレラブレンド法等を用いてもよい。

20

## 【0142】

上記第1のオルガノポリシロキサンと上記第2のオルガノポリシロキサンの合計100重量部に対して、上記酸化珪素粒子の含有量は、好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.5重量部以上、更に好ましくは1重量部以上、好ましくは40重量部以下、より好ましくは35重量部以下である。上記酸化珪素粒子の含有量が上記下限以上であると、硬化時の粘度低下を抑制することが可能になる。上記酸化珪素粒子の含有量が上記上限以下であると、コーティング材料の粘度をより一層適正な範囲に制御でき、かつコーティング層の透明性がより一層高くなる。

## 【0143】

（蛍光体）

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、蛍光体をさらに含んでもよい。また、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、蛍光体を含んでいなくてもよい。この場合には、コーティング材料は、使用時に蛍光体が添加されて、用いられ得る。コーティング材料に蛍光体が添加されても、添加された蛍光体は沈降し難い。

30

## 【0144】

上記蛍光体は、光半導体装置用コーティング材料が表面上に配置される光半導体素子（発光素子）が発する光を吸収し、蛍光を発生することによって、最終的に所望の色の光を得ることができるように作用する。上記蛍光体は、発光素子が発する光によって励起され、蛍光を発生し、発光素子が発する光と蛍光体が発する蛍光との組み合わせによって、所望の色の光を得ることができる。

40

## 【0145】

例えば、発光素子として紫外線LEDチップを使用して最終的に白色光を得ることを目的とする場合には、青色蛍光体、赤色蛍光体及び緑色蛍光体を組み合わせて用いることが好ましい。発光素子として青色LEDチップを使用して最終的に白色光を得ることを目的とする場合には、緑色蛍光体及び赤色蛍光体を組み合わせて用いるか、又は、黄色蛍光体を用いることが好ましい。上記蛍光体は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

## 【0146】

上記青色蛍光体としては特に限定されず、例えば、(Sr, Ca, Ba, Mg)<sub>10</sub>(

50

$\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 等が挙げられる。

【0147】

上記赤色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaSiN}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{LiW}_2\text{O}_8 : (\text{Eu}, \text{Sm})$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_8\text{Cl}_2 : (\text{Eu}, \text{Mn})$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : (\text{Eu}, \text{Mn})$ 等が挙げられる。

【0148】

上記緑色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{SrSiON} : \text{Eu}$ 、 $\text{ZnS} : (\text{Cu}, \text{Al})$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}(\text{Eu}, \text{Mn})$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 等が挙げられる。

10

【0149】

上記黄色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 等が挙げられる。

【0150】

さらに、上記蛍光体としては、有機蛍光体であるペリレン系化合物等が挙げられる。

【0151】

上記蛍光体の体積平均粒径は、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $2\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $25\ \mu\text{m}$ 以下である。

20

【0152】

所望の色の光を得るように、上記蛍光体の含有量は適宜調整でき、特に限定されない。本発明に係る光半導体装置用コーティング材料100重量部に対して、上記蛍光体の含有量は好ましくは0.1重量部以上、好ましくは200重量部以下である。光半導体装置用コーティング材料の蛍光体を除く全成分100重量部に対して、上記蛍光体の含有量は好ましくは0.1重量部以上、好ましくは200重量部以下である。

【0153】

(有機溶剤)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、有機溶剤を含むことが好ましい。該有機溶剤の使用により、コーティング材料の粘度を適性化し、光半導体素子の表面上にコーティング材料を塗布しやすくすることができる。例えば、光半導体素子の表面上に、コーティング材料をスプレー塗布することも可能になる。

30

【0154】

上記有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸プロピレン等のエステル類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等が挙げられる。上記有機溶剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

40

【0155】

光半導体素子の表面上にコーティング材料を塗布しやすくし、均一なコーティング層を形成し、光半導体装置から取り出される光の色の安定性をより一層高める観点からは、上

50

記有機溶剤は、芳香族系炭化水素類の有機溶剤であることが好ましく、トルエン又はキシレンを含むことがより好ましい。

【0156】

上記有機溶剤の含有量は特に限定されない。上記有機溶剤の含有量は、コーティング材料の粘度等を考慮して適宜調整される。上記第1のオルガノポリシロキサンと上記第2のオルガノポリシロキサンの合計100重量部に対して、上記有機溶剤の含有量は、好ましくは1重量部以上、より好ましくは3重量部以上、好ましくは100重量部以下、より好ましくは80重量部以下である。上記有機溶剤の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、コーティング材料の粘度を適度にするのが容易である。

【0157】

(カップリング剤)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、接着性を付与するために、カップリング剤をさらに含んでもよい。

【0158】

上記カップリング剤としては特に限定されず、例えば、シランカップリング剤等が挙げられる。該シランカップリング剤としては、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。カップリング剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0159】

(他の成分)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は、必要に応じて、分散剤、酸化防止剤、消泡剤、着色剤、変性剤、レベリング剤、光拡散剤、熱伝導性フィラー又は難燃剤等の添加剤をさらに含有してもよい。

【0160】

なお、上記第1のオルガノポリシロキサンと、上記第2のオルガノポリシロキサンと、上記酸化珪素粒子と、上記ヒドロシリル化反応用触媒とは、これらを1種又は2種以上含む液を別々に調製しておき、使用直前に複数の液を混合してもよく、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料は2液混合型のコーティング材料であってもよい。例えば、上記第1のオルガノポリシロキサン及びヒドロシリル化反応用触媒を含むA液と、第2のオルガノポリシロキサンを含むB液とを別々に調製しておき、使用直前にA液とB液を混合してもよい。このように上記第1のオルガノポリシロキサン及び上記ヒドロシリル化反応用触媒と上記第2のオルガノポリシロキサンとを別々に、第1の液と第2の液との2液にすることによって保存安定性を向上させることができる。上記酸化珪素粒子、上記蛍光体及び上記有機溶剤はA液に配合してもよく、B液に配合してもよく、A液とB液との双方に配合してもよい。

【0161】

(光半導体装置用コーティング材料の詳細及び用途)

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料のE型粘度計を用いて測定された25における5rpmでの粘度は、好ましくは10mPa・s以上、好ましくは500mPa・s以下である。上記粘度が上記下限以上及び上記上限以下であると、コーティング材料の塗布性が高くなり、光半導体素子の表面上に均一なコーティング層を形成することが容易になる。このため、光半導体装置から発せられる光の色の安定性をより一層高めることができる。

【0162】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料の硬化温度は特に限定されない。該硬化温度は、好ましくは80以上、より好ましくは100以上、好ましくは180以下、より好ましくは150以下である。硬化温度が上記下限以上であると、コーティング

10

20

30

40

50

材料の硬化が十分に進行する。硬化温度が上記上限以下であると、パッケージの熱劣化が起り難い。

【0163】

硬化方式は特に限定されないが、ステップキュア方式を用いることが好ましい。ステップキュア方式は、一旦低温で仮硬化させておき、その後高温で硬化させる方法である。ステップキュア方式の使用により、コーティング材料の硬化収縮を抑えることができる。

【0164】

本発明に係る光半導体装置用コーティング材料の製造方法としては特に限定されず、例えば、ホモディスパー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー、ニーダー、三本ロール又はビーズミル等の混合機を用いて、常温又は加温下で、上記第1のオルガノポリシロキサン、上記第2のオルガノポリシロキサン、上記ヒドロシリル化反应用触媒、及び必要に応じて配合される他の成分を混合する方法等が挙げられる。

10

【0165】

上記発光素子としては、半導体を用いた発光素子であれば特に限定されず、例えば、上記発光素子が発光ダイオードである場合、例えば、基板上にLED形式用半導体材料を積層した構造が挙げられる。この場合、半導体材料としては、例えば、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlN、及びSiC等が挙げられる。

【0166】

上記基板の材料としては、例えば、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、及びGaN単結晶等が挙げられる。また、必要に応じ基板と半導体材料との間にバッファ層が形成されていてもよい。上記バッファ層の材料としては、例えば、GaN及びAlN等が挙げられる。

20

【0167】

本発明に係る光半導体装置としては、具体的には、例えば、発光ダイオード装置、半導体レーザー装置及びフォトプラ等が挙げられる。このような光半導体装置は、例えば、液晶ディスプレイ等のバックライト、照明、各種センサー、プリンター及びコピー機等の光源、車両用計測器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト並びにスイッチング素子等に好適に用いることができる。

【0168】

本発明に係る光半導体装置は、光半導体素子と、該光半導体素子の表面上に配置されたコーティング層とを備える。該コーティング層は、本発明に係る光半導体装置用コーティング材料により形成されている。コーティング層が光半導体素子の表面上に配置されており、かつ該コーティング層を形成するためのコーティング材料が特定の上述した組成を有するので、コーティング層にクラックが生じ難く、剥離が生じ難く、かつ光透過性、耐熱性、耐候性及びガスバリア性を高めることができる。本発明に係る光半導体装置は、上記光半導体素子と上記コーティング層とを封止している封止剤をさらに備えることが好ましい。該封止剤は、コーティング層と別に存在することが好ましい。

30

【0169】

(光半導体装置の実施形態)

40

図1は、本発明の一実施形態に係る光半導体装置を示す正面断面図である。

【0170】

本実施形態の光半導体装置1は、ハウジング2を有する。ハウジング2内にLEDからなる光半導体素子3が実装されている。この光半導体素子3の周囲を、ハウジング2の光反射性を有する内面2aが取り囲んでいる。本実施形態では、光半導体により形成された発光素子として、光半導体素子3が用いられている。

【0171】

内面2aは、内面2aの径が開口端に向かうにつれて大きくなるように形成されている。従って、光半導体素子3から発せられた光のうち、内面2aに到達した光が内面2aにより反射され、光半導体素子3の前方側に進行する。

50

## 【0172】

光半導体素子3の表面3a上には、コーティング層4が配置されている。コーティング層4は、上述した光半導体装置用コーティング材料により形成されている。コーティング層4は、光半導体素子3の上面と側面とを被覆している。光半導体素子3及びコーティング層4を封止するように、内面2aで囲まれた領域内には、封止剤5が充填されている。封止剤5は、コーティング層4の表面4aを被覆している。コーティング層4の厚みは、好ましくは5 $\mu$ m以上、より好ましくは10 $\mu$ m以上、好ましくは200 $\mu$ m以下、より好ましくは150 $\mu$ m以下である。

## 【0173】

なお、図1に示す構造は、本発明に係る光半導体装置の一例にすぎず、光半導体装置の実装構造等は適宜変形され得る。

10

## 【0174】

以下に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されない。

## 【0175】

(合成例1)第1のオルガノポリシロキサンの合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン63g、ジメチルジメトキシシラン90g、ジフェニルジメトキシシラン183g、及びビニルトリメトキシシラン133gを入れ、50で攪拌した。その中に、水酸化カリウム0.8gを水114gに溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、反応液に酢酸0.9gを加え、減圧して揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過により除去して、ポリマー(A)を得た。

20

## 【0176】

得られたポリマー(A)の数平均分子量(Mn)は1700であった。 $^{29}\text{Si-NMR}$ より化学構造を同定した結果、ポリマー(A)は、下記の平均組成式(A1)を有していた。

## 【0177】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.19}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.24}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.26}(\text{ViSiO}_{3/2})_{0.31}$  ...式(A1)

30

## 【0178】

上記式(A1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

## 【0179】

得られたポリマー(A)のフェニル基の含有比率は37モル%であった。

## 【0180】

なお、合成例1及び合成例2~8で得られた各ポリマーの分子量は、10mgにテトラヒドロフラン1mLを加え、溶解するまで攪拌し、GPC測定により測定した。GPC測定では、Waters社製の測定装置(カラム:昭和電工社製 Shodex GPC LF-804(長さ300mm)×2本、測定温度:40、流速:1mL/min、溶媒:テトラヒドロフラン、標準物質:ポリスチレン)を用いた。

40

## 【0181】

(合成例2)第1のオルガノポリシロキサンの合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン96g、ジフェニルジメトキシシラン318g、及びビニルメチルジメトキシシラン119gを入れ、50で攪拌した。その中に、水酸化カリウム0.8gを水108gに溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、反応液に酢酸0.9gを加え、減圧して揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過により除去して、ポリマー(B)を得た。

## 【0182】

得られたポリマー(B)の数平均分子量(Mn)は5300であった。 $^{29}\text{Si-NMR}$

50

Rより化学構造を同定した結果、ポリマー(B)は、下記の平均組成式(B1)を有していた。

【0183】

$(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.25}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.45}(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.30}$  ...式(B1)

【0184】

上記式(B1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

【0185】

得られたポリマー(B)のフェニル基の含有比率は52モル%であった。

【0186】

(合成例3)第1のオルガノポリシロキサンの合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメチルメトキシシラン6.3g、ジメチルジメトキシシラン8.9g、ジフェニルジメトキシシラン31.8g、及びビニルメチルジメトキシシラン11.9gを入れ、50で攪拌した。その中に、水酸化カリウム0.8gを水107gに溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、反応液に酢酸0.9gを加え、減圧して揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過により除去して、ポリマー(C)を得た。

【0187】

得られたポリマー(C)の数平均分子量(Mn)は5000であった。 $^{29}\text{Si-NMR}$ より化学構造を同定した結果、ポリマー(C)は、下記の平均組成式(C1)を有していた。

【0188】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.24}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.45}(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.30}$  ...式(C1)

【0189】

上記式(C1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

【0190】

得られたポリマー(C)のフェニル基の含有比率は52モル%であった。

【0191】

(合成例4)第2のオルガノポリシロキサンの合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン31g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン50g、ジメチルジメトキシシラン10.8g、及びフェニルトリメトキシシラン20.8gを入れ、50で攪拌した。その中に、塩酸1.4gと水101gの溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーにヘキサン150gと酢酸エチル150gとを添加し、イオン交換水300gで10回洗浄を行い、減圧して揮発成分を除去してポリマー(D)を得た。

【0192】

得られたポリマー(D)の数平均分子量(Mn)は1000であった。 $^{29}\text{Si-NMR}$ より化学構造を同定した結果、ポリマー(D)は、下記の平均組成式(D1)を有していた。

【0193】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.09}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.23}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.27}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}$  ...式(D1)

【0194】

上記式(D1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。

【0195】

得られたポリマー(D)のフェニル基の含有比率は33モル%であった。

10

20

30

40

50

## 【0196】

(合成例5)第2のオルガノポリシロキサンの合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン16g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン50g、ジメチルジメトキシシラン36g、ジフェニルジメトキシシラン183g、フェニルトリメトキシシラン149g、及びビニルトリメトキシシラン45gを入れ、50で攪拌した。その中に、塩酸1.4gと水104gの溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーにヘキサン150gと酢酸エチル150gとを添加し、イオン交換水300gで10回洗浄を行い、減圧して揮発成分を除去してポリマー(E)を得た。

10

## 【0197】

得られたポリマー(E)の数平均分子量(Mn)は1000であった。<sup>29</sup>Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(E)は、下記の平均組成式(E1)を有していた。

## 【0198】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.05}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.23}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.09}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.26}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.27}(\text{ViSiO}_{3/2})_{0.10}$  ...式(E1)

## 【0199】

上記式(E1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

20

## 【0200】

得られたポリマー(E)のフェニル基の含有比率は51モル%であった。

## 【0201】

(合成例6)第2のオルガノポリシロキサンの合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン31g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン40g、ジフェニルジメトキシシラン110g、フェニルトリメトキシシラン268g、及びビニルトリメトキシシラン45gを入れ、50で攪拌した。その中に、塩酸1.4gと水116gの溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーにヘキサン150gと酢酸エチル150gとを添加し、イオン交換水300gで10回洗浄を行い、減圧して揮発成分を除去してポリマー(F)を得た。

30

## 【0202】

得られたポリマー(F)の数平均分子量(Mn)は1100であった。<sup>29</sup>Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(F)は、下記の平均組成式(F1)を有していた。

## 【0203】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.09}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.19}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.16}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.46}(\text{ViSiO}_{3/2})_{0.10}$  ...式(F1)

40

## 【0204】

上記式(F1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

## 【0205】

得られたポリマー(F)のフェニル基の含有比率は51モル%であった。

## 【0206】

(合成例7)第1のオルガノポリシロキサンの合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン94g、ジメチルジメトキシシラン99g、ジフェニルジメトキシシラン92g、及びビニルトリメトキシシラン133gを入れ、50で攪拌した。その中に、水酸化カリウム0.8gを水108gに溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に5

50

0 で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、反応液に酢酸0.9gを加え、減圧して揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過により除去して、ポリマー(G)を得た。

【0207】

得られたポリマー(G)の数平均分子量(Mn)は1800であった。<sup>29</sup>Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(G)は、下記の平均組成式(G1)を有していた。

【0208】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.29}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.27}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.13}(\text{ViSiO}_{3/2})_{0.31}$  ...式(G1)

10

【0209】

上記式(G1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

【0210】

得られたポリマー(G)のフェニル基の含有比率は21モル%であった。

【0211】

(合成例8)第2のオルガノポリシロキサン合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン31g、1,1,3,3-ヘキサメチルジシロキサン50g、ジメチルジメトキシシラン140g、ジフェニルジメトキシシラン59g、フェニルトリメトキシシラン48g、及びビニルトリメトキシシラン45gを入れ、50で攪拌した。その中に、塩酸1.4gと水92gの溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーにヘキサン150gと酢酸エチル150gとを添加し、イオン交換水300gで10回洗浄を行い、減圧して揮発成分を除去してポリマー(H)を得た。

20

【0212】

得られたポリマー(H)の数平均分子量(Mn)は600であった。<sup>29</sup>Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(H)は、下記の平均組成式(H1)を有していた。

【0213】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.09}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.24}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.38}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.08}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.10}(\text{ViSiO}_{3/2})_{0.10}$  ...式(H1)

30

【0214】

上記式(H1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

【0215】

得られたポリマー(H)のフェニル基の含有比率は23モル%であった。

【0216】

(実施例1)

ポリマーA(10g)、ポリマーD(10g)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(コーティング材料中での白金元素の含有量が10ppmとなる量)、酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積120m<sup>2</sup>/g、日本アエロジル社製)1g、蛍光体粉末(体積平均粒径17μm、比重4.7、「EY4453」、インタマティックス社製)5g、及び有機溶剤であるトルエン5gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用コーティング材料を得た。

40

【0217】

(実施例2)

ポリマーB(10g)、ポリマーD(10g)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(コーティング材料中での白金元素の含有量が10ppmとなる量)、酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキ

50

サン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、日本アエロジル社製)  $1 \text{ g}$ 、蛍光体粉末(体積平均粒径  $17 \mu\text{m}$ 、比重  $4.7$ 、「EY4453」、インタマティックス社製)  $5 \text{ g}$ 、及び有機溶剤であるトルエン  $5 \text{ g}$  を混合し、脱泡を行い、光半導体装置用コーティング材料を得た。

【0218】

(実施例3)

ポリマーC ( $10 \text{ g}$ )、ポリマーD ( $10 \text{ g}$ )、白金の  $1, 3$ -ジビニル- $1, 1, 3$ ,  $3$ -テトラメチルジシロキサン錯体(コーティング材料中での白金元素の含有量が  $10 \text{ ppm}$ となる量)、酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、日本アエロジル社製)  $1 \text{ g}$ 、蛍光体粉末(体積平均粒径  $17 \mu\text{m}$ 、比重  $4.7$ 、「EY4453」、インタマティックス社製)  $5 \text{ g}$ 、及び有機溶剤であるトルエン  $5 \text{ g}$  を混合し、脱泡を行い、光半導体装置用コーティング材料を得た。

10

【0219】

(実施例4)

ポリマーC ( $10 \text{ g}$ )、ポリマーE ( $10 \text{ g}$ )、白金の  $1, 3$ -ジビニル- $1, 1, 3$ ,  $3$ -テトラメチルジシロキサン錯体(コーティング材料中での白金元素の含有量が  $10 \text{ ppm}$ となる量)、酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、日本アエロジル社製)  $1 \text{ g}$ 、蛍光体粉末(体積平均粒径  $17 \mu\text{m}$ 、比重  $4.7$ 、「EY4453」、インタマティックス社製)  $5 \text{ g}$ 、及び有機溶剤であるトルエン  $5 \text{ g}$  を混合し、脱泡を行い、光半導体装置用コーティング材料を得た。

20

【0220】

(実施例5)

ポリマーC ( $10 \text{ g}$ )、ポリマーF ( $10 \text{ g}$ )、白金の  $1, 3$ -ジビニル- $1, 1, 3$ ,  $3$ -テトラメチルジシロキサン錯体(コーティング材料中での白金元素の含有量が  $10 \text{ ppm}$ となる量)、酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、日本アエロジル社製)  $1 \text{ g}$ 、蛍光体粉末(体積平均粒径  $17 \mu\text{m}$ 、比重  $4.7$ 、「EY4453」、インタマティックス社製)  $5 \text{ g}$ 、及び有機溶剤であるトルエン  $5 \text{ g}$  を混合し、脱泡を行い、光半導体装置用コーティング材料を得た。

30

【0221】

(実施例6)

ポリマーG ( $10 \text{ g}$ )、ポリマーH ( $10 \text{ g}$ )、白金の  $1, 3$ -ジビニル- $1, 1, 3$ ,  $3$ -テトラメチルジシロキサン錯体(コーティング材料中での白金元素の含有量が  $10 \text{ ppm}$ となる量)、酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積  $120 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、日本アエロジル社製)  $1 \text{ g}$ 、蛍光体粉末(体積平均粒径  $17 \mu\text{m}$ 、比重  $4.7$ 、「EY4453」、インタマティックス社製)  $5 \text{ g}$ 、及び有機溶剤であるトルエン  $5 \text{ g}$  を混合し、脱泡を行い、光半導体装置用コーティング材料を得た。

40

【0222】

(比較例1)

ポリマーA ( $10 \text{ g}$ )、ポリマーD ( $10 \text{ g}$ )、白金の  $1, 3$ -ジビニル- $1, 1, 3$ ,  $3$ -テトラメチルジシロキサン錯体(コーティング材料中での白金元素の含有量が  $10 \text{ ppm}$ となる量)、蛍光体粉末(体積平均粒径  $17 \mu\text{m}$ 、比重  $4.7$ 、「EY4453」、インタマティックス社製)  $5 \text{ g}$ 、及び有機溶剤であるトルエン  $5 \text{ g}$  混合し、脱泡を行い、光半導体装置用コーティング材料を得た。

【0223】

(封止剤Xの作製)

ポリマーA ( $10 \text{ g}$ )、ポリマーD ( $10 \text{ g}$ )、及び白金の  $1, 3$ -ジビニル- $1, 1$

50

、3,3-テトラメチルジシロキサン錯体（封止剤X中での白金元素の含有量が10ppmとなる量）を混合し、脱泡を行い、光半導体装置用封止剤Xを得た。

【0224】

（蛍光体入りの封止剤Yの作製）

ポリマーA（10g）、ポリマーD（10g）、及び白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体（封止剤Y中での白金元素の含有量が10ppmとなる量）、酸化珪素微粒子（AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積120m<sup>2</sup>/g、日本アエロジル社製）0.4g、及び蛍光体粉末（体積平均粒径17μm、比重4.7、「EY4453」、インタマティックス社製）0.8gを混合し、脱泡を行い、蛍光体入りの光半導体装置用封止剤Yを得た。

10

【0225】

（評価）

（25における粘度の測定）

E型粘度計（TV-22型、東機産業社製）を用いて、得られた光半導体装置用コーティング材料の25における5rpmでの粘度を測定した。

【0226】

（蛍光体の安定性）

得られた光半導体用コーティング材料をサンプル瓶に入れ、23で1時間放置した。1時間後、蛍光体の沈降が発生しない場合を「○」、蛍光体の沈降が発生する場合を「×」と判定した。

20

【0227】

（光半導体装置の作製）

銀めっきされたリード電極付きポリフタルアミド製ハウジング材に、ダイボンド材によって主発光ピークが460nmの発光素子が実装されており、発光素子とリード電極とが金ワイヤーで接続されている構造において、発光素子の表面上に得られた光半導体装置用コーティング材料をスプレー塗布し、80で1時間、120で1時間、150で2時間加熱して硬化させ、発光素子の表面上に厚み150μmのコーティング層を形成した。次に、得られた封止剤Xを注入し、150で2時間加熱して硬化させ、光半導体装置Xを作製した。

30

【0228】

また、銀めっきされたリード電極付きポリフタルアミド製ハウジング材に、ダイボンド材によって主発光ピークが460nmの発光素子が実装されており、発光素子とリード電極とが金ワイヤーで接続されている構造において、光半導体装置用コーティング材料でコーティング層を形成せずに、得られた蛍光体入りの光半導体用封止剤Yを注入し、150で2時間加熱して硬化させ、光半導体装置Yを作製した（参考例）。

【0229】

得られた光半導体装置X、Yにおいて、色の安定性及び角度依存性を評価した。さらに、得られた光半導体装置Xを用いて、下記の熱衝撃試験を実施した。

【0230】

（色の安定性評価）

得られた光半導体装置X20個及び得られた光半導体装置Y20個において、発光素子に60mAの電流を流した時の色度を、光度測定装置（「OL770」、オプトロニクスラボラトリーズ社製）を用いて測定した。20個の色度（x）の平均値から色度の最大値、最小値が5%以内であるときを「○」、5%以上であるときを「×」と判定した。図2に示すように、LEDの正面を0°での色度（x）を求めた。

40

【0231】

（角度依存性）

得られた光半導体装置X及び得られた光半導体装置Yにおいて、発光素子に60mAの電流を流した時の0°と70°での色度を、23の温度下で、光度測定装置（「OL7

50

70」、オプトロニックラボラトリーズ社製)のゴニオメーターを用いて測定した。図2に示すように、LEDの正面を0°とする。0°を基準として70°での色度(x)の変化率を求めた。変化率が3%未満である場合を「○」、変化率が3%以上である場合を「×」と判定した。

## 【0232】

(熱衝撃試験)

得られた光半導体装置Xを、液槽式熱衝撃試験機(「TSB-51」、ESPEC社製)を用いて、-50℃で5分間保持した後、135℃まで昇温し、135℃で5分間保持した後-50℃まで降温する過程を1サイクルとする冷熱サイクル試験を実施した。500サイクル、1000サイクル及び1500サイクル後にそれぞれ20個のサンプルを取り出した。

10

## 【0233】

実体顕微鏡(「SMZ-10」、ニコン社製)にてサンプルを観察した。20個のサンプルのコーティング層にそれぞれクラックが生じているか否か、又はコーティング層が発光素子から剥離しているか否かを観察し、クラック又は剥離が生じたサンプルの数(NG数)を数えた。

## 【0234】

結果を下記の表1に示す。

## 【0235】

## 【表1】

20

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	参考例
粘度(mPa·s)		280	290	260	300	380	230	160	-
蛍光体の安定性		○	○	○	○	○	○	×	-
色の安定性		○	○	○	○	○	○	×	○
角度依存性		○	○	○	○	○	○	○	×
熱衝撃試験 (NG数)	500サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	-
	1000サイクル	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	-
	1500サイクル	3/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	5/20	-

30

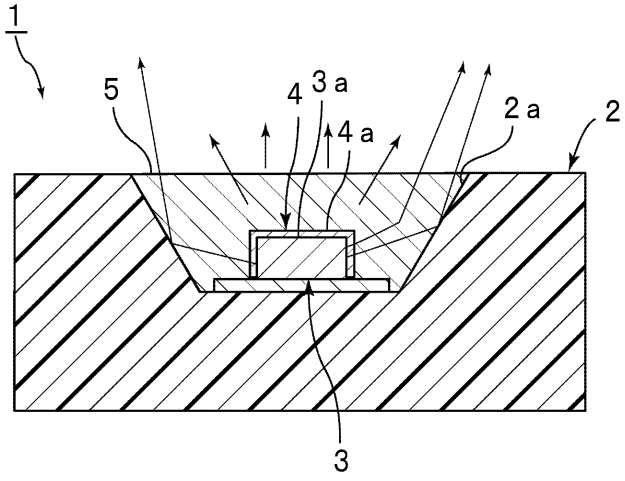
## 【符号の説明】

## 【0236】

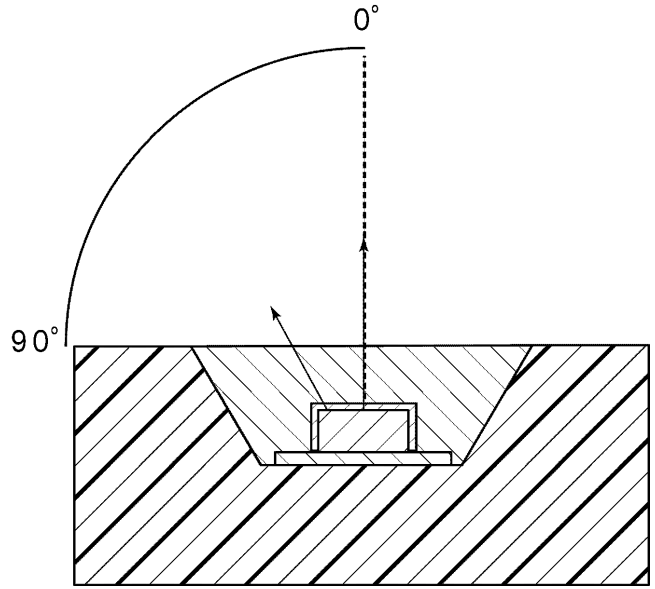
- 1 ... 光半導体装置
- 2 ... ハウジング
- 2 a ... 内面
- 3 ... 光半導体素子
- 3 a ... 表面
- 4 ... コーティング層
- 4 a ... 表面
- 5 ... 封止剤

40

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 乾 靖  
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 国広 良隆  
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 金 千鶴  
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 小林 祐輔  
大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CP04X CP14W GQ05  
5F041 AA11 AA14 CB36 DA12 DA20 DA76 DB09 FF11  
5F141 AA11 AA14 CB36 FF11