

明 細 書

発明の名称：

銀変色防止剤、銀変色防止樹脂組成物、銀変色防止方法、及びこれを使用した発光ダイオード

技術分野

[0001] 本発明は銀もしくは銀メッキ部の変色防止剤、特に、発光ダイオードで用いられる銀もしくは銀メッキ部の変色防止剤、変色防止樹脂組成物、変色防止方法、及びこれを使用した発光ダイオードに関する。

背景技術

[0002] 有機亜鉛化合物の中で代表的な物として、脂肪酸亜鉛化合物（例えばステアリン酸亜鉛）などの金属石鹸と呼ばれる化合物は、その滑性特性を活かして合成樹脂、錠剤成型時の滑剤や離型剤としての用途が知られている。また、芳香族カルボン酸亜鉛化合物として、例えば安息香酸亜鉛は、化合物自体の特性である抗菌剤としての用途（特許文献 1）が知られている。脂肪酸亜鉛化合物及び芳香族カルボン酸亜鉛化合物に共通した用途として、塩化ビニル樹脂フィルムなどへの安定剤（特許文献 2）や縮合型シリコーン樹脂などの縮合触媒、縮合促進剤（特許文献 3）などが知られている。また近年では、付加反応型シリコーンゴム上部にブリードアウトさせ硬度の低いシリコーンゴム表面のベタツキを軽減させるゴム改質用途（特許文献 4）なども知られている。しかし、これら有機亜鉛化合物自体が、銀の変色防止効果、特に発光ダイオードで用いられる銀メッキ部の変色防止効果を有することはまだ知られていない。

[0003] 発光ダイオードでは、ダイオードチップへ電流を供給するためにリードフレームがチップ近傍または真下に配置される場合が多い。このためチップから発した光を有効に利用するためにリードフレーム自体にも反射率の高い金属を用いるか又はメッキすることが要求される。中でも銀は可視光線の反射率が高いことから、発光ダイオード用リードフレームのメッキ素材として使

用される例が多い。

しかし、銀は一般的に変質しやすい素材であり、特に硫黄元素とは反応性が高く、硫化銀となって黒色へ変質することが知られている。そのため、銀を変色させる硫黄系ガスなどからリードフレームを保護する目的で、エポキシ樹脂などで封止して使用されるのが一般的であった。実際にエポキシ樹脂で封止された発光ダイオードは銀の変質を抑えることが可能であり、市場で問題になることはなかった。

[0004] 近年発光ダイオードも460nm近傍の短波長の光を発光する製品が開発され、さらに高輝度化が進んだために発光時に熱も多く発生するようになった。従来のエポキシ樹脂を使用した封止材では短波長の光と熱の影響で封止樹脂自体が着色し使用出来ないことが判明してきた。そのため、最近では、耐光と耐熱に強いシリコン樹脂（軟らかいゴムタイプや硬質のレジンタイプがある）を封止材として採用することが多くなってきている。しかし、シリコン樹脂は、エポキシ樹脂に比べガス透過性が非常に高く、前記した銀を変色させる硫黄系ガスを簡単に透過させる。該透過ガスは、封止内部の銀メッキ部などを変色させるため、銀メッキ部の反射率が低下する。その結果として、照度が低下する。そのため、銀メッキフレームへのシリコン樹脂封止の問題点として、この点での耐久性低下が指摘されている。市場では銀の変色を避け、信頼性を確保するために化学的に安定した金メッキへと移行せざるを得ない状況にある。しかし金の価格は銀のそれに比べ高く高価であり経済性という面では不利であり、さらに何よりも金メッキに変更することで光の反射率が大きく低下（最大数十%とも言われている）するという重要な課題を抱えている。封止材としてシリコン樹脂を用いた際にも、銀の変色を防止し、その反射率の耐久性を確保できる技術が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第2772445号

特許文献2：特許第3385578号

特許文献3：特開2008-274272

特許文献4：特開2010-43136

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、銀メッキ等の銀の表面、特に、発光ダイオードで使われている銀メッキ部の硫黄系ガスによる変色防止効果を発揮し維持できる銀変色防止剤、変色防止樹脂組成物及び変色防止方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、亜鉛化合物、特に亜鉛塩又は亜鉛錯体が銀の変色を防止するのに有効であることを見だし、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、次の(1)～(25)に関する。

(1)

亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む銀変色防止剤を製造するための亜鉛塩又は亜鉛錯体の使用。

(2) 銀変色防止剤が発光ダイオード用銀変色防止剤である(1)に記載

の使用。

(3) 銀変色防止剤が炭素数が3～20のカルボキシル酸化合物亜鉛塩、燐酸亜鉛塩、燐酸エステル亜鉛塩及びカルボニル化合物亜鉛錯体からなる群から選択される少なくとも一種を有効成分として含む銀変色防止剤である(1)

または(2)に記載の使用。

(4) 銀変色防止剤が炭素数が3～20の脂肪族カルボキシル酸亜鉛塩を有効

成分として含む銀変色防止剤である(1)～(3)の何れか一項に記載の使

用。

(5) 該脂肪族カルボキシル酸亜鉛塩が飽和又は不飽和脂肪酸亜鉛塩である(

4)に記載の使用。

(6) 該脂肪族カルボキシル酸亜鉛塩が、2-エチルヘキシル酸亜鉛、ネオデ

カニ酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ウン

デシレン酸亜鉛、及びナフテン酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種である（５）に記載の使用。

（７） 該脂肪族カルボン酸亜鉛塩が、少なくともシクロペンタン骨格又はシクロヘキサン骨格の何れか一方を有する脂環カルボン酸の亜鉛塩である（４）または（５）に記載の使用。

[0008] （８） 有効成分として、燐酸エステル及び／又は燐酸の亜鉛塩を含む銀変色防止剤である（１）～（７）の何れか一項に記載の使用。

（９） 有効成分として、亜鉛アセチルアセトナート錯体を含む銀変色防止剤である（１）～（８）の何れか一項に記載の使用。

（１０） 銀変色防止剤が、更に溶媒を含み、かつ、該溶媒中に０．００５～１重量％の亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む銀変色防止剤である（１）～（９）の何れか一項に記載の使用。

（１１） 亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方及び封止樹脂を含有し、該樹脂１００重量部に対して該亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を０．０５～１０重量部含有する発光ダイオード用銀変色防止樹脂組成物。

（１２） 樹脂組成物の硬化物の硬度としてＪＩＳ Ｋ ７２１５ のデュロメータ タイプＡで測定した硬さが７０を越える（１１）に記載の銀変色防止樹脂組成物。

（１３） 樹脂組成物の硬化物の屈折率が１．４５を越える（１１）または（１２）に記載の銀変色防止樹脂組成物。

（１４） 封止樹脂がシリコーン骨格を含む封止樹脂である（１１）～（１３）の何れか一項に記載の銀変色防止樹脂組成物。

（１５） 銀の表面に、（１）～（１０）のいずれか一項に記載の銀変色防止剤を適用する銀変色防止方法。

（１６） 銀の表面が発光ダイオードの銀の表面である（１５）に記載の銀変色防止方法。

[0009] （１７） 上記（１）に記載の銀変色防止剤が、更に溶媒を含み、かつ、該

溶媒中に0.005～1重量%の亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む銀変色防止剤である（15）または（16）に記載の銀変色防止方法。

（18） （11）～（14）の何れか一項に記載の銀変色防止樹脂組成物を、発光ダイオードの銀の表面に適用する銀変色防止方法。

（19） 銀の表面に、亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を含む銀変色防止剤の乾燥皮膜又は硬化物被膜を有する発光ダイオード。

（20） 銀変色防止剤の乾燥皮膜又は硬化物被膜上を封止樹脂で封止した上記（19）に記載の発光ダイオード。

（21） （11）～（14）の何れか一項に記載の銀変色防止樹脂組成物で、銀の表面を封止した発光ダイオード。

（22） 封止樹脂が、付加反応により硬化し、かつ、硬化後、JIS K 7215 のデュロメータ タイプAで測定した硬度が、70を越える硬化物を形成するシリコン樹脂である（19）または（20）に記載の発光ダイオード。

（23） 亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む、該有効成分を希釈剤100重量部に対して、0.005～1重量部の割合で含む銀変色防止剤。

（24） 希釈剤が有機溶媒である（23）に記載の銀変色防止剤。

（25） 希釈剤がシリコン樹脂である（23）に記載の銀変色防止剤。

発明の効果

[0010] 本発明による銀変色防止剤で、銀を使用した製品の銀部を被覆した場合、銀部の硫化水素等での変色を長期にわたり防止することができる。例えば、銀メッキ部を有する発光ダイオード等の銀部の表面を本発明による銀変色防止剤で被覆した場合、具体的には該銀変色防止剤の乾燥被膜又は樹脂硬化物で被覆した該発光ダイオードは硫化水素の存在下での過酷試験においても長期に銀部の変色はみられず、発光ダイオードの照度低下を防止することができる。また、本発明の銀変色防止樹脂組成物で封止した発光ダイオードも同

様な効果を達成することができる。従って、本発明によれば、硫化水素等の銀を変色させるガスを透過させるシリコーン樹脂を封止樹脂として使用しても、照度低下がなく耐久性に優れる発光ダイオードを得ることができるという利点を有する。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明においては、銀の変色防止剤の有効成分として、亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を用いることを特徴とする。本発明は銀を使用した製品の銀部の変色防止に有用であり、特に、発光ダイオードにおける反射用の銀メッキ部の変色防止に有用である。本発明において、該銀の変色を防止するメカニズムは明らかでないが、亜鉛塩又は亜鉛錯体が、銀を変色させる化合物、例えば硫化水素などと反応し、又は物理的に吸着する等して硫化ガスが銀部に到着するのを阻害することにより、銀の変色を防止するものと考えられる。

[0012] 本発明における銀変色防止剤の有効成分としては、亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体（以下場合により、該亜鉛化合物とも言う）を何れも使用しうる。亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体としては、亜鉛イオン又は亜鉛原子を中心元素とした、有機酸又はリン酸化合物との塩及び／又は有機化合物との錯体であって、カウンターイオンまたは配位子として、カルボン酸化合物、燐酸エステル、燐酸、およびカルボニル化合物からなる群から選択される少なくとも一種または該化合物のイオンを有する化合物が好ましい。

上記のカルボン酸化合物としては、例えば、炭素数が3～20のカルボン酸化合物を挙げることができる。該炭素数が3～20のカルボン酸化合物としては、脂肪族カルボン酸を挙げることができる。より具体的には、炭素数が3～20の飽和脂肪酸、炭素数が3～20の不飽和脂肪酸、および炭素数5～9の脂環カルボン酸等の炭素数が3～20の脂肪族カルボン酸を挙げることができる。なかでも樹脂への相溶性を考慮すると、好ましくは炭素数が6～20、より好ましくは6～18のカルボン酸化合物である。また場合により7～17のカルボン酸化合物も好ましい。該カルボン酸化合物としては、通常脂肪族カルボン酸が好ましい。上記の炭素数3～20の脂肪族カルボ

ン酸としては鎖状又は環状何れでも良い。炭素数が6～20、より好ましくは6～18の脂肪族カルボン酸がより好ましい。該鎖状脂肪族カルボン酸における炭素鎖は直鎖であっても分岐していてもよい。また、通常飽和脂肪族カルボン酸が好ましい。

好ましい、カルボン酸化合物の亜鉛塩としては、上記のカルボン酸化合物の亜鉛塩を挙げることができる。より具体的には、炭素数が3～20の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩が好ましく、炭素数が6～20の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩がより好ましく、炭素数が6～18の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩が更

に好ましい。

[0013] 炭素数が6～20の飽和脂肪族カルボン酸の亜鉛塩としては、具体的に、2-エチルヘキシル酸亜鉛（オクチル酸亜鉛）、ネオデカノ酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ウンデシル酸亜鉛、ナフテン酸（主成分シクロペンタン及びシクロヘキサンのカルボン酸）亜鉛などを挙げることができる、これらは樹脂への溶解性の観点から好ましい。より好ましくは、2-エチルヘキシル酸亜鉛（オクチル酸亜鉛）、ウンデシル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛またはステアリン酸亜鉛であり、2-エチルヘキシル酸亜鉛またはステアリン酸亜鉛は更に好ましく、2-エチルヘキシル酸亜鉛が最も好ましい。

脂環カルボン酸亜鉛としては、炭素数5～9の脂環カルボン酸亜鉛を挙げることができる、例えばシクロペンタンカルボン酸、又は、シクロヘキサノカルボン酸などのシクロペンタン及び／又はシクロヘキサノ骨格を有する脂環カルボン酸の亜鉛塩が挙げられ、具体的にはナフテン酸亜鉛を挙げるこ

とが出来る。

本発明において最も好ましい亜鉛塩の一つは、2-エチルヘキシル酸亜鉛である。

[0014] 燐酸エステルとしては、モノアルキルエステル、ジアルキルエステル、トリアルキルエステルが挙げられ、前記においてアルキル基としては、メチル基、イソプロピル基、ブチル基、2-エチルヘキシル基、オクチル基、イソ

デシル基、イソステアリル基、デカニル基、セチル基などのC 1～C 20アルキル基が挙げられ、C 6～C 20アルキル基が好ましい。なかでも2-エチルヘキシル基のタイプは液状であり作業性を考慮するとより好ましい。

本発明におけるカルボニル化合物としては、上記の亜鉛塩を形成する脂肪族カルボン酸化合物以外の、亜鉛と錯体を形成するカルボニル基含有化合物であり、例えばアセチルアセトンなどを挙げることができる。該錯体としては、2, 4 ペンタジオンを配位子とした、亜鉛アセチルアセトナートが好ましい。

その他の亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体としては、安息香酸亜鉛、p-tert-ブチル安息香酸亜鉛、フェノールスルホン酸亜鉛、亜鉛(I I) = ジオクタノアート、ジエチル亜鉛、シアン化亜鉛、ホウ酸亜鉛、亜鉛(I I) = ジドデカノアート、フタル酸亜鉛、炭酸亜鉛、グルコン酸亜鉛、メタクリル酸亜鉛、8-ヒドロキシキノリン亜鉛錯塩、アミノ酢酸亜鉛(例えばグリシン亜鉛キレート化合物)、アルキル(C 4～12)安息香酸亜鉛、ブロム酢酸亜鉛などが挙げられる。

これら亜鉛化合物は液体から固形のものまで使用が可能であり、1種もしくは2種以上のものを混合しても銀への変色効果を発揮することができる。

好ましい亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体としては、炭素数が6～20の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩、リン酸C 6～C 20アルキルエステルの亜鉛塩又はカルボニル化合物との亜鉛錯体を挙げることができる。カルボニル化合物との亜鉛錯体としては亜鉛アセチルアセトナートが好ましい。

[0015] 本発明の銀変色防止剤は、亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を有効成分とするものであれば、該有効成分だけでも、また、該有効成分と希釈剤(例えば溶媒や樹脂等)との混合物であってもよい。通常使用上の便宜などの点から、該有効成分と希釈剤を含む組成物として使用される。該希釈剤を含む銀変色防止剤の場合、有効成分濃度は特に限定されない。通常、使用の便宜上、そのまま使用出来る濃度が好ましい。そのまま使用出来る濃度としては、希釈剤100重量部に対して、有効成分が0.005重量部以上が好ましく、通

常0.005～10重量部程度、好ましくは0.005～1重量部程度の割合である。

上記の希釈剤としては、有機溶媒又は銀の表面を被覆できる樹脂であれば何れも使用することが出来る。該樹脂としては、発光ダイオード等を使用する場合は、硬化性樹脂が好ましい。硬化性樹脂としては、銀の表面を被覆した後、硬化する樹脂であれば何れも使用することが出来る。通常発光ダイオードの封止に使用出来る樹脂（封止樹脂）が好ましい。

[0016] 本発明の銀変色防止剤は、亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を銀の表面に存在させることでその効果をより有効に発揮することができる。本発明の銀変色防止剤によって変色防止効果が得られる銀としては、硫黄元素により変質を受ける銀であれば、純粋な銀であっても、銀メッキや銀合金の形態であってもよい。

亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体は銀の表面全体に存在させることが好ましい。通常、該亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を銀の表面に覆うように膜状等で存在させることが好ましい。なお、本発明の有効成分化合物を溶媒に溶解して使用した場合、乾燥した後には有効成分のみが存在することとなり、その場合必ずしも有効成分が膜状となっているか疑問もあるが、本発明においてはそのような場合も便宜上膜状に含めることとする。

また、発光ダイオード等の場合は、該亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を含む封止樹脂で、銀の表面を封止することにより、亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を銀の表面を覆うことも出来る。

本発明の銀変色防止剤の好ましい態様としては、有効成分として亜鉛塩又は亜鉛錯体の何れか一方若しくは両者及び希釈剤を含み、希釈剤100重量部に対して、該有効成分を0.005～10重量部、好ましくは0.005～3重量部、より好ましくは0.005～2重量部、更に好ましくは0.005～1重量部の割合で含有する態様を挙げることも出来る。

また、上記において、更に好ましい態様の一つとして、希釈剤が該有効成分を溶解する有機溶媒であり、該銀変色防止剤が常温液状の組成物である態

様、又は、希釈剤が樹脂（必要に応じて、更に、樹脂及び該有効成分を溶解する有機溶媒等を含んでもよい）であり、該銀変色防止剤が樹脂組成物、好ましく常温で液状の樹脂組成物である態様を挙げることが出来る。

[0017] 本発明の銀変色防止剤での処理は、以下のようにして行うことができる。

即ち、有効成分である該亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体又は本発明の銀変色防止剤を、必要に応じて、適当な溶媒等の希釈剤で、希釈し（好ましくは溶解し）、適当な処理濃度の溶液とした後、目的の銀の表面に、該有効成分又は銀変色防止剤が銀の表面を被覆するように、適用することにより行うことができる。目的の銀の表面としては、銀メッキ部、チップ又は各種成型品の銀が使用されている個所の表面等を挙げることが出来る。適用する方法としては、目的の銀の表面を被覆することができれば何れの方法であっても支障は無い。例えば、スプレーやディスペンサ等を用いて噴霧、塗布又は滴下する等の方法、または、該銀変色防止剤を含む処理液中に、変色を防止する目的物を浸漬する方法、または、亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を含む樹脂組成物で銀の表面を封止する等の方法等を挙げることができる。なお、銀は純銀であっても、銀を含む合金等であっても、何れに対しても本発明の銀変色防止剤を適用することができる。

[0018] 有効成分である該亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を溶解するための溶媒、又は本発明の銀変色防止剤の希釈剤として用いる溶媒としては、有機溶媒及び水を挙げることができ、該有効成分を溶解する有機溶媒が好ましい。有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンなどのケトン類、トルエン、キシレン、ヘキサン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の炭化水素溶媒、クロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素溶媒、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N，N－ジメチルホルムアミド等のアミド類等の通常使用し得る有機溶媒が挙げられ、これら溶媒の2種以上を併用してもよい。溶解性、処理のし易

さ、環境問題などから、一般的にはケトン溶媒が好ましい。また、希釈剤として、液状の付加反応により硬化するシリコーン樹脂も好ましい。

[0019] 溶媒中の亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体の使用濃度は適宜設定できる。通常、溶媒の総量に対する濃度で、0.005重量%以上、好ましくは0.005重量%～1重量%、更に好ましくは0.005～0.5重量%、最も好ましくは0.01重量%～0.5重量%とすればよい。

あまり低濃度で処理した場合では長期にわたる銀への変色防止効果があまり期待できない。またあまり高濃度で処理した場合では、硫黄系ガスと接触した場合に着色しやすくなり、逆効果である。処理温度は適宜決定できる。例えば、銀表面に常温で適用した後、必要に応じて、乾燥したり、又は、樹脂を硬化することができる。具体的には、例えば、希釈剤として有機溶媒を使用した場合には、本発明の銀変色防止剤を銀表面に適用した後、通常は室温～200℃、好ましくは50℃から150℃、より好ましくは50℃から120℃以下で適宜乾燥すればよい。乾燥温度が低過ぎると有機溶媒が残存する可能性があり、後の工程で不都合を生じるおそれがある。例えば、発光ダイオードなどにおいて、希釈剤として溶媒及び樹脂を含む本発明の銀変色防止剤（樹脂組成物）で封止した場合、乾燥が不十分な場合は、該封止樹脂の硬化時に、残存する有機溶媒が泡として不具合を与える可能性がある。また乾燥温度が高すぎると、各種部品の着色、酸化を引き起こして発光ダイオードの性能を初期の段階から劣化させる恐れがある。

[0020] 通常銀製品を製造工程の途中で空気中に放置しておくと、その表面は黒ずんでくるため、製造工程の途中で中断する場合には、デシケーターなどの保管庫に入れる必要が生じる。しかしながら、本発明の銀変色防止剤で、銀メッキまたは銀を加工した成型品の表面を処理すれば、製造工程の途中での状態で長期間製品を保管させることができ、製造工程の合理化に寄与することもできる。例えば本発明の銀変色防止剤で銀の表面を被覆した発光ダイオードは、封止前の製造工程の途中であっても、デシケーターに入れなくても銀の変色が発生することはない。

[0021] 更に、本発明では、該銀変色防止剤で銀を被覆した後に発光ダイオードを物理的に保護するために封止樹脂を滴下、注入及びまたは塗布し、その後封止樹脂を硬化させることで一般に使用できる発光ダイオードとして提供することが可能である。

使用できる該封止樹脂としては、発光ダイオードの封止部に使用できる樹脂ならば、特に制限を受けるものではない。たとえば、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等を挙げることができる。具体的には以下のような樹脂を例示することができる。

[0022] 例えば、シリコーン樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、及びそれらの共重合体類、シクロポリオレフィン等のポリオレフィン系樹脂、アルキド系樹脂、グアナミン系樹脂、フェノール系樹脂、テトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー（FEP）等のフッ素プラスチック系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ナイロン6、11、12、46、66、610、612、及びそれらの共重合体等のポリアミド系樹脂、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、エチレンーエチルアクリレート共重合体類等の（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミド等のポリイミド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）及びそれらの共重合体類等のポリエステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルエーテル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンオキシド系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、ユリア系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、フラン系樹脂、ケイ素系樹脂、アイオノマー系樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、ポリテルペン系樹脂、及びこれらの共重合体等を挙げることができる。

[0023] これらの中でもシリコーン樹脂、エポキシ系樹脂、シクロポリオレフィン

系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、及びこれらの共重合体が好ましく、特定の性質を付与するために変性された樹脂であってもよい。また、これら樹脂は単独又は２種以上をブレンドして使用することもできる。

特に発光ダイオードに半田リフロー耐久性を付与するためには、封止樹脂に少なくとも、熱硬化性樹脂を使用するのが好ましい。

[0024] 熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂及び／又はシリコーン樹脂成分を含むものが好ましい。特にエポキシ樹脂では耐光性にすぐれたシクロヘキシルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。シリコーン樹脂では、硬化後にゴム弾性を示すものや硬質性のレジンタイプから選択できる。さらにシリコーン樹脂の中でもヒドロシリル基（ $\text{Si}-\text{H}$ ）と不飽和２重結合との付加反応による付加重合タイプやシラノール基やアルコキシル基などの縮合反応による縮重合タイプから選択できる。特になかでも反応時にガスの発生を伴わない付加重合タイプのシリコーン樹脂が好ましい。

[0025] シリコーン樹脂としては、発光ダイオードの封止に使用されるシリコーン樹脂であれば何れも使用することが出来る。主骨格にメチル基を主体としたジメチルシリコーン樹脂とフェニル基を主体としたフェニルメチルシリコーン樹脂から選択できる。付加重合タイプのシリコーン樹脂としては、例えば特開２００４－１８６１６８、特開２００７－６３５３８等の開示されているシリコーン樹脂が好ましい。特に好ましくは、付加重合タイプのフェニルメチルシリコーン樹脂である。

付加重合タイプのシリコーン樹脂はアルケニル基（好ましくは C_2 又は C_3 のアルケニル基、より好ましくはビニル基）を有するオルガノポリシロキサンを含むシリコーン樹脂である。より詳しくは、珪素原子に結合する少なくとも２つのアルケニル基（好ましくは C_2 又は C_3 アルケニル基、より具体的にはビニル基又はアリル基）を有するオルガノポリシロキサン（Ａ成分

() と、そのアルケニル基に付加重合する、珪素原子に結合する少なくとも 2 つの水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン（B 成分）を含むシリコーン樹脂である。該シリコーン樹脂は通常、更に、付加反応触媒を含み、更に、任意の添加剤を含んでもよい。

上記A成分又はB成分における上記アルケニル基以外のオルガノ基として、フエニル基又はナフチル基等の芳香族基、C₁～C₆飽和脂肪族基などが挙げられる。該C₁～C₆飽和脂肪族基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのC₁～C₄アルキル基、シクロヘキシル基などの環状脂肪族基等を挙げる事が出来る。本発明においては、該オルガノ基として、(1)C₁～C₄アルキル基（より好ましくはメチル基）及び(2)フエニル、ナフチル基及びシクロヘキシル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基の両者を有するオルガノポリシロキサンを含むシリコーン樹脂が好ましく、フエニル基とメチル基を有するオルガノポリシロキサンを含むシリコーン樹脂がより好ましい。

また、任意の添加剤として、エポキシ基などの官能基（例えばグリシジル基、エポキシシクロヘキシル基など）を含むオルガノポリシロキサンを含有してもよい。上記のアルケニル基はＡ成分にだけ含まれていても、又、Ａ成分、及び、Ｂ成分の両者に含まれていてもよい。本発明においては、両者にアルケニル基が含まれている方が好ましい。好ましいシリコーン樹脂としては、Ａ成分が、オルガノ基として、（１）アルケニル基、（２）フェニル基、ナフチル基またはシクロヘキシル基の少なくとも一種、より好ましくはフェニル基、及び（３）Ｃ_１～Ｃ_４アルキル基、好ましくはメチル基、を有するオルガノポリシロキサンであり、Ｂ成分がオルガノ基として、（１）フェニル基、ナフチル基またはシクロヘキシル基の少なくとも一種、より好ましくはフェニル基、及び（２）Ｃ_１～Ｃ_４アルキル基（好ましくはメチル基）を有するオルガノポリシロキサン、より好ましくは（１）アルケニル基、（２）フェニル基、ナフチル基またはシクロヘキシル基の少なくとも一種、より好ましくはフェニル基、及び（３）Ｃ_１～Ｃ_４アルキル基、及び（４）Ｃ_１～Ｃ_４アルキル

基（好ましくはメチル基）を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、更に好ましくは（１）アルケニル基、（２）フェニル基、及び（３）Ｃ１～Ｃ４アルキル基（好ましくはメチル基）を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであるシリコーン樹脂である。より好ましくは、上記においてアルケニル基がビニル基であり、Ｃ１～Ｃ４アルキル基がメチル基であるフェニルメチルシリコーン樹脂である。

[0027] 上記のオルガノ基の割合は自由に選択することができる。好ましい大凡の割合の範囲の一例を挙げると下記の通りである。

A成分のオルガノポリシロキサンにおける前記（１）～（３）の各成分のモル割合は、例えば、（１）のアルケニル基を１モルとした時、（２）のフェニル基等は０．１～６０モル、好ましくは０．２～５０モル、より好ましくは０．２～４０モル、（３）のＣ１～Ｃ４アルキル基は０．１～６０モル、好ましくは０．５～５０モル、より好ましくは１～４０モルの範囲である。

また、B成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの場合は、珪素原子に結合する水素原子のモル数を１モルとしたとき、アルケニル基は０～５モル、好ましくは０～３モル、より好ましくは０．１～３モル、更に好ましくは０．５～３モル、前記（１）のフェニル基等は０．５～３０モル、好ましくは０．５～２０モル、より好ましくは１～２０モル、更に好ましくは１～１０モル、前記（２）のＣ１～Ｃ４アルキル基は０．５～３０モル、好ましくは０．５～２０モル、より好ましくは１～２０モル、更に好ましくは１～１０モルである。

上記の付加反応型シリコーン樹脂は上記公開公報等に記載されており、一般に公知のものを使用することが出来る。また、市販品を購入することもできる。

[0028] アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン（A成分）とオルガノハイドロジェンポリシロキサン（B成分）の割合は、通常、A成分の珪素原子に結合したアルケニル基１モル（B成分にもアルケニル基を含む場合は、A成分

及びB成分の珪素原子に結合したアルケニル基1モル) に対して、B成分の珪素原子に結合した水素原子のモル数が0.5～5モル、好ましくは0.5～4モル、より好ましくは0.5～3モルとなる割合である。

付加反応触媒としては、通常白金族触媒が使用され、より好ましくは白金触媒である。

例えば、白金黒、塩化第2白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金触媒、パラジウム触媒、ロジウム触媒などの白金族金属触媒が挙げられる。なお、この付加反応触媒の配合量は触媒量でよく、通常、白金族金属としてA及びB成分の合計重量に対して1～500ppm、特に2～100ppm程度配合することが好ましい。

さらに、本発明の銀変色防止効果をより確実にするためには、封止樹脂の硬化後の硬度がデュロメータタイプAで測定し、70を越える封止樹脂を使用するのが好ましい。より好ましい硬化後の硬度はデュロメータタイプAでの硬度が70を越え、デュロメータタイプDでの硬度が20～70程度、より好ましくは30～70程度の範囲である。デュロメータでの硬度の測定は、タイプAでは比較的柔らかいものの硬度を測定し、タイプDでは比較的硬い物の硬度を測定する。タイプAで測定した硬度が90以上になる場合には、タイプDで行うのが一般的である。なお、本発明において、硬化後の硬度が低すぎる封止樹脂を使用した場合には、封止後の封止樹脂表面のべたつきなどにより発光ダイオードとしての取り扱いが困難になる。また、硬化後の硬度が高すぎると、封止後又は使用中等にクラックが発生する原因となり易く、信頼性に欠ける。

[0029] また、本発明においては、封止樹脂として屈折率が高い樹脂を用いるのが好ましい。封止樹脂の屈折率が高いと発光ダイオードからの光取り出し効率が高くなることから、銀の変色防止により照度の低下を防ぐと共に、高い屈折率の封止樹脂を使用することにより、より照度の高い発光ダイオードを得ることができる。好ましい封止樹脂の屈折率は1.45以上であり、より好

ましくは1.49以上である。上限は、通常1.6以下程度である。

[0030] 次に、本発明の銀変色防止剤の一つ態様として、希釈剤に封止樹脂を用い、銀変色防止樹脂組成物として用いる態様を挙げることが出来る。

以下にこの銀変色防止樹脂組成物について説明する。

本発明では、希釈剤として、外部からの物理的衝撃等から銀部を保護する目的で、該銀部の被覆または封止に使用される樹脂（以下単に封止樹脂という）を用いることにより、銀変色防止樹脂組成物として使用することもできる。この場合は該封止樹脂中に、本発明の有効成分である亜鉛塩又は亜鉛錯体を、前記した使用濃度になるようにあらかじめ添加して、通常の封止樹脂として使用することにより、銀部の変色を防止することができる。

該封止樹脂としては、前記した封止樹脂の項で説明した樹脂を挙げることが出来る。前記した封止樹脂の中で、エポキシ樹脂及び／又はシリコーン樹脂成分（シリコーン樹脂）を含むものが好ましい。本発明の効果を特に発揮できるという点から、シリコーン樹脂がより好ましい。該シリコーン樹脂としては、封止樹脂の項で好ましいとして挙げたシリコーン樹脂が好ましい。最も好ましいのは、付加反応で硬化するフェニルメチルシリローン樹脂である。

[0031] 亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を封止樹脂に添加した際に封止樹脂の特性を低下させない程度に添加する必要がある。即ち、該亜鉛化合物を有効成分量において樹脂に配合した際に、発光ダイオードの封止樹脂における、光量、耐熱性、耐光性などの特性を低下させないことが望ましい。これら封止樹脂への添加量は、前記希釈剤の項で述べたと同様に、封止樹脂100重量部（総量）に対して本発明の該亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体を0.05～10重量部、好ましくは0.05～4重量部、より好ましくは0.1～2重量部、特に好ましくは0.1～1重量部程度である。該添加量が少なすぎると、その効果が十分に発揮されず、多すぎると、封止樹脂に着色が発生し、発光する光を吸収して発光強度（光量）を逆に低下させることがある。なお、本発明では亜鉛化合物を封止樹脂への添加以外にも、コーティング組成物へ添加し使

用する方法もあり、その方法には特にこだわらない。

[0032] 本発明の銀変色防止樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を損わない範囲で、各種添加剤を配合することができる。例えば、補強剤及び又は散乱剤としての無機充填材、蛍光体、酸化防止剤、光安定剤、架橋助剤、離型剤、紫外線吸収剤、加工助剤、着色剤及びその他の添加剤を配合することができる。

[0033] 無機充填材としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填材を使用する場合は、樹脂組成物中において0.5重量%～95重量%を占める量が用いられる。散乱目的で無機充填材を使用する場合には、粒径が200nm以上の物を使用するのが好ましく、含有量は、0.5重量%～50重量%が好ましい。また、光の散乱を目的としない場合には、粒径が200nm以下の物を使用し、含有量は0.5重量%～30重量%とするのが好ましい。

[0034] 蛍光体としては、例えば、青色LED素子から発せられた青色光の一部を吸収し、波長変換された黄色光を発することにより、白色光を形成する作用を有するものである。蛍光体を、硬化性樹脂組成物に予め分散させておいてから、光半導体を封止する。蛍光体としては特に制限がなく、従来公知の蛍光体を使用することができ、例えば、希土類元素のアルミン酸塩、チオ没食子酸塩、オルトケイ酸塩等が例示される。より具体的には、YAG蛍光体、TAG蛍光体、オルトシリケート蛍光体、チオガレート蛍光体、硫化物蛍光体等の蛍光体が挙げられ、 $YAlO_3:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_4Al_2O_9:Ce$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、 $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $(SrEu)O \cdot Al_2O_3$ などが例示される。係る蛍光体の粒径としては、この分野で公知の粒径のものが使用されるが、平均粒径としては、1～250 μm 、特に

2～50 μm が好ましい。これらの蛍光体を使用する場合、その添加量は、その樹脂成分100重量部に対して、1～80重量部、好ましくは、5～60重量部が好ましい。

[0035] 酸化防止剤としては、フェノール系、イオウ系、リン系酸化防止剤が挙げられる。酸化防止剤は単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。酸化防止剤の使用量は、本発明の樹脂組成物中の樹脂100重量部に対して、通常0.008～1重量部、好ましくは0.01～0.5重量部である。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。

[0036] フェノール系酸化防止剤の具体例として、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、
ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、イソオクチル-3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス[(オクチルチオ)メチル]-*o*-クレゾール、等のモノフェノール類；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、*N*, *N*'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフオスフォネート

ージエチルエステル、3, 9-ビス [1, 1-ジメチル-2- { β - (3-
t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ}
エチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、ビス
(3, 5-ジ- t-ブチル-4-ヒドロキシベンジルスルホン酸エチル)
カルシウム等のビスフェノール類; 1, 1, 3-トリス (2-メチル-4-
ヒドロキシ-5- t-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリメチル-
2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ- t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)
ベンゼン、テトラキス- [メチレン-3- (3', 5'-ジ- t-ブチル-
4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、ビス [3, 3'-ビス
- (4'-ヒドロキシ-3'- t-ブチルフェニル) ブチリックアシッド
] グリコールエステル、トリス- (3, 5-ジ- t-ブチル-4-ヒドロキ
シベンジル) -イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (3', 5'-ジ-
t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル) -S-トリアジン-2, 4, 6-
(1 H, 3 H, 5 H) トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類
が例示される。

[0037] イオウ系酸化防止剤の具体例として、ジラウリル-3, 3'-チオジプロ
ピオネート、
ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリルル-3, 3
'-チオジプロピオネート等が例示される。

リン系酸化防止剤の具体例として、トリフェニルホスファイト、ジフェニ
ルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス (ノ
ニルフェニル) ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスフ
ァイト、トリス (2, 4-ジ- t-ブチルフェニル) ホスファイト、サイク
リックネオペンタンテトライルビス (オクタデシル) ホスファイト、サイク
リックネオペンタンテトライルビス (2, 4-ジ- t-ブチルフェニル) ホ
スファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス (2, 4-ジ- t-
ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、ビス [2- t-ブチル-6-
メチル-4- {2- (オクタデシルオキシカルボニル) エチル} フェニル]

ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-デシロキシ-9，10-ジヒドロ-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などが例示される。

これらの酸化防止剤はそれぞれ単独で利用できるが、2種以上を組み合わせ併用しても構わない。特に本発明においてはリン系の酸化防止剤が好ましい。

[0038] 光安定剤としては、ヒンダートアミン系の光安定剤、特にHALS等が好適である。HALSとしては特に限定されるものではないが、代表的なものとしては、ジブチルアミン・1，3，5-トリアジン・N，N'-ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル-1，6-ヘキサメチレンジアミンとN-（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）ブチルアミンの重縮合物、コハク酸ジメチル-1-（2-ヒドロキシエチル）-4-ヒドロキシ-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ〔〔6-（1，1，3，3-テトラメチルブチル）アミノ-1，3，5-トリアジン-2，4-ジイル〕〔（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕〕、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）〔〔3，5-ビス（1，1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル〕メチル〕ブチルマロネート、ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）セバケート、ビス（1-オクチロキシ-2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）セバケート、2-（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-2-*n*-ブチルマロン酸ビス（1，2，2，6，6-ペンタメチル-4-ピペリジル）、等が挙げられる。HALS

は1種のみが用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

[0039] 本発明の樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られる。本発明の樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えば付加反応型シリコン樹脂の場合には、付加

反応触媒である白金触媒と、不飽和2重結合基（アルケンル基）を有するオルガノポリシロキサンを含むA成分と、水素原子を有するシリル基（S-1-H）を有したオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含むB成分、とを混合する際に、該重鉛化合物と一緒に配合するか、該A成分又は該B成分の何れか一方若しくは両者に該重鉛化合物を予め配合しておき、該A成分と該B成分を均一に混合後、得られた混合物を目的の銀表面に適用し、加熱硬化することにより、封止することができる。

また、縮合型シリコン樹脂の場合には、オルガノポリシロキサン及び縮合促進剤（例えば有機酸および又は有機金属など）を含有したA成分とシリノール基及びまたはアルコキシル基を有したオルガノポリシロキサンを含むB成分とを混合する際に、該重鉛化合物と一緒に配合するか、該A成分又は該B成分の何れか一方若しくは両者に該重鉛化合物を予め配合しておき、該A成分と該B成分を均一に混合後、得られた混合物を目的の銀表面に適用し、加熱硬化することにより、封止することができる。

[0040] 本発明の封止樹脂組成物において、樹脂が上記のシリコン樹脂の場合、該重鉛化合物の濃度は、樹脂成分（前記A成分及びB成分の総量）に対する濃度を意味する。

また、本発明の封止樹脂組成物の実施態様の一つとして、A成分、B成分及び該重鉛化合物の3者は、使用時まで、3者が混合されずに一組のセットになっていて、使用時に混合されて、本発明の封止樹脂組成物を形成する態様、または、A成分又はB成分の何れか一方、若しくは両者に、該重鉛化合物を配合しておき、該A成分及びB成分が混合されずに一組のセットになっていて、使用時に混合されて、本発明の封止樹脂組成物を形成する態様を挙げることができる。

本発明の封止樹脂組成物に用いるシリコン樹脂は、東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社、信越化学工業株式会社、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ、G e l e s t 社等から購入することが出来る。

エポキシ樹脂の場合には、エポキシ基を含有したエポキシ樹脂を含むA剤とエポキシの硬化剤である酸無水物化合物および又はアミン化合物および又はフェノール化合物、及び、必要により硬化促進剤を含有したB剤を混合する際に、該亜鉛化合物と一緒に配合するか、該A成分又は該B成分の何れか一方若しくは両者に該亜鉛化合物を予め配合しておき、該A成分と該B成分を均一に混合後、得られた混合物を目的の銀表面に適用し、加熱硬化することにより、封止することができる。本発明の封止樹脂組成物に用いるエポキシ樹脂は、ジャパン・エポキシ・レジン株式会社、日本化薬株式会社、ダイセル化学工業株式会社、新日本理化株式会社、四国化成工業株式会社等から入手可能である。

[0041] 更にこれら樹脂を混合する場合、さらに他の添加剤などを配合するときは、必要に応じてプラネタリー、高速分散機、押出機、ニーダ、ロール等を用いて均一になるまで十分に混合すればよい。得られた樹脂組成物が液状である場合は銀部を覆うように、ポットティングやキャストティング、基材に含浸または金型に樹脂組成物を流し込み注塑し、加熱により硬化することにより、また該樹脂組成物が液固形の場合、溶融後注塑、あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに加熱により硬化することにより、銀部の変色を防止することができる。硬化温度は、時間としては80～200℃で2～10時間である。硬化方法としては高温で一気に固めることもできるが、ステップワイズに昇温し硬化反応を進めることが好ましい。具体的には80～150℃の間で初期硬化を行い、100℃～200℃の間で後硬化を行う。硬化の段階としては2～8段階に分けて昇温するのが好ましく、より好ましくは2～4段階である。

[0042] 以上説明した本発明の銀変色防止剤の好ましい態様を下記に挙げる。

(I) 亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む銀

変色防止剤。(I I) 亜鉛塩が炭素数が6～20の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩又は亜鉛リン酸C6～C20アルキルエステルであり、亜鉛錯体がカルボニル化合物との亜鉛錯体である上記(I)に記載の銀変色防止剤。

(I I I) カルボニル化合物との亜鉛錯体が亜鉛アセチルアセトナートである上記(I I)に記載の銀変色防止剤。

(I V) 炭素数が6～20の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩が2-エチルヘキシル酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ウンデシレン酸亜鉛、及びナフテン酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種であり、亜鉛リン酸C6～C20アルキルエステルが亜鉛リン酸2-エチルヘキサンエステルである上記(I I)又は(I I I)に記載の銀変色防止剤。

(V) 炭素数6～20の脂肪族カルボン酸の亜鉛塩が2-エチルヘキシル酸亜鉛である上記(I I)～(I V)の何れか一項に記載の銀変色防止剤。

(V I) 更に、希釈剤を含み、希釈剤100重量部に対して、亜鉛塩又は亜鉛錯体を0.005～10重量部の割合で含む上記(I I)～(V)の何れか一項に記載の銀変色防止剤。

(V I I) 希釈剤100重量部に対する亜鉛塩又は亜鉛錯体の含量が0.005～3重量部の割合である上記(V I)に記載の銀変色防止剤。

(V I I I) 希釈剤が有機溶媒である上記(V I)または(V I I)に記載の銀変色防止剤。

(I X) 有機溶媒がケトン溶媒である上記(V I I I)に記載の銀変色防止剤。

(X) 有機溶媒100重量部に対する亜鉛塩又は亜鉛錯体の含量が0.005～0.5重量部の割合である上記(V I I I)または(I X)に記載の銀変色防止剤。

[0043] (X I I) 希釈剤が熱硬化性樹脂である上記(V I)または(V I I)に記載の銀変色防止剤。

(X I I I) 熱硬化性樹脂100重量部に対して、亜鉛塩又は亜鉛錯体を0

1～2重量部の割合で含む上記（X I I）に記載の銀変色防止剤。

（X I V）硬化後に、J I S K 7 2 1 5 のデュロメータ タイプAで測定した硬度において70を越える硬度の硬化物となる熱硬化性樹脂である上記（X I I）又は（X I I I）に記載の銀変色防止剤。

（X V）硬化後に、J I S K 7 2 1 5 のデュロメータ タイプDで測定した硬度において、30～70の範囲である硬化物となる熱硬化性樹脂である上記（X I I）～（X I V）の何れか一項に記載の銀変色防止剤。

（X V I）熱硬化性樹脂が付加反応型シリコン樹脂である上記（X I I）～（X V）の何れか一項に記載の銀変色防止剤。

（X V I I）該シリコン樹脂がC 2又はC 3アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン（A成分）及びオルガノヒドロジェンポリシロキサン（B成分）を含む熱硬化性シリコン樹脂である上記（X V I）に記載の銀変色防止剤。

（X V I I I）C 2又はC 3アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン（A成分）とオルガノヒドロジェンポリシロキサン（B成分）を、A成分のみがアルケニル基を有する場合は、A成分の珪素原子に結合するアルケニル基1モルに対して、また、A成分及びB成分の両者がアルケニル基を有する場合は、A成分及びB成分の珪素原子に結合するアルケニル基1モルに対して、B成分の珪素原子に結合する水素原子が0.5～4モルとなる割合において、含有する前記シリコン樹脂である上記（X V I I）に記載の銀変色防止剤。

[0044] （X I X）A成分のオルガノポリシロキサン及びB成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンにおけるアルケニル基以外のオルガノ基として、それぞれフェニル基、ナフチル基及びシクロヘキシル基からなる群から選択される少なくとも1つの基とC 1～C 4アルキル基の両者を有する前記シリコン樹脂である上記（X V I I）または（X V I I I）に記載の銀変色防止剤。

（X X）上記アルケニル基以外のオルガノ基がフェニル基及びメチル基であ

る上記（X I X）に記載の銀変色防止剤。

（X X I）上記アルケニル基がビニル基である上記（X V I I）～（X X）の何れか一項に記載の銀変色防止剤。

（X X I I）発光ダイオード用である上記（I）～（X X I）の何れか一項に記載の銀変色防止剤。

（X X I I I）上記（I）～（X X I）の何れか一項に記載の銀変色防止剤を製造するための亜鉛塩又は亜鉛錯体の使用。

（X X I V）発光ダイオード用銀変色防止剤である上記（X X I I I）に記載の亜鉛塩又は亜鉛錯体の使用。

（X X V）上記（I）～（X X I I）の何れか一項に記載の銀変色防止剤を銀の表面に適用して、亜鉛塩又は亜鉛錯体を含む塗膜を形成し、乾燥又は硬化する銀の変色防止方法。

（X X V I）上記（X X I I）に記載の銀変色防止剤の乾燥皮膜又は硬化被膜の何れかを銀の表面に有する発光ダイオード。

（X X V I I）上記銀変色防止剤の乾燥皮膜又は硬化皮膜を銀の表面に有し、更に、その上を、封止樹脂で封止した上記（X X V I）に記載の発光ダイオード。

（X X V I I I）上記（X I I）～（X X I）の何れか一項に記載の銀変色防止剤で、発光ダイオードの銀部を直接封止した発光ダイオード。

（X X I X）熱硬化性樹脂の硬化後の硬化物の屈折率が1.45～1.6である上記（X I I）～（X X I I）の何れか一項に記載の銀変色防止剤。

実施例

[0045] 以下に、参考例、実施例及び試験例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、下記において特に断らない限り、「部」は「重量部」を意味する。

実施例 1～3

銀表面へ塗布した場合の銀変色防止剤を実施例 1～3 として具体的に示す。

銀変色防止剤溶液の調製：

銀変色防止剤の有効成分として2-エチルヘキシル酸亜鉛（ホープ製薬製、製品名：オクトープ18%亜鉛）を表1に示す濃度となるようにアセトンに溶解し、本発明の銀変色防止剤を調製した。

[0046] 表 1

銀変色防止剤	オクトープ18%亜鉛	アセトン	濃度%
実施例 1	0.01 g	100 g	0.01%
実施例 2	0.05 g	100 g	0.05%
実施例 3	0.1 g	100 g	0.1%

[0047] 発光ダイオードの作成：

開口部がφ5mm、リードフレームに銀メッキを施した配線を有し、465nm中心発光波長のチップを搭載した表面実装タイプ（以降Surface Mounted Devices = SMDと略す）の発光ダイオードパッケージ内へ実施例1の溶液0.015g（有効成分量として0.000015g）を滴下し、得られた発光ダイオードパッケージを80℃の乾燥機内に1時間放置し、銀メッキ表面に本発明の銀変色防止剤の乾燥皮膜を有するSMDタイプの発光ダイオードを作成した。そのSMD発光ダイオードに、付加反応型フェニルメチルシリコーン樹脂（硬化後のデュロメータタイプDの硬度40）を注ぎ、次いで、該樹脂を150℃、1時間で加熱硬化させ、該銀変色防止剤の乾燥皮膜の上を封止樹脂で封止した発光ダイオードを作成した。同様に、実施例2及び実施例3の溶液を使用して、同様に発光ダイオードを作成した。

なお封止用に用いた上記フェニルメチルシリコーン樹脂は下記のA液及びB液を重量割合で1：4の割合で混合して得た。

A液：白金触媒を触媒量（0.1%以下）で含み、オルガノ基として、フェニル基：メチル基：ビニル基をモル換算で10：12：1で有するオルガノポリシロキサン

B液：オルガノ基として、フェニル基、メチル基、ビニル基を有するオルガ

ノハイドロジェンポリシロキサンで、モル換算で、フェニル基：メチル基：ビニル基：ヒドロシリル基における水素原子の含有比が5．4：5．3：1：1．2であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

[0048] 次に作成した発光ダイオードの樹脂で封止された銀メッキ部の変色に対する硫黄系ガスに対する耐久性を確認するために、次に示す硫化試験（銀変色試験）を実施した。

本発明では、安全面の観点から、硫化水素の代わりに、下記に示す硫化アンモニウム水溶液を使用して、銀の変色に対する耐久性を試験した。その結果を、用いた銀変色防止剤の組成と共に、表2に示した。

[0049] （硫化試験）

硫化試験について以下に詳細を述べる。

硫化アンモニウム水溶液（25％水溶液）25mlを入れた開口部φ2cmのガラス製瓶を、容積2Lガラス製密閉容器の底部に置き、該密閉容器の空間内に、上記で得られたSMDタイプの発光ダイオードを設置し、硫化アンモニウム水溶液から発生する硫化アンモニウムガス雰囲気下に、室温で放置した。時間毎に該発光ダイオードの銀メッキ部における銀の変色度合いを観察した。

密閉容器：2Lの容積を有するガラス製密閉容器

試験用硫化液：25％硫化アンモニウム水溶液25ml

（開口部φ2cmのガラス製瓶に入れ、試験に供した）

外観観察：初期（暴露前）、1時間、6時間、10時間放置ごとに40倍実態顕微鏡にて封止剤下銀メッキ部の変色を観察した。

照度試験（光量確認）：上記外観観察時に、20mA通電してSiフォトダイオード光検出機で光量を電流に変換して、その電流強度で光量の変化を観察した。照度保持率は初期に対する光量の変化を示す。

[0050] 実施例4～12、比較例1、2

実施例1と同様に、表2に示した組成の実施例4～12の銀変色防止剤溶液を調製し、それを用いて、実施例1と同様に、該銀変色防止剤の乾燥皮膜

の上を封止樹脂で封止した発光ダイオードを作成した。さらに、実施例 1 と同様に、硫化試験を行った結果を、用いた銀変色防止剤の組成と共に、表 2 に記載した。また、本発明の銀変色防止剤を使用しない比較例 1、2 についての試験結果も併せて表 2 に示した。

なお実施例 7 ～ 12 において封止用に用いた付加反応型フェニルメチルシリコーン樹脂（硬化後のデュロメータタイプ D の硬度 60）は下記の A 液及び B 液を重量割合で 1 : 20 の割合で混合して得た。

A 液：白金触媒を触媒量（0.1%以下）で含み、オルガノ基として、フェニル基：メチル基：ビニル基をモル換算で 0.4 : 1 : 1 で有するオルガノポリシロキサン

B 液：オルガノ基として、フェニル基、メチル基、ビニル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンで、モル換算で、フェニル基：メチル基：ビニル基：ヒドロシリル基（H-Si）における水素原子の含有比が 2 : 2 : 1 : 1 であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

[0051]

[表2]

表2

		変色防止剤		溶液	濃度	封止樹脂	硬度	屈折率	初期		硫化1時間後		硫化3時間後		硫化6時間後		硫化10時間後		
									外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	
実施例1	オクテ-7'18%亜鉛	アセトン	0.01%	付加型 フエニルメチルシリ コーン	D40 A95以上	1.53	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例2			0.05%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例3			0.10%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例4	亜鉛燐酸2-エチ ルヘキサノエステ ル化合物	アセトン	0.01%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例5			0.05%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例6			0.10%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
比較例1	未使用			付加型 フエニルメチルシリ コーン	D60 A95以上	1.53	変色なし	100	変色あり	97.0	変色あり	90.0	変色あり	86.0	変色あり	83.0	変色あり	80.0	
実施例7	オクテ-7'18%亜鉛	アセトン	0.01%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例8			0.05%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例9			0.10%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例10	亜鉛燐酸2-エチ ルヘキサノエステ ル化合物	アセトン	0.01%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例11			0.05%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
実施例12			0.10%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	
比較例2	未使用			付加型 フエニルメチルシリ コーン	D80	1.51	変色なし	100	変色あり	100	変色あり	96	変色あり	90	変色あり	86	変色あり	82	
参考例1	未使用						変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100			
参考例2	未使用						変色なし	100	変色あり	88	変色あり	80	変色あり	77	変色あり	74	変色あり	71	

[0052] 表2の結果より、本発明の銀変色防止剤（実施例1～12）の乾燥皮膜を有する封止発光ダイオードは、銀変色防止剤の乾燥皮膜を有しない比較例1

、2にくらべ、銀メッキリードフレームの変色が著しくを抑えられることが確認され、さらに発光ダイオードとして重要な照度（光量）の低下も見られない。

[0053] 実施例 13、14

次に、実施例 13、14として、亜鉛化合物（亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体）と封止樹脂を含有する銀変色防止樹脂組成物（本発明の銀変色防止剤の1つの態様）を調製して、これを用いて発光ダイオードを封止し、銀変色防止効果を検討した。

銀変色防止樹脂組成物の調製：

実施例 1 で使用したと同じ硬化後デュロメータタイプ D の硬度が 40 になる付加反応型フェニルメチルシリコンレジン 100 g に対して、オクトープ亜鉛 18% の濃度を表 3 に示すように事前に添加、混合して封止材とする銀変色防止樹脂組成物を作成した。

添加濃度はシリコン樹脂に対する添加割合である。

[0054] 表 3

	オクトープ亜鉛 18%	フェニルメチルシリコンレジン	濃度%
実施例 13	0.5 g	100 g	0.5%
実施例 14	1 g	100 g	1%

[0055] 発光ダイオードの作成：

開口部がφ5mm、リードフレームに銀メッキを施した配線を有し、465nm中心発光波長のチップを搭載した表面実装タイプ（以降 Surface Mounted Devices = SMDと略す）の発光ダイオードパッケージ内へ、上記実施例 13 の銀変色防止樹脂組成物を 0.015 g 滴下して、150℃乾燥機に1時間放置し、フェニルメチルシリコンレジン熱硬化し銀メッキ部を被覆した発光ダイオードを作成した。

また、上記と同様にして、実施例 14 で得た銀変色防止樹脂組成物の硬化物で銀メッキ部を被覆した発光ダイオードを作成した。

上記で得られた発光ダイオードの銀メッキ部の変色に対する耐久性を確認

するために、実施例 1 と同様に硫化試験を実施し、その結果を、用いた銀変色防止剤の組成と共に表 4 に示した。 実施例 13 ～ 14、及び比較例 3、4 につき併せて表 4 に示した。

[0056] 実施例 15 ～ 20、比較例 3、4

実施例 13 と同様に、表 4 に示した処方で実施例 15 ～ 20 の銀変色防止樹脂組成物を調製した。それらの銀変色防止樹脂組成物のそれぞれを用いて、それぞれの銀変色防止樹脂組成物の硬化物で銀部が被覆された発光ダイオードを実施例 13 と同様にして作成した。

上記で得られた発光ダイオードの銀メッキ部の変色に対する耐久性を確認するために、実施例 1 と同様に硫化試験を実施し、その結果を、用いた銀変色防止剤の組成と共に表 4 に示した。

また、本発明の銀変色防止剤を含まない点を除き、本発明の実施例と同じ樹脂組成物を用いた比較例 3 及び 4 での結果も併せて表 4 に示した。

[0057] 表 4

表4

	変色防止剤	添加濃度	封止樹脂	硬度	屈折率	初期		硫化1時間後		硫化3時間後		硫化6時間後		硫化10時間後	
						外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率
実施例13	オクトーブ18%亜鉛	0.50%	付加型 フェニルメチルシリコーン樹脂	D40 A95以上	1.53	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
実施例14		1.00%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
実施例15	亜鉛燐酸2-エチルヘキサンエステル化合物	0.50%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
実施例16		1.00%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
比較例3	未使用					変色なし	100	変色あり	97	変色あり	90	変色あり	86	変色あり	83
	変色防止剤	濃度	封止樹脂	硬度		外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率
実施例17	オクトーブ18%亜鉛	0.50%	付加型 フェニルメチルシリコーン樹脂	D60 A95以上	1.53	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
実施例18		1.00%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
実施例19	亜鉛燐酸2-エチルヘキサンエステル化合物	0.50%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
実施例20		1.00%				変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
比較例4	未使用					変色なし	100	変色あり	100	変色あり	96	変色あり	90	変色あり	86
参考例1	未使用		エポキシ樹脂	D80	1.51	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
参考例2	未使用		未封止	—		変色なし	100	変色あり	86	変色あり	80	変色あり	77	変色あり	61

[0058] 表4の結果より、本発明の銀変色防止樹脂組成物（実施例13～20）は、比較例3、

4にくらべ、銀メッキリードフレームの変色を抑えることが確認され、さらに発光ダイオードとして重要な照度（光量）の低下も見られない。

[0059] 表2、表4で使用されている原料、使用方法、試験について説明する。

・オクトープ[®]TM18%亜鉛：2-エチルヘキシル酸亜鉛（有効成分100%）（ホープ製薬株式会社製）。

・亜鉛燐酸2-エチルヘキサンエステル化合物：亜鉛塩及び／又は亜鉛錯体として燐酸の2-エチルヘキサンエステルの亜鉛塩を含むプロピレングリコール溶液（リン酸：モノエステル体：ジエステル体：トリエステル体3.5：68.2：26.5：1.8の混合物。ただし、トリメチルシリル化処理をして分析を行っているため、感度が異なり、正確な重量比ではない。リン：亜鉛＝1.7：1、ICP発光分光分析にて測定、JIS K 0166に準拠有効濃度75～78重量%品）（特表2003-51495号公報に準じて製造できる）。

・デュロメータタイプD硬度40の付加型加熱硬化タイプのフェニルメチルシリコーンレジン：実施例1で使用したと同じ、加熱硬化することで硬化後硬度が40になるシリコーン樹脂を使用した。

・デュロメータタイプD硬度60の付加型加熱硬化タイプのフェニルメチルシリコーンレジン：実施例7で使用したと同じ、加熱硬化することで、硬化後硬度が60になるシリコーン樹脂を使用した。

[0060] （硬度試験）

タイプD硬度：JIS K 7215「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に準拠したデュロメータタイプDで測定した。

屈折率：プリズムカプラ方式の屈折率測定装置、使用波長：633nm（メトリコン社製、モデル2010タイプ）。

[0061] 実施例21及び22、比較例5

実施例13において、付加反応型フェニルメチルシリコーンレジンと、硬

化後のデュロメータータイプDで測定した硬度が30（デュロメータータイプAで測定した硬度78）の付加反応型フェニルメチルシリコーンレジン（adPMSi樹脂と略す）に変える以外は実施例13と同様にして、本発明の銀変色防止樹脂組成物を表5に示した濃度（シリコーン樹脂に対する2-エチルヘキシル酸亜鉛の濃度）で調製し、実施例13と同様にして、実施例21及び22のそれぞれの銀変色防止樹脂組成物を得た。また、実施例13と同様にして、実施例21及び22のそれぞれで得た銀変色防止樹脂組成物の硬化物でそれぞれの銀メッキ部を被覆した発光ダイオードを作成した。得られた発光ダイオードの銀メッキ部の変色に対する耐久性を確認するために、実施例1と同様に硫化試験を実施した。その結果を、用いた銀変色防止剤の組成、及び、2-エチルヘキシル酸亜鉛を配合しない点を除いて実施例21と同じ樹脂組成物を用いた比較例5の結果と共に表5に示した。

なお封止用に用いた上記フェニルメチルシリコーン樹脂は下記のA液及びB液を重量割合で1：3の割合で混合して得た。

A液：白金触媒を触媒量（0.1%以下）で含み、オルガノ基として、フェニル基：メチル基：ビニル基をモル換算で28：31：1で有するオルガノポリシロキサン

B液：オルガノ基として、フェニル基、メチル基、ビニル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンで、モル換算で、フェニル基：メチル基：ビニル基：ヒドロシリル基における水素原子の含有比が5.2：5.2：1：1.2であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン

[0062] 表5

						初 期	
	変色防止剤	添加濃度	封止樹脂	硬度	屈折率	外観	照度保持率
実施例21	2-エチルヘキシル酸亜鉛	18%亜鉛 0.5%	adPMSi樹脂	D30 (A78)	1.53	変色なし	100
実施例22		18%亜鉛 1%				変色なし	100
比較例5		未使用				変色なし	100

[0063] 表 5 続き

	硫化1時間後		硫化3時間後		硫化6時間後		硫化10時間後	
	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率	外観	照度保持率
実施例21	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
実施例22	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100	変色なし	100
比較例5	変色あり	97	変色あり	90	変色あり	86	変色あり	83

[0064] 実施例 2 3

実施例 2 1 において、2-エチルヘキシル酸亜鉛（オクトーブ 18%亜鉛）をステアリン酸亜鉛に変える以外は実施例 2 1 と同様にして、ステアリン酸亜鉛の濃度を、シリコーン樹脂に対して 0.5% の濃度（外割）で加えて本発明の銀変色防止樹脂組成物を調製し、実施例 1 3 と同様にして、該銀変色防止樹脂組成物の硬化物で銀メッキ部を被覆した発光ダイオードを作成した。得られた発光ダイオードの銀メッキ部の変色に対する耐久性を確認するために、実施例 1 と同様に硫化試験を実施した。その結果を、用いた銀変色防止剤の組成及び、2-エチルヘキシル酸亜鉛を配合しない点を除いて、実施例 2 3 と同じ樹脂組成物用いた比較例 6 の結果と共に表 6 に示した。

[0065]

[表6]

						初期	硫化1 時間後	硫化3 時間後	硫化6 時間後	硫化10 時間後
	変色防止剤	添加濃度	封止樹脂	硬度	屈折率	外観	外観	外観	外観	外観
実施 例2 3	ステアリン酸亜鉛	ステアリン酸 亜鉛0.5%	adPMsi樹 脂	D30 A78	1.53	変色 なし	変色な し	変色な し	変色な し	変色なし
比較 例6	未使用					変色 なし	変色あ り	変色あ り	変色あ り	変色あり

[0066] LED点灯試験

実施例1～12については、実施例1～12と同様にして製造した発光ダイオードをLED点灯試験用に用いた。

また、実施例13～20の銀変色防止樹脂組成物を用いたLED点灯試験用のLEDパッケージは下記の通り作成した。

実施例13～20で得られた銀変色防止樹脂組成物を、シリンジに充填し精密吐出装置を用いて、中心発光波465nmのチップを搭載した外径5mm角表面実装型LEDパッケージに注型した。その注型物を加熱炉に投入して、150℃、1時間の硬化処理をしてLEDパッケージを作成した。

[0067] また、参考例1のエポキシ樹脂を用いたLEDパッケージも、本発明の銀変色防止樹脂組成物を、該エポキシ樹脂に変え、硬化を、120℃で1時間、更に150℃で3時間で行う以外は、上記と同様に作成した。なお、該エポキシ樹脂は、ダウコーニング製のERL-4221を100部、硬化剤として新日本理化株式会社製MH-700Gを110部、硬化促進剤としてトリメチルセチルアンモニウムヒドロキシド0.1部を配合して得られたエポキシ樹脂組成物を用いた。

上記で得られたそれぞれのLEDパッケージにつき、LEDを点灯させて200時間後の照度保持率を測定した。

なお、LED点灯条件は下記の通りであった。

LED点灯条件

LEDチップ：中心発光波長、465nm

LED点灯条件：定電流モード、60mAで点灯させた。

LED点灯環境：85℃85%湿熱機内での点灯

照度保持率： $(200\text{時間点灯後の照度} / \text{初期照度}) \times 100$ （単位%）

[0068] 評価基準として、照度保持率が、80%以上のものを○とし、70～80%を△、70%以下を×として評価すると、下記の通りである。なお、LEDチップ表面が着色した場合にも×とした。

実施例1～20：○（何れも照度保持率95%以上）

参考例1：×（照度保持率58%、さらにLEDチップ上で茶色に着色が認められた）

上記の通り、参考例として挙げたエポキシ樹脂は銀変色防止機能は有するがLEDとしての耐久性は悪い。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明によれば、硫黄系ガスを直接暴露した過酷な環境下においても、銀メッキを保護することが可能であり、発光ダイオードの耐久性を格段に向上させることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む銀変色防止剤を製造するための亜鉛塩又は亜鉛錯体の使用。
- [請求項2] 銀変色防止剤が発光ダイオード用銀変色防止剤である請求項1に記載の使用。
- [請求項3] 銀変色防止剤が炭素数が3～20のカルボン酸化合物亜鉛塩、燐酸亜鉛塩、燐酸エステル亜鉛塩及びカルボニル化合物亜鉛錯体からなる群から選択される少なくとも一種を有効成分として含む銀変色防止剤である請求項2に記載の使用。
- [請求項4] 銀変色防止剤が炭素数が3～20の脂肪族カルボン酸亜鉛塩を有効成分として含む銀変色防止剤である請求項2に記載の使用。
- [請求項5] 該脂肪族カルボン酸亜鉛塩が飽和又は不飽和脂肪酸亜鉛塩である請求項4に記載の使用。
- [請求項6] 該脂肪族カルボン酸亜鉛塩が、2-エチルヘキシル酸亜鉛、ネオデカン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、ウンデシレン酸亜鉛、及びナフテン酸亜鉛からなる群から選択される少なくとも一種である請求項4に記載の使用。
- [請求項7] 該脂肪族カルボン酸亜鉛塩が、少なくともシクロペンタン骨格又はシクロヘキサン骨格の何れか一方を有する脂環カルボン酸の亜鉛塩である請求項4に記載の使用。
- [請求項8] 有効成分として、燐酸エステル及び／又は燐酸の亜鉛塩を含む銀変色防止剤である請求項2に記載の使用。
- [請求項9] 有効成分として、亜鉛アセチルアセトナート錯体を含む銀変色防止剤である請求項2に記載の使用。
- [請求項10] 銀変色防止剤が、更に溶媒を含み、かつ、該溶媒中に0.005～1重量%の亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む銀変色防止剤である請求項2に記載の使用。
- [請求項11] 亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方及び封止樹脂を含有し

、該樹脂 100 重量部に対して該亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を 0.05～10 重量部含有する発光ダイオード用銀変色防止樹脂組成物。

[請求項12] 樹脂組成物の硬化物の硬度として J I S K 7215 のデュロメータ タイプ A で測定した硬さが 70 を越える請求項 11 に記載の銀変色防止樹脂組成物。

[請求項13] 樹脂組成物の硬化物の屈折率が 1.45 を越える請求項 11 に記載の銀変色防止樹脂組成物。

[請求項14] 封止樹脂がシリコン骨格を含む封止樹脂である請求項 11 に記載の銀変色防止樹脂組成物。

[請求項15] 銀の表面に、請求項 1 に記載の銀変色防止剤を適用する銀変色防止方法。

[請求項16] 銀の表面が発光ダイオードの銀の表面である請求項 15 に記載の銀変色防止方法。

[請求項17] 請求項 1 に記載の銀変色防止剤が、更に溶媒を含み、かつ、該溶媒中に 0.005～1 重量%の亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含む銀変色防止剤である請求項 15 に記載の銀変色防止方法。

[請求項18] 請求項 11 に記載の銀変色防止樹脂組成物を、発光ダイオードの銀の表面に、適用する銀変色防止方法。

[請求項19] 銀の表面に、亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を含む銀変色防止剤の乾燥皮膜又は硬化物被膜を有する発光ダイオード。

[請求項20] 銀変色防止剤の乾燥皮膜又は硬化物被膜上を封止樹脂で封止した請求項 19 に記載の発光ダイオード。

[請求項21] 請求項 11 に記載の銀変色防止樹脂組成物で、銀の表面を封止した発光ダイオード。

[請求項22] 封止樹脂が、付加反応により硬化し、かつ、硬化後、J I S K 7215 のデュロメータ タイプ A で測定した硬度が、70 を越

える硬化物を形成するシリコーン樹脂である請求項 19 又は 20 に記載の発光ダイオード。

[請求項23] 亜鉛塩又は亜鉛錯体の少なくとも何れか一方を有効成分として含み、該有効成分を希釈剤 100 重量部に対して、0.005～1 重量部の割合で含む銀変色防止剤。

[請求項24] 希釈剤が有機溶媒である請求項 23 に記載の銀変色防止剤。

[請求項25] 希釈剤がシリコーン樹脂である請求項 23 に記載の銀変色防止剤。