

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-505353

(P2017-505353A)

(43) 公表日 平成29年2月16日(2017.2.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	4J002
CO8K 5/5419 (2006.01)	CO8K 5/5419	4M109
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30	F
HO1L 23/31 (2006.01)		

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2016-535686 (P2016-535686)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成27年1月28日 (2015.1.28)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(85) 翻訳文提出日	平成28年6月1日 (2016.6.1)		ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2015/000929	(74) 代理人	100110364
(87) 国際公開番号	W02015/115810		弁理士 実広 信哉
(87) 国際公開日	平成27年8月6日 (2015.8.6)	(74) 代理人	100122161
(31) 優先権主張番号	10-2014-0010013		弁理士 渡部 崇
(32) 優先日	平成26年1月28日 (2014.1.28)	(72) 発明者	ミン・ジン・コ
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		大韓民国・テジョン・ユソング・ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2014-0010012		ーロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成26年1月28日 (2014.1.28)		・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0010014		
(32) 優先日	平成26年1月28日 (2014.1.28)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化体

(57) 【要約】

本出願は、硬化体及びその用途に関する。硬化体は、加工性、作業性及び接着性などに優れ、白濁及び表面でのべたつきなどが誘発されない。硬化体は、透明度、耐湿性、機械的特性及び亀裂耐性などに優れている。硬化体は、例えば、半導体素子の封止材や接着素材に適用され、長期信頼性に優れた素子を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサン及びケイ素原子に結合している水素原子を有する化合物を含む混合物の反応物であり、ケイ素原子に結合されているアルケニル基を含み、前記アルケニル基のモル数 (A_k) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (A_k / S_i) が $0.001 \sim 0.15$ の範囲内である硬化体。

【請求項 2】

アルケニル基のモル数 (A_k) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (A_k / S_i) が $0.001 \sim 0.1$ の範囲内である、請求項 1 に記載の硬化体。

【請求項 3】

下記化学式 1 の単位を含み、下記化学式 1 の A に存在する炭素原子のモル数 (C) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (C / S_i) が $0.15 \sim 0.55$ の範囲内である、請求項 1 に記載の硬化体：

【化学式 1】



化学式 1 で、R は、それぞれ独立に、水素、エポキシ基、アルコキシ基または 1 価炭化水素基であり、A は、炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基である。

【請求項 4】

化学式 1 の A に存在する炭素原子のモル数 (C) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (C / S_i) が $0.15 \sim 0.5$ の範囲内である、請求項 3 に記載の硬化体。

【請求項 5】

化学式 1 の A に存在する炭素原子のモル数 (C) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (C / S_i) が $0.15 \sim 0.45$ の範囲内である、請求項 3 に記載の硬化体。

【請求項 6】

ケイ素原子に結合しているアリール基を含み、前記アリール基のモル数 (A_r) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (A_r / S_i) が $0.2 \sim 1.2$ の範囲内である、請求項 1 に記載の硬化体。

【請求項 7】

アリール基が結合されている三官能性シロキサン単位を含み、前記三官能性シロキサン単位のモル数 (T) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (T / S_i) が $0.19 \sim 0.6$ の範囲内である、請求項 1 に記載の硬化体。

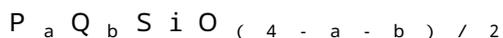
【請求項 8】

二官能性シロキサン単位を含み、前記二官能性シロキサン単位のモル数 (D) 及び全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (D / S_i) が 0.6 以下である、請求項 1 に記載の硬化体。

【請求項 9】

脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンは、下記化学式 4 の平均単位を示す、請求項 1 に記載の硬化体：

【化学式 4】

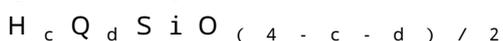


化学式 4 で、P は、アルケニル基であり、Q は、エポキシ基、または 1 価炭化水素基であり、a 及び b は、 $a + b$ が $1 \sim 2.2$ の範囲内であり、 $a / (a + b)$ が $0.001 \sim 0.15$ の範囲内になるようにする数である。

【請求項 10】

ケイ素原子に結合している水素原子を有する化合物は、下記化学式 5 の平均単位を示す、請求項 1 に記載の硬化体：

【化学式 5】



化学式 5 で、Q は、エポキシ基、または 1 価炭化水素基であり、c 及び d は、 $c + d$ が $1 \sim 2.8$ の範囲内であり、 $c / (c + d)$ が $0.001 \sim 0.34$ の範囲内になるよう

10

20

30

40

50

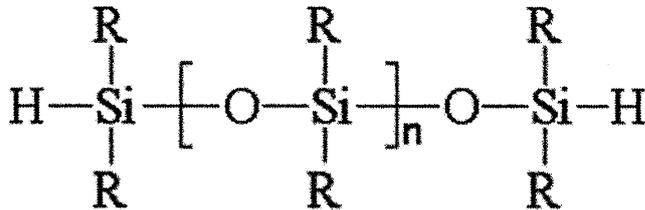
にする数である。

【請求項 1 1】

ケイ素原子に結合している水素原子を有する化合物は、下記化学式 6 の化合物である、請求項 1 に記載の硬化体：

【化 1】

[化学式 6]



10

化学式 6 で、R は、それぞれ独立に、水素、エポキシ基または 1 価炭化水素基であり、且つ R のうち 1 つ以上は、アリール基であり、n は、1 ~ 2 の数である。

【請求項 1 2】

混合物内で脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンの脂肪族不飽和結合のモル数 (A k) 及びケイ素原子に結合している水素原子を有する化合物の水素原子のモル数 (H) の比率 (H / A k) が 1 . 0 5 ~ 1 . 3 の範囲内である、請求項 1 に記載の硬化体。

20

【請求項 1 3】

請求項 1 に記載の硬化体を含む封止材で封止された半導体素子。

【請求項 1 4】

請求項 1 に記載の硬化体を含む封止材で封止された光半導体素子。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の光半導体素子を含む液晶表示装置。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 に記載の光半導体素子を含む照明。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本出願は、硬化体及びその用途に関する。

【背景技術】

【0002】

LED (Light Emitting Diode) は、表示装置の光源や照明など多様な分野で活用されている素子である。

【0003】

LED 封止材として、接着性が高く、力学的な耐久性に優れたエポキシ樹脂が幅広く利用されている。しかし、エポキシ樹脂は、青色 ~ 紫外線領域の光に対する透過率が低く、また、耐熱性と耐光性が劣る問題点がある。これによって、例えば、特許文献 1 ~ 3 などでは、上記のような問題点を改良するための技術を提案している。しかし、現在まで知られた封止材は、ガスバリア性や接着性などが十分ではなくて、耐熱性、耐熱衝撃性と亀裂耐性が不足である。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 1 1 - 2 7 4 5 7 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 1 - 1 9 6 1 5 1 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 2 2 6 5 5 1 号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本出願は、硬化体及びその用途を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本出願の硬化体は、脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンとケイ素原子に結合している水素原子を含む化合物（架橋剤）を含む混合物（硬化性組成物）の反応物、例えば、上記混合物の水素ケイ素化反応物（hydro silylation reaction product）であることができる。

10

【0007】

このような硬化体は、例えば、通常（ $R_3SiO_{1/2}$ ）で表示される場合があるいわゆる一官能性シロキサン単位（以下、M単位）、通常（ $R_2SiO_{2/2}$ ）で表示される場合があるいわゆる二官能性シロキサン単位（以下、D単位）、通常（ $RSiO_{3/2}$ ）で表示される場合があるいわゆる三官能性シロキサン単位（以下、T単位）及び通常（ $SiO_{4/2}$ ）で表示される場合があるいわゆる四官能性シロキサン単位（以下、Q単位）から選択された1つ以上のシロキサン単位を含むことができる。上記各シロキサン単位の式で、Rは、ケイ素（Si）に結合されている官能基であり、例えば、水素、アルコキシ基、エポキシ基または1価炭化水素基であることができる。

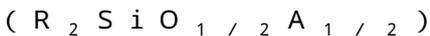
【0008】

硬化体は、下記化学式1で表示される単位を1つ以上含むことができる。

20

【0009】

[化学式1]



【0010】

化学式1で、Rは、それぞれ独立に、水素、エポキシ基、アルコキシ基または1価炭化水素基であり、Aは、炭素数1～4のアルキレン基である。

【0011】

本明細書で用語エポキシ基は、特に別途規定しない限り、3個の環構成原子を有する環型エーテル（cyclic ether）または上記環型エーテルを含む化合物から誘導された1価残基を意味することができる。エポキシ基としては、グリシジル基、エポキシアルキル基、グリシドキシアルキル基または脂環式エポキシ基などを例示することができる。上記で脂環式エポキシ基は、脂肪族炭化水素環構造を含み、上記脂肪族炭化水素環を形成している2個の炭素原子がまたエポキシ基を形成している構造を含む化合物から由来する1価残基を意味することができる。脂環式エポキシ基としては、6個～12個の炭素原子を有する脂環式エポキシ基を例示することができ、例えば、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基などを例示することができる。

30

【0012】

本明細書で用語1価炭化水素基は、特に別途規定しない限り、炭素と水素よりなる化合物またはそのような化合物の誘導體から誘導される1価残基を意味することができる。例えば、1価炭化水素基は、1個～25個の炭素原子を含むことができる。1価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基またはアルキニル基などを例示することができる。

40

【0013】

本明細書で用語アルキル基またはアルコキシ基は、特に別途規定しない限り、炭素数1～20、炭素数1～16、炭素数1～12、炭素数1～8または炭素数1～4のアルキル基またはアルコキシ基を意味することができる。上記アルキル基またはアルコキシ基は直鎖型、分岐鎖型または環型であることができる。また、上記アルキル基またはアルコキシ基は、任意的に1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【0014】

本明細書で用語アルケニル基は、特に別途規定しない限り、炭素数2～20、炭素数2

50

～ 16、炭素数 2～12、炭素数 2～8 または炭素数 2～4 のアルケニル基を意味することができる。上記アルケニル基は、直鎖型、分岐鎖型または環型であることができ、任意的に 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【0015】

本明細書で用語アルキニル基は、特に別途規定しない限り、炭素数 2～20、炭素数 2～16、炭素数 2～12、炭素数 2～8 または炭素数 2～4 のアルキニル基を意味することができる。上記アルキニル基は、直鎖型、分岐鎖型または環型であることができ、任意的に 1 つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【0016】

本明細書で用語アリアル基は、特に別途規定しない限り、ベンゼン環または 2 個以上のベンゼン環が連結されているか、1 個または 2 個以上の炭素原子を共有しながら縮合または結合された構造を含む化合物またはその誘導体から由来する 1 価残基を意味することができる。本明細書で言うアリアル基の範囲には、通常、アリアル基と呼称される官能基はもちろん、いわゆるアルアルキル基 (aralkyl group) またはアリアルアルキル基などをも含まれることができる。アリアル基は、例えば、炭素数 6～25、炭素数 6～21、炭素数 6～18 または炭素数 6～12 のアリアル基であることができる。アリアル基としては、フェニル基、ジクロロフェニル、クロロフェニル、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基 (xylyl group) またはナフチル基などを例示することができる。

10

【0017】

本明細書でエポキシ基、アルコキシ基または 1 価炭化水素基に任意的に置換されていることができる置換基としては、塩素またはフッ素などのハロゲン、グリシジル基、エポキシアルキル基、グリシドキシアルキル基または脂環式エポキシ基などのエポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、チオール基または 1 価炭化水素基などを例示することができるが、これに制限されるものではない。

20

【0018】

上記化学式 1 の単位は、硬化体の形成過程で脂肪族不飽和結合とケイ素原子に結合している水素原子間の反応によって形成することができ、したがって、上記比率 (C/Si) は、硬化体の材料の種類、その比率及び/または反応条件を選択して調節することができる。上記のような範囲に比率 (C/Si) を調節し、目的とする用途に適した硬化体を形成することができる。硬化体の形成過程で上記比率 (C/Si) を調節する具体的な方式は後述する。

30

【0019】

化学式 1 で、A は、他の例示で、炭素数 1～3、炭素数 1～2 または炭素数 2 のアルキレン基であることができる。

【0020】

化学式 1 の単位は、硬化体に含まれる少なくとも 2 個のケイ素原子 (Si) が A で表示されるアルキレン基によって連結されている構造の単位である。

【0021】

硬化体で化学式 1 の A に存在する炭素原子のモル数 (C) 及び全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (C/Si) は、0.15～0.55 の範囲内にあり得る。上記比率 (C/Si) は、他の例示で、0.2 以上、0.25 以上または 0.3 以上であることができる。また、他の例示で、上記比率 (C/Si) は、例えば、0.5 以下、0.45 以下または 0.4 以下であることができる。

40

【0022】

上記比率は、硬化体に対して NMR 分析、例えば、 ^{29}Si -NMR 分析を行って求めることができる。NMR 分析は、核磁気共鳴 (Nuclear Magnetic Resonance) と磁気モーメントを有する原子核 (^{29}Si) が含まれた物質が磁場で特定周波数の電磁波を吸収する現象を利用して行われる。上記吸収は、原子核の種類によ

50

って異なり、同一原子核の場合にも、その原子を取り囲む化学環境（例えば、その原子に結合されている原子の種類）によって異なる。したがって、原子核の種類またはその化学環境によって現われる特有の吸収スペクトルを通じて上記比率を測定することができる。硬化体は、通常、常温で固体なので、この場合、高温 NMR または固相 NMR 方式を適用することができる。

【0023】

硬化体は、アリアル基、例えばケイ素原子に結合しているアリアル基を含むことができる。アリアル基は、例えば、硬化体の全体ケイ素原子のモル数 (S_i) と上記アリアル基のモル数 (A_r) の比率 (A_r / S_i) が、 $0.2 \sim 1.2$ または $0.4 \sim 1.0$ の範囲内となるように含まれることができる。このような範囲でアリアル基を含み、例えば、LED などの光半導体素子に適用されたとき、優れた光抽出効率を確保することができ、ガス透過特性などが効率的に調節される硬化体を提供することができる。上記比率 (A_r / S_i) は、硬化体を形成するポリオルガノシロキサンや架橋剤内に存在するアリアル基とケイ素原子のモル数の調節を通じて調節することができる。上記比率は、前述した NMR 方式で測定することができる。

10

【0024】

硬化体は、前述したように、M、D、T 及び Q 単位から選択された 1 つ以上のシロキサン単位を含むことができ、1 つの例示で、上記硬化体は、少なくとも 1 つの T 単位、例えば、下記化学式 2 で表示される単位を含むことができる。

【0025】

20

[化学式 2]



【0026】

化学式 2 で、R は、水素、エポキシ基、アルコキシ基または 1 価炭化水素基である。

【0027】

化学式 2 の単位は、例えば、上記 T 単位のモル数 (T) と硬化体の全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (T / S_i) が約 $0.3 \sim 0.6$ または、約 $0.35 \sim 0.5$ の範囲内に属するように含まれることができる。このような範囲で T 単位を含む場合、例えば、機械的強度やガス透過特性など目的とする用途で要求される特性に優れた硬化体を提供することができる。上記比率 (T / S_i) は、硬化体を形成するポリオルガノシロキサンと架橋剤などに含まれる上記 T 単位とケイ素原子の比率の調節を通じて調節することができる。上記比率は、前述した NMR 方式で測定することができる。

30

【0028】

硬化体は、アリアル基が結合されたケイ素原子を含む T 単位を 1 つ以上含むことができる。例えば、上記アリアル基が結合されたケイ素原子を含む T 単位は、上記 T 単位のモル数 (T) と硬化体の全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (T / S_i) が約 $0.19 \sim 0.6$ または、約 $0.3 \sim 0.6$ の範囲内となり得るように含まれることができる。このような範囲で上記 T 単位を含む場合、例えば、LED などの光半導体素子に適用されたとき、適切な光抽出効率を確保することができ、ガス透過特性などが効率的に調節される硬化体を提供することができる。上記比率 (T / S_i) は、硬化体を形成するポリオルガノシロキサンと架橋剤などに含まれる上記 T 単位とケイ素原子の比率の調節を通じて調節することができる。上記比率は、前述した NMR 方式で測定することができる。

40

【0029】

硬化体は、前述したシロキサン単位のうち D 単位を 1 つ以上含むことができる。例えば、上記 D 単位は、上記 D 単位のモル数 (D) と硬化体の全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (D / S_i) が約 0.6 以下、 0.55 以下、 0.5 以下、 0.45 以下または 0.4 以下の範囲内になり得るように含まれることができる。上記比率 (D / S_i) は、他の例示で、 0 を超過するか、 0.01 以上、 0.05 以上、 0.1 以上または 0.15 以上であることができる。このような範囲で、上記 D 単位を含む場合、例えば、亀裂耐性、耐熱性及び耐熱衝撃性などの物性が改善する利点がある。上記比率 (D / S_i) は、硬化

50

体を形成するポリオルガノシロキサンと架橋剤などに含まれる上記D単位とケイ素原子の比率の調節を通じて調節することができる。上記比率は、前述したNMR方式で測定することができる。

【0030】

硬化体は、エポキシ基、例えばケイ素原子に結合しているエポキシ基を1つ以上含むことができる。エポキシ基は、例えば、硬化体の全体ケイ素原子のモル数 (S_i) と上記エポキシ基のモル数 (E) の比率 (E/S_i) が、 $0.0001 \sim 0.15$ の範囲内になるように含まれることができる。上記比率 (E/S_i) は、他の例示で、 0.001 以上であることができる。他の例示で、上記比率 (E/S_i) は、例えば、 0.1 以下または 0.05 以下程度であることができる。このような範囲でエポキシ基を含む場合、優れた接着性を示し、各種用途に効率的に適用することができる硬化体を提供することができる。上記比率は、硬化体を形成する、ポリオルガノシロキサンと架橋剤に含まれるエポキシ基及びケイ素原子の比率の調節を通じて調節することができる。

10

【0031】

硬化体は、ケイ素原子に結合しているアルケニル基を1つ以上含むことができる。通常、アルケニル基のような脂肪族不飽和結合とケイ素原子に結合した水素原子間の反応を通じて形成される硬化体は、上記反応性作用基である脂肪族不飽和結合とケイ素原子に結合した水素原子がすべて消尽されるように形成されるが、上記硬化体では、一定量のアルケニル基が存在することができる。アルケニル基は、例えば、硬化体の全体アルケニル基のモル数 (A_k) と硬化体の全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (A_k/S_i) が0を超過するか、あるいは 0.001 以上であり、且つ約 0.15 以下または約 0.1 以下の範囲内に属するように含まれることができる。前記比率 (A_k/S_i) は、他の例示で、 0.005 以上、 0.007 以上または 0.01 以上であることができる。これを通じて、亀裂耐性、耐熱性及び耐熱衝撃性などの物性が改善する利点がある。上記比率 (A_k/S_i) は、硬化体を形成する混合物内で脂肪族不飽和結合である上記アルケニル基の比率がそれと反応するケイ素原子に結合された水素原子の比率に比べて高いように調節するか、あるいは硬化条件の調節を通じてアルケニル基が残存するようにすることによって達成することができる。上記比率は、前述したNMR方式によって測定することができる。

20

【0032】

上記アルケニル基は、例えば、M単位に含まれていてもよい。例えば、硬化体は、M単位として、下記化学式3の単位を含むことができる。

30

【0033】

[化学式3]



【0034】

化学式3で、 R^1 は、アルケニル基であり、 R^2 は、1価炭化水素基、例えば、アルキル基であることができる。

【0035】

化学式3の単位は、少なくとも1つのアルケニル基を含むM単位であり、この単位は、例えば、上記M単位のモル数 (V) と硬化体の全体ケイ素原子のモル数 (S_i) の比率 (V/S_i) が0を超過するか、あるいは 0.001 以上であり、且つ約 0.15 以下または約 0.1 以下の範囲内に属するように含まれることができる。これを通じて、適切な物性の硬化体を得ることができる。

40

【0036】

硬化体は、脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンとケイ素原子に結合している水素原子を含む化合物(架橋剤)を含む混合物を反応、例えば、水素ケイ素化反応させて収得することができる。上記反応過程で、上記脂肪族不飽和結合と上記水素原子の反応によってアルキレン基が生成され、上記化学式1の単位が生成されることができ、その過程で脂肪族不飽和結合または水素原子が残存することができる。

【0037】

50

したがって、基本的に上記ポリオルガノシロキサンに含まれている脂肪族不飽和結合と上記架橋剤に存在する水素原子間の比率及びそれら間の反応を促進させる触媒の比率の調節を通じて化学式1の単位と上記比率(C/Si、Ak/Si)の調節が可能であることができる。

【0038】

但し、本発明者は、単純に上記ポリオルガノシロキサンに含まれている脂肪族不飽和結合と上記架橋剤に存在する水素原子間の比率及びそれら間の反応を促進させる触媒の比率だけの調節によっては上記比率の制御が困難であり、上記反応の環境をも考慮しなければならないことを確認した。例えば、上記硬化体の主要用途であるLEDなどのような光半導体は、PPA(polyphthalamide)、PCT(polycyclohexylene-dimethylene terephthalates)、EMC(Epoxy Molding Compound)及び白色シリコン(white silicone)などの多様なハウジング材料があり、用途に応じて上記ハウジング材料のうちいずれか1つが選択されて使用される。硬化体が形成される硬化過程は、通常、上記ハウジング材料上に硬化性組成物、すなわち上記ポリオルガノシロキサンと架橋剤を含む混合物が注入された状態で行われ、ハウジング材料によっては、上記硬化過程でアウトガッシング(outgassing)が多く発生し、このようなアウトガッシングが硬化を阻害し、上記脂肪族不飽和結合及び水素原子の反応を阻害し、それによって、目的とする比率(C/Si)の達成が難しくなることができる。

10

【0039】

したがって、上記比率(C/Si)を達成するためには、アウトガッシングが少ないハウジングを選択するか、あるいはアウトガッシングが発生するハウジングに対してプレベーク(プレベーク)工程を進行した後、硬化性組成物の注入と硬化工程を進行することが有利であることができる。

20

【0040】

上記事項以外にも、硬化性組成物の硬化と関連した因子は多様であり、そのような因子を考慮して上記比率(C/Siなど)の達成が可能になるように硬化反応が進行される必要がある。

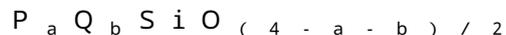
【0041】

上記で脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンとしては、例えば、下記化学式4の平均単位を有するポリオルガノシロキサンを使用することができる。

30

【0042】

[化学式4]



【0043】

化学式4で、Pは、アルケニル基であり、Qは、エポキシ基、アルコキシ基または1価炭化水素基であり、a及びbは、a+bが1~2.2であり、a/(a+b)が0.001~0.15となるようにする数である。

【0044】

化学式4で、a+bは、他の例示で、1.1以上、1.2以上、1.3以上または1.4以上であることができる。また、化学式4で、a+bは、他の例示で、2.1以下、2.0以下または1.9以下であることができる。

40

【0045】

化学式4で、a/(a+b)は、他の例示で、0.005以上、0.01以上、0.03以上または0.06以上であることができる。また、化学式4で、a/(a+b)は、他の例示で、0.4以下、0.3以下、0.25以下、0.2以下または0.15以下であることができる。

【0046】

本明細書でポリオルガノシロキサンが特定の平均単位を有するというのは、そのポリオルガノシロキサンがその平均単位を有する単一の成分の場合はもちろん、2個以上の成分

50

の混合物であり、且つその混合物の組成の平均を取れば、その平均単位で表示される場合をも含まれることができる。

【0047】

1つの例示で、化学式4の平均単位を有するポリオルガノシロキサンは、線形ポリオルガノシロキサン、部分架橋型ポリオルガノシロキサンまたは架橋型ポリオルガノシロキサンのうち少なくとも1つを含むことができる。

【0048】

本明細書で用語線形ポリオルガノシロキサンは、シロキサン単位としてはM及びD単位のみを含むポリオルガノシロキサンを意味することができ、用語部分架橋型ポリオルガノシロキサンは、TまたはQ単位をD単位とともに含み、且つD単位から由来する線形構造が十分に長い構造であって、全体D、T及びQ単位に対するD単位の比率($D / (D + T + Q)$)が0.7以上且つ1未満のポリオルガノシロキサンを意味することができる。本明細書で用語架橋型ポリオルガノシロキサンは、TまたはQ単位を必須に含み、且つ上記比率($D / (D + T + Q)$)が0以上且つ0.7未満のポリオルガノシロキサンを意味することができる。

10

【0049】

化学式4で、Qのうち1つまたは2つ以上は、アリアル基であることができる。例えば、化学式4でQのアリアル基は、ポリオルガノシロキサンに含まれる全体ケイ素原子のモル数(S_i)に対する上記アリアル基のモル数(A_r)の比率(A_r / S_i)が0.3~1.0または0.5~1.0になるようにする量で存在することができる。

20

【0050】

化学式4で、Qのうち1つ以上は、エポキシ基であることができる。例えば、化学式4でQのエポキシ基は、ポリオルガノシロキサンに含まれる全体ケイ素原子のモル数(S_i)に対する上記エポキシ基のモル数(E)の比率(E / S_i)が約0.2以下、約0.15以下、約0.1以下、約0.05以下または、約0.03以下になるようにする量で存在することができる。

【0051】

化学式4の平均単位のポリオルガノシロキサンは、例えば、約1000~10,000、約1500~約8,000、約1500~6000、約1500~4000または、約1500~3000の範囲内の重量平均分子量(M_w)を有することができる。本明細書で用語重量平均分子量は、GPC(Gel Permeation Chromatography)で測定された標準ポリスチレンに対する換算数値を意味することができる。特に別途規定しない限り、用語分子量は、重量平均分子量を意味することができる。化学式4の平均単位のポリオルガノシロキサンの分子量を上記範囲内に調節し、硬化前の成形性あるいは作業性や、硬化後の強度を効果的に維持することができる。

30

【0052】

混合物に含まれるケイ素原子に結合している水素原子を含む化合物は、例えば、上記水素原子を1個または2個以上有する線形、部分架橋型または架橋型ポリオルガノシロキサンであることができる。

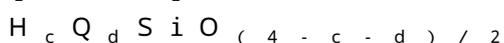
【0053】

例えば、上記化合物は、下記化学式5の平均単位を有することができる。

40

【0054】

[化学式5]



【0055】

化学式5で、Qは、エポキシ基、アルコキシ基または1価炭化水素基であり、c及びdは、c+dが1~2.8であり、 $c / (c + d)$ が0.001~0.34となるようにする数である。

【0056】

化学式5で、c+dは、他の例示で、1.5~2.8、約2~2.8または、約2.3

50

～ 2.8 の範囲内にあり得る。また、化学式 5 で、 $c / (c + d)$ は、約 0.005 ～ 0.34、約 0.01 ～ 0.34、約 0.05 ～ 0.34、約 0.1 ～ 0.34 または、約 0.15 ～ 0.34 の範囲内にあり得る。

【0057】

このような化合物は、前述した脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンの脂肪族不飽和結合と反応して混合物を架橋させて硬化体を形成することができる硬化剤であることができる。例えば、上記化合物の水素原子は、上記脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンの脂肪族不飽和結合と付加反応して、硬化体を形成することができる。

【0058】

化学式 5 の平均単位で、Q のうち 1 つまたは 2 つ以上は、アリアル基であることができる。例えば、化学式 5 の平均単位の化合物に含まれる全体ケイ素原子のモル数 (S_i) に対する、上記アリアル基のモル数 (A_r) の比率 (A_r / S_i) が、例えば、0.25 以上、0.3 以上、0.3 ～ 1.0 または 0.5 ～ 1.0 程度の範囲内に属する範囲で上記 Q がアリアル基であることができる。

10

【0059】

化学式 5 の平均単位の化合物は、固体または液体であることができる。上記化合物が液体なら、その 25 での粘度が $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下または $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲内に属することができる。粘度を上記のように制御することによって、混合物の加工性及び硬化物の硬度特性などを優秀に維持することができる。上記化合物は、例えば、1,000 未満または 800 未満の分子量を有することができる。分子量を上記範囲に調節し、硬化物の強度などを適正範囲に維持することができる。上記化合物の分子量の下限は、特に制限されず、例えば、250 であることができる。

20

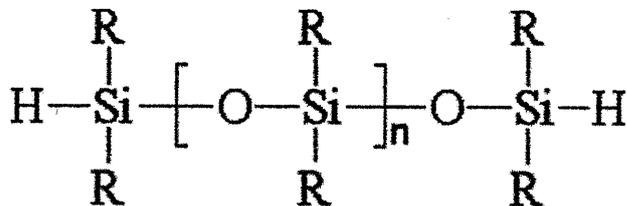
【0060】

化学式 5 の平均単位の化合物としては、上記のような特性を満足する限り、多様な種類の化合物をすべて使用することができる。例えば、上記化合物としては、下記化学式 6 の化合物を使用することができる。

【0061】

【化 1】

[化学式 6]



30

【0062】

化学式 6 で、R は、それぞれ独立に、水素、エポキシ基または 1 価炭化水素基であり、 n は、1 ～ 10 の範囲内の数である。化学式 6 で、R は、例えば、アリアル基またはアルキル基であることができ、前述した化学式 5 の平均単位の化合物のアリアル基の比率 (A_r / S_i) を満足する範囲内のアリアル基とアルキル基であることができる。

40

【0063】

化学式 6 で、 n は、例えば、1 ～ 8、1 ～ 6、1 ～ 4、1 ～ 3 または 1 ～ 2 であることができる。

【0064】

化学式 6 の化合物のアリアル基の比率、粘度または分子量は、前述した範囲内にあり得る。

【0065】

50

ケイ素原子に結合された水素原子を含む化合物、例えば、上記化学式 5 の平均単位の化合物または化学式 6 の化合物の含量は、混合物が硬化して前述した特性を有するようになる範囲内で選択することができる。例えば、上記化合物の含量は、上記脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサンの脂肪族不飽和結合のモル数 (A k) に対する上記化合物の水素原子のモル数 (H) の比率 (H / A k) が 0.5 ~ 3.0、0.7 ~ 2 または 1.05 ~ 1.3 になる範囲で選択することができる。

【0066】

混合物は、ヒドロシリル化触媒をさらに含むことができる。ヒドロシリル化触媒は、水素ケイ素化反応を促進させるために使用することができる。ヒドロシリル化触媒としては、この分野で公知された通常の成分をすべて使用することができる。このような触媒の例としては、白金、パラジウムまたはロジウム系触媒などが挙げられる。触媒効率などを考慮して、白金系触媒を使用することができ、このような触媒の例としては、塩化白金酸、四塩化白金、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体または白金のカルボニル錯体などが挙げられるが、これに制限されるものではない。

10

【0067】

ヒドロシリル化触媒の含量は、いわゆる触媒量、すなわち触媒として作用することができる量で含まれる限り、特に制限されない。通常、白金、パラジウムまたはロジウムの原子量を基準として 0.1 ppm ~ 200 ppm または 0.2 ppm ~ 100 ppm の量で使用することができる。

20

【0068】

混合物は、また、各種基材に対する接着性の追加的な向上の観点から、接着性付与剤をさらに含むことができる。接着性付与剤は、自己接着性を改善することができる成分であって、特に金属及び有機樹脂に対する自己接着性を改善することができる。

【0069】

接着性付与剤としては、ビニル基などのアルケニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロシリル基 (SiH 基)、エポキシ基、アルコキシ基、アルコキシシリル基、カルボニル基及びフェニル基よりなる群から選択される 1 種以上または 2 種以上の官能基を有するシラン；または 2 ~ 30 または 4 ~ 20 個のケイ素原子を有する環状または直鎖状シロキサンなどの有機ケイ素化合物などを例示することができるが、これに制限されるものではない。本出願では、上記のような接着性付与剤の一種または二種以上をさらに混合して使用することができる。

30

【0070】

接着性付与剤が含まれる場合、例えば、混合物の固形分 100 重量部に対して 0.1 重量部 ~ 20 重量部の比率で含まれることができるが、上記含量は、目的とする接着性改善効果などを考慮して適切に変更することができる。

【0071】

混合物は、必要に応じて、2-メチル-3-ブチン-2-オール、2-フェニル-3-1-ブチン-2-オール、3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサンまたはエチニルシクロヘキサンなどの反応抑制剤；シリカ、アルミナ、ジルコニアまたはチタニアなどの無機充填剤；エポキシ基及び/またはアルコキシシリル基を有する炭素官能性シラン、その部分加水分解縮合物またはシロキサン化合物；ポリエーテルなどと併用できる煙霧状シリカなどの揺変性付与剤；フィラー；蛍光体；銀、銅またはアルミニウムなどの金属粉末や、各種カーボン素材などのような導電性付与剤；顔料または染料などの色調調整剤などの添加剤を一種または二種以上をさらに含むことができる。

40

【0072】

混合物を硬化させて硬化体を形成する条件は、最終硬化体が前述した構成を含むように設定される。例えば、硬化体は、上記混合物を約 60 ~ 200 の温度で 10 分 ~ 5 時間維持させて形成することができる。

50

【0073】

本出願は、また、半導体素子、例えば、光半導体素子に関する。例示的な半導体素子は、上記硬化体を含む封止材によって封止されたものであることができる。封止材で封止される半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、フォトカップラー、CCD、固体撮像装置、一体式IC、混成IC、LSI、VLSI及びLED(Light Emitting Diode)などを例示することができる。1つの例示で、上記半導体素子は、発光ダイオードであることができる。

【0074】

発光ダイオードとしては、例えば、基板上に半導体材料を積層して形成した発光ダイオードなどを例示することができる。上記半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlNまたはSiCなどを例示することができるが、これに制限されるものではない。また、上記基板としては、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnOまたはGaN単結晶などを例示することができる。

10

【0075】

発光ダイオードの製造時には、必要に応じて、基板と半導体材料との間にバッファ層を形成してもよい。バッファ層としては、GaNまたはAlNなどが使用することができる。基板上への半導体材料の積層方法は、特に制限されず、例えば、MOCVD法、HDVPE法または液状成長法などを使用することができる。また、発光ダイオードの構造は、例えば、MIS接合、PN接合、PIN接合を有するモノ接合、ヘテロ接合、二重ヘテロ接合などであることができる。また、単一または多重量子井戸構造で上記発光ダイオードを形成することができる。

20

【0076】

1つの例示で、発光ダイオードの発光波長は、例えば、250nm~550nm、300nm~500nmまたは330nm~470nmであることができる。発光波長は、主発光ピーク波長を意味することができる。発光ダイオードの発光波長を上記範囲に設定することによって、より長い寿命で、エネルギー効率がなくて、色再現性が高い白色発光ダイオードを得ることができる。

【0077】

発光ダイオードは、上記硬化体で封止されることができ、したがって、上記封止工程は、上記言及した混合物を使用して行われることができる。発光ダイオードの封止は、上記混合物だけで行われることができ、場合によっては、他の封止材が上記混合物と併用できる。2種の封止材を併用する場合、上記混合物を使用した封止後に、その周囲を他の封止材で封止してもよく、他の封止材でまず封止した後、その周囲を上記混合物で封止してもよい。他の封止材としては、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユレア樹脂、イミド樹脂またはガラスなどが挙げられる。混合物で発光ダイオードを封止する方法としては、例えば、モールド型鑄型に上記混合物をあらかじめ注入し、そこに発光ダイオードが固定されたリードフレームなどを浸漬させ、混合物を硬化させる方法、発光ダイオードを挿入した鑄型の中に混合物を注入し、硬化させる方法などを使用することができる。混合物を注入する方法としては、ディスペンサーによる注入、トランスファー成形または射出成形などを例示することができる。また、その他の封止方法としては、混合物を発光ダイオード上に滴下、孔版印刷、スクリーン印刷またはマスクを媒介で塗布し、硬化させる方法、底部に発光ダイオードを配置したカップなどに混合物をディスペンサーなどによって注入し、硬化させる方法などが使用することができる。

30

40

【0078】

混合物は、必要に応じて、発光ダイオードをリード端子やパッケージに固定するダイボンダ材や、発光ダイオード上のパッシベーション(passivation)膜またはパッケージ基板などに利用することができる。

【0079】

封止材の形状は、特に限定されず、例えば、砲弾型のレンズ形状、板状または薄膜状な

50

どで構成することができる。

【0080】

従来に公知の方法によって発光ダイオードの追加的な性能向上を図ることができる。性能向上の方法としては、例えば、発光ダイオードの背面に光の反射層または集光層を設置する方法、補色着色部を底部に形成する方法、主発光ピークより短波長の光を吸収する層を発光ダイオード上に設置する方法、発光ダイオードを封止した後、さらに硬質材料でモールドイングする方法、発光ダイオードを貫通ホールに挿入して固定する方法、発光ダイオードをフリップチップ接続などによってリード部材などと接続して基板方向から光を取り出す方法などが挙げられる。

【0081】

光半導体、例えば、発光ダイオードは、例えば、液晶表示装置(LCD; Liquid Crystal Display)のバックライト、照明、各種センサー、プリンター、コピー機などの光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾または各種ライトなどに効果的に適用することができる。

【発明の効果】

【0082】

例示的な硬化体は、加工性、作業性及び接着性などに優れ、白濁及び表面でのべたつきなどが誘発されない。硬化体は、透明度、耐湿性、機械的特性、耐熱性及び亀裂耐性などに優れている。硬化体は、例えば、半導体素子の封止材や接着素材に適用され、長期信頼性に優れた素子を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0083】

以下、実施例及び比較例を通じて上記混合物を詳しく説明するが、上記混合物の範囲が下記実施例によって制限されるものではない。

【0084】

以下で、符号Vi、Ph、Me及びEpは、それぞれ、ビニル基、フェニル基、メチル基及び3-グリシドキシプロピル基を示す。

実施例及び比較例で製造された硬化体の物性は、下記方式で評価した。

【0085】

[1. モル比率評価方式]

硬化体内に存在するエチレン基によって連結されているケイ素原子と上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数(C)と全体ケイ素原子のモル数(Si)の比率(C/Si)などは、公知の ^{29}Si NMR方式に従って測定した。 ^{29}Si NMRの測定時のreference compoundは、 CDCl_3 に溶解されたTMS(dilute Tetramethylsilane in CDCl_3)を使用し、化学シフト(chemical shift)を測定した。

【0086】

[2. 高温長期信頼性]

ポリフタルアミド(PPA)またはポリシクロヘキシルフタルアミド(PCPT)で製造されたLEDパッケージを使用して素子特性を評価する。具体的に、PPAまたはPCPTカップ内に製造された混合物をディスペンシングし、各実施例または比較例で提示された条件で硬化させて、表面実装型LEDを製造する。引き続き、製造されたLEDを85度で維持した状態で50mAの電流を流しながら1000時間動作させた後、動作前の初期輝度に対して動作後の輝度の減少率を測定し、下記基準によって信頼性を評価する。

評価基準

：輝度減少率が7%以下の場合

x：輝度減少率が7%を超過する場合

【0087】

[3. 耐熱衝撃性]

LEDパッケージを-40度で15分間維持した後、さらに100度で15分維持する

10

20

30

40

50

ことを1サイクルとして200サイクルを繰り返した後、20個の全体評価パッケージ数に対して未点灯パッケージの数を評価し、耐熱衝撃性を評価した。

【0088】

[実施例1]

下記化学式Aの平均単位を有し、重量平均分子量が約2300程度である脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサン120.0g及び下記化学式Bの化合物36.6gを配合し、Pt(0)の含量が2ppmになる量で触媒(Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)を配合し、混合物を製造した。引き続き、製造された混合物を140で1時間維持し、硬化体を製造した。硬化体の硬化は、PPAカップ内に上記混合物をディスフェンシングして行った。製造された硬化体に対する分析結果、上記硬化体は、ケイ素原子に結合されているビニル基を含んでおり、上記ビニル基のモル数(V)と全体ケイ素原子のモル数(Si)の比率(V/Si)は、約0.01であることを確認した。また、硬化体に対する分析結果、上記硬化体は、エチレン基によって連結されているケイ素原子を含んでおり、上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数(C)と全体ケイ素原子のモル数(Si)の比率(C/Si)は、約0.31である。また、硬化体に存在する全体アリアル基のモル数(Ar)に対して全体ケイ素原子のモル数(Si)の比率(Ar/Si)は、約0.7であり、硬化体内の全体T単位のモル数(T)に対してケイ素原子のモル数(Si)は、約0.42であり、全体D単位のモル数(D)に対してケイ素原子のモル数(Si)の比率(D/Si)は、約0.24である。

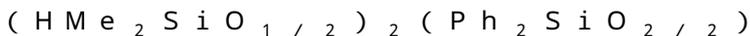
10

20

[化学式A]



[化学式B]



【0089】

[実施例2]

下記化学式Cの平均単位を有し、重量平均分子量が約2150程度である脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサン108.2g及び上記化学式Bの化合物80.5gを配合し、Pt(0)の含量が2ppmになる量で触媒(Platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane)を配合し、混合物を製造した。引き続き、製造された混合物をPCTカップにディスフェンシングし、140温度で1時間程度維持して硬化体を製造した。上記で混合物がディスフェンシングされるPCTカップは、混合物のディスフェンシング前に160で約30分間プレバークしたPCTカップを使用した。製造された硬化体に対する分析結果、上記硬化体は、ケイ素原子に結合されているビニル基を含んでおり、上記ビニル基のモル数(V)と全体ケイ素原子のモル数(Si)の比率(V/Si)は、約0.05であることを確認した。硬化体は、エチレン基によって連結されているケイ素原子を含んでおり、上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数(C)と全体ケイ素原子のモル数(Si)の比率(C/Si)は、約0.54である。また、硬化体に存在する全体アリアル基のモル数(Ar)に対して全体ケイ素原子のモル数(Si)の比率(Ar/Si)は、約0.50であり、硬化体内の全体T単位のモル数(T)に対してケイ素原子のモル数(Si)は、約0.21であり、全体D単位のモル数(D)に対してケイ素原子のモル数(Si)の比率(D/Si)は、約0.19である。

30

40

[化学式C]



【0090】

[実施例3]

下記化学式Dの平均単位を有し、重量平均分子量が約2300程度である脂肪族不飽和

50

結合作用性ポリオルガノシロキサン 104.0 g 及び上記化学式 B の化合物 79.8 g を配合し、Pt(0)の含量が 2 ppm になる量で触媒 (Platinum(0) - 1, 3 - divinyl - 1, 1, 3, 3 - tetramethyl disiloxane) を配合し、混合物を製造した。引き続いて、製造された混合物を PCT コップにディスフェンシングし、140 温度で 1 時間程度維持して硬化体を製造した。上記で混合物がディスフェンシングされる PCT コップは、混合物のディスフェンシング前に 160 で約 30 分間プレバークした PCT コップを使用した。製造された硬化体に対する分析結果、上記硬化体は、ケイ素原子に結合されているビニル基を含んでおり、上記ビニル基のモル数 (V) と全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (V/Si) は、約 0.1 であることを確認した。硬化体は、エチレン基によって連結されているケイ素原子を含んでおり、上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数 (C) と全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (C/Si) は、約 0.52 である。また、硬化体に存在する全体アリアル基のモル数 (Ar) に対して全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (Ar/Si) は、約 0.45 であり、硬化体内の全体 T 単位のモル数 (T) に対してケイ素原子のモル数 (Si) は、約 0.19 であり、全体 D 単位のモル数 (D) に対してケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (D/Si) は、約 0.17 である。

10

[化学式 D]



20

【0091】

[比較例 1]

下記化学式 F の平均単位を有し、重量平均分子量が約 2150 程度である脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサン 108.2 g 及び上記化学式 B の化合物 100.6 g を配合し、Pt(0)の含量が 2 ppm になる量で触媒 (Platinum(0) - 1, 3 - divinyl - 1, 1, 3, 3 - tetramethyl disiloxane) を配合し、混合物を製造した。引き続いて、製造された混合物を 140 で 1 時間維持し、硬化体を製造した。製造された硬化体に対する分析結果、上記硬化体は、ケイ素原子に結合されているビニル基を含まず、ケイ素原子に結合している水素原子を含んでおり、上記水素原子のモル数 (H) 及び全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (H/Si) は、約 0.03 である。硬化体は、エチレン基によって連結されているケイ素原子を含んでおり、上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数 (C) と全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (C/Si) は、約 0.57 である。また、硬化体に存在する全体アリアル基のモル数 (Ar) に対して全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (Ar/Si) は、約 0.54 であり、硬化体内の全体 T 単位のモル数 (T) に対してケイ素原子のモル数 (Si) は、約 0.19 であり、全体 D 単位のモル数 (D) に対してケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (D/Si) は、約 0.21 である。

30

[化学式 F]



40

【0092】

[比較例 2]

下記化学式 G の平均単位を有し、重量平均分子量が約 2400 程度である脂肪族不飽和結合作用性ポリオルガノシロキサン 104.0 g 及び上記化学式 B のリン化合物 109.8 g を配合し、Pt(0)の含量が 2 ppm になる量で触媒 (Platinum(0) - 1, 3 - divinyl - 1, 1, 3, 3 - tetramethyl disiloxane) を配合し、混合物を製造した。引き続いて、製造された混合物を 140 で 1 時間維持し、硬化体を製造した。製造された硬化体に対する分析結果、上記硬化体は、ケイ素原子に結合されているビニル基を含まず、ケイ素原子に結合している水素原子を含んでおり、上記水素原子のモル数 (H) 及び全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (H/Si) は、約 0.04 である。硬化体は、エチレン基によって連結されているケイ素原子を含ん

50

であり、上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数 (C) と全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (C/Si) は、約 0.60 である。また、硬化体に存在する全体アリアル基のモル数 (Ar) に対して全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (Ar/Si) は、約 0.5 であり、硬化体内の全体 T 単位のモル数 (T) に対してケイ素原子のモル数 (Si) は、約 0.16 であり、全体 D 単位のモル数 (D) に対してケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (D/Si) は、約 0.19 である。

[化学式 G]

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.60} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.04} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.01} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.32} (\text{SiO}_{4/2})_{0.03}$

【0093】

10

[比較例 3]

混合物がディスフェンシングされる PCT コップとして、プレベークを行わない PCT コップを使用したことを除いて、実施例 3 と同様の方式で硬化体を製造した。製造された硬化体は、エチレン基によって連結されているケイ素原子を含んでおり、上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数 (C) と全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (C/Si) は、約 0.08 である。また、硬化体に存在する全体アリアル基のモル数 (Ar) に対して全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (Ar/Si) は、約 0.45 であり、硬化体内の全体 T 単位のモル数 (T) に対してケイ素原子のモル数 (Si) は、約 0.19 であり、全体 D 単位のモル数 (D) に対してケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (D/Si) は、約 0.17 であり、硬化体内の全体ビニル基のモル数 (V) に対してケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (V/Si) は、0 である。

20

【0094】

[比較例 4]

Pt(0) の含量が 0.2 ppm になる量で触媒 (Platinum(0) - 1, 3 - divinyl - 1, 1, 3, 3 - tetramethyldisiloxane) を配合した混合物を使用したことを除いて、実施例 3 と同様の方式で硬化体を製造した。製造された硬化体は、エチレン基によって連結されているケイ素原子を含んでおり、上記エチレン基に存在する炭素原子のモル数 (C) と全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (C/Si) は、約 0.13 である。また、硬化体に存在する全体アリアル基のモル数 (Ar) に対して全体ケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (Ar/Si) は、約 0.45 であり、硬化体内の全体 T 単位のモル数 (T) に対してケイ素原子のモル数 (Si) は、約 0.19 であり、全体 D 単位のモル数 (D) に対してケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (D/Si) は、約 0.17 であり、硬化体内の全体ビニル基のモル数 (V) に対してケイ素原子のモル数 (Si) の比率 (V/Si) は、0 である。

30

【0095】

上記実施例及び比較例の硬化体に対して物性を測定した結果を下記表 1 に整理して記載した。

【0096】

【表 1】

	高温信頼性	耐熱衝撃特性
実施例 1	0	0/20
実施例 2	0	0/2
実施例 3	0	2/2
比較例 1	X	3/2
比較例 2	X	5/2
比較例 3	X	20/2
比較例 4	X	20/2

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000929

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 77/04(2006.01); C08G 77/20(2006.01); C08G 77/12(2006.01); C08G 77/42(2006.01); C08L 83/04(2006.01); C08L 83/10(2006.01); H01L 23/29(2006.01); H01L 33/52(2010.01)</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G 77/04; C09D 183/07; C08L 83/04; C09D 5/20; C08K 3/10; C08G 77/20; C08G 77/12; C08G 77/42; C08L 83/10; H01L 23/29; H01L 33/52 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: unsaturation, polyorgano siloxane, hydrogen siloxane, reaction product, M unit, T unit, hardening body, semiconductor element, liquid crystal display device, lighting		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0058645 A (LG CHEM, LTD.) 04 June 2013 See paragraphs [0007], [0074]-[0078], [0103]-[0105], [0115], [0118] and [0133]-[0142]; and claims 1-14.	1-11,13-16
A	KR 10-2011-0087244 A (LG CHEM, LTD.) 02 August 2011 See paragraphs [0007]-[0020], [0046]-[0055], [0066]-[0073], [0085] and [0128]-[0149]; and claims 1, 14 and 15.	1-11,13-16
A	JP 06-009929 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 18 January 1994 See paragraphs [0012]-[0031] and [0054]-[0060]; and claims 1-3.	1-11,13-16
A	KR 10-2011-0053470 A (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) 23 May 2011 See paragraphs [0086]-[0099], [0104], [0108]-[0122], [0133]-[0140] and [0167]-[0171].	1-11,13-16
A	KR 10-2010-0031076 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 March 2010 See paragraphs [0021]-[0032] and [0041]-[0055]; and claim 1.	1-11,13-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 APRIL 2015 (21.04.2015)		22 APRIL 2015 (22.04.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/000929

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: 12
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
Claims 12 is drafted as a claim dependent on claim 1, however, if a H/Akr value is 1.05 to 1.3, an alkenyl group cannot remain and is exhausted since all the alkenyl groups react with hydrogen atoms bound to silicon atoms. Therefore, claim 12 does not correspond to the technical feature of claim 1 and thus the scope to be claimed in claim 12 cannot be clearly defined.

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/000929

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0058645 A	04/06/2013	CN 103987787 A	13/08/2014
		EP 2784128 A1	01/10/2014
		JP 2014-533765 A	15/12/2014
		US 2014-0103390 A1	17/04/2014
		US 8809127 B2	19/08/2014
		WO 2013-077699 A1	30/05/2013
KR 10-2011-0087244 A	02/08/2011	CN 102712812 A	03/10/2012
		CN 103772997 A	07/05/2014
		EP 2530123 A2	05/12/2012
		JP 2013-518144 A	20/05/2013
		US 2013-0009201 A1	10/01/2013
		US 2014-0110750 A1	24/04/2014
		US 8729208 B2	20/05/2014
		WO 2011-090364 A2	28/07/2011
		WO 2011-090364 A3	22/12/2011
JP 06-009929 A	18/01/1994	CA 2088865 A1	07/09/1993
		EP 0559575 A1	08/09/1993
		EP 0559575 B1	28/05/1997
KR 10-2011-0053470 A	23/05/2011	CN 102131874 A	20/07/2011
		CN 102131874 B	27/02/2013
		EP 2324079 A1	25/05/2011
		EP 2324079 B1	24/10/2012
		JP 2010-084118 A	15/04/2010
		JP 5469874 B2	16/04/2014
		US 2011-0227235 A1	22/09/2011
		US 8373286 B2	12/02/2013
		WO 2010-027105 A1	11/03/2010
KR 10-2010-0031076 A	19/03/2010	CN 101671483 A	17/03/2010
		CN 101671483 B	08/08/2012
		EP 2163584 A1	17/03/2010
		EP 2163584 B1	18/04/2012
		JP 2010-090363 A	22/04/2010
		US 2010-0059177 A1	11/03/2010
		US 2012-0261068 A1	18/10/2012

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/000929

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08G 77/04(2006.01)i, C08G 77/20(2006.01)i, C08G 77/12(2006.01)i, C08G 77/42(2006.01)i, C08L 83/04(2006.01)i, C08L 83/10(2006.01)i, H01L 23/29(2006.01)i, H01L 33/52(2010.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08G 77/04; C09D 183/07; C08L 83/04; C09D 5/20; C08K 3/10; C08G 77/20; C08G 77/12; C08G 77/42; C08L 83/10; H01L 23/29; H01L 33/52

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 불포화, 폴리오가노실록산, 수소 실록산, 반응물, M단위, T단위, 경화제, 만도제 소자, 액정표시장치, 조명

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0058645 A (주식회사 엘지화학) 2013.06.04 단락 [0007], [0074]-[0078], [0103]-[0105], [0115], [0118] 및 [0133]-[0142]; 및 청구항 1-14 참조.	1-11, 13-16
A	KR 10-2011-0087244 A (주식회사 엘지화학) 2011.08.02 단락 [0007]-[0020], [0046]-[0055], [0066]-[0073], [0085] 및 [0128]-[0149]; 및 청구항 1, 14 및 15 참조.	1-11, 13-16
A	JP 06-009929 A (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1994.01.18 단락 [0012]-[0031] 및 [0054]-[0060]; 및 청구항 1-3 참조.	1-11, 13-16
A	KR 10-2011-0053470 A (다우 코닝 도레이 캄파니 리미티드) 2011.05.23 단락 [0086]-[0099], [0104], [0108]-[0122], [0133]-[0140] 및 [0167]-[0171] 참조.	1-11, 13-16
A	KR 10-2010-0031076 A (신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤) 2010.03.19 단락 [0021]-[0032] 및 [0041]-[0055]; 및 청구항 1 참조.	1-11, 13-16

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2015년 04월 21일 (21.04.2015)	국제조사보고서 발송일 2015년 04월 22일 (22.04.2015)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405
--	------------------------------------

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)



국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2015/000929

제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

- 1. 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
- 2. 청구항: 12
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
청구항 제12항은 제1항의 종속항의 형식으로 기재되어 있는데, H/Alc 값이 1.05 내지 1.3의 값을 가지면 알케닐기는 규소 원자에 결합하고 있는 수소 원자와 모두 반응하고 소진되어 남아있을 수 없으므로, 청구항 제12항은 제1항의 기술적 구성과 공존할 수 없습니다. 따라서 청구항 제12항이 청구하고자 하는 범위를 명확히 파악할 수 없습니다.
- 3. 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

- 1. 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
- 2. 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
- 3. 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
- 4. 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에 관한 기재

- 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2015/000929	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0058645 A	2013/06/04	CN 103987787 A	2014/08/13
		EP 2784128 A1	2014/10/01
		JP 2014-533765 A	2014/12/15
		US 2014-0103390 A1	2014/04/17
		US 8809127 B2	2014/08/19
		WO 2013-077699 A1	2013/05/30
KR 10-2011-0087244 A	2011/08/02	CN 102712812 A	2012/10/03
		CN 103772997 A	2014/05/07
		EP 2530123 A2	2012/12/05
		JP 2013-518144 A	2013/05/20
		US 2013-0009201 A1	2013/01/10
		US 2014-0110750 A1	2014/04/24
		US 8729208 B2	2014/05/20
		WO 2011-090364 A2	2011/07/28
		WO 2011-090364 A3	2011/12/22
JP 06-009929 A	1994/01/18	CA 2088865 A1	1993/09/07
		EP 0559575 A1	1993/09/08
		EP 0559575 B1	1997/05/28
KR 10-2011-0053470 A	2011/05/23	CN 102131874 A	2011/07/20
		CN 102131874 B	2013/02/27
		EP 2324079 A1	2011/05/25
		EP 2324079 B1	2012/10/24
		JP 2010-084118 A	2010/04/15
		JP 5469874 B2	2014/04/16
		US 2011-0227235 A1	2011/09/22
		US 8373286 B2	2013/02/12
		WO 2010-027105 A1	2010/03/11
KR 10-2010-0031076 A	2010/03/19	CN 101671483 A	2010/03/17
		CN 101671483 B	2012/08/08
		EP 2163584 A1	2010/03/17
		EP 2163584 B1	2012/04/18
		JP 2010-090363 A	2010/04/22
		US 2010-0059177 A1	2010/03/11
		US 2012-0261068 A1	2012/10/18

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 10-2014-0010015
(32)優先日 平成26年1月28日(2014.1.28)
(33)優先権主張国 韓国(KR)
(31)優先権主張番号 10-2015-0013471
(32)優先日 平成27年1月28日(2015.1.28)
(33)優先権主張国 韓国(KR)

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

- (72)発明者 キョン・ミ・キム
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ジェ・ホ・ジュン
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ブム・ギョ・チェ
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ミン・キョン・キム
大韓民国・テジョン・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
Fターム(参考) 4J002 CP121 EX036 FD146 GQ05
4M109 EA11 EC03 EC05 GA01