

(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2016-529354

(P2016-529354A)

(43) 公表日 平成28年9月23日 (2016.9.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08G 77/62 (2006.01)</b>	C08G 77/62	4 J 0 0 2
<b>C08L 83/16 (2006.01)</b>	C08L 83/16	4 J 2 4 6
<b>C08K 5/14 (2006.01)</b>	C08K 5/14	5 F 1 4 2
<b>C08K 5/23 (2006.01)</b>	C08K 5/23	
<b>C08K 3/10 (2006.01)</b>	C08K 3/10	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-526602 (P2016-526602)  
 (86) (22) 出願日 平成26年7月16日 (2014.7.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成28年3月17日 (2016.3.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/065248  
 (87) 国際公開番号 W02015/007778  
 (87) 国際公開日 平成27年1月22日 (2015.1.22)  
 (31) 優先権主張番号 13177289.9  
 (32) 優先日 平成25年7月19日 (2013.7.19)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)  
 (31) 優先権主張番号 14157208.1  
 (32) 優先日 平成26年2月28日 (2014.2.28)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(71) 出願人 516017592  
 エイ・ゼット・エレクトロニック・マテリア  
 アルズ (ルクセンブルク) エス・ア・エー  
 ル・エル  
 ルクセンブルク国、1160・ルクセンブ  
 ルク、プールパール・ダブランシュ、32  
 -36  
 (74) 代理人 110001173  
 特許業務法人川口国際特許事務所  
 (72) 発明者 グロッテンミュラー, ラルフ  
 ドイツ国、65199・ピースバーデン、  
 シェーンベルクシュトラッセ・35

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発光ダイオード用カプセル封入材料

## (57) 【要約】

本発明は、発光ダイオード (LED) 用カプセル封入材料としての特定のオルガノポリシラザンの使用に関する。オルガノポリシラザンポリマーは絶縁充填材料として働き、温度および周囲のUV放射への曝露に対して安定である。カプセル化材料は、高温での経年変化によってさえ黄色への変色に対する良好な熱的安定性を有し、これは、LED封止剤の長い使用寿命およびLED性能にとって重要な因子である。

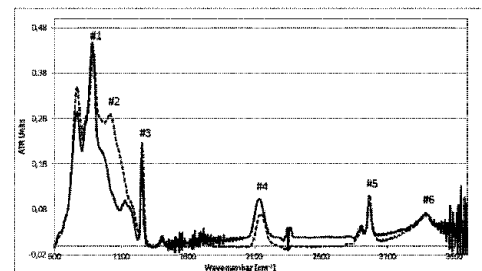
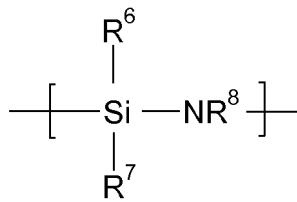


Fig. 1

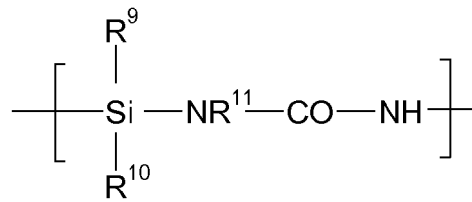


リシラザンを含み、

【化 1】



(III)



(IV)

10

式中、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$ は、独立して有機基であり；

$\text{R}^{10}$ は、Hまたは有機基であり、および

$\text{R}^8$ および $\text{R}^{11}$ は、独立してHまたは有機基である、請求項1から4のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項6】

式(III)および(IV)中の記号が、

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^9$ は、独立して $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ -アルキル、 $(\text{C}_3 - \text{C}_6)$ -シクロアルキルまたは $(\text{C}_6 - \text{C}_{10})$ -アリールであり、

$\text{R}^{10}$ は、独立して $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ -アルキル、 $(\text{C}_3 - \text{C}_6)$ -シクロアルキルまたは $(\text{C}_6 - \text{C}_{10})$ -アリール、 $(\text{C}_2 - \text{C}_6)$ -アルケニル、 $(\text{C}_4 - \text{C}_6)$ -アルカジェニルまたはHであり、

$\text{R}^8$ および $\text{R}^{11}$ は、H、 $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ -アルキル、 $(\text{C}_3 - \text{C}_6)$ -シクロアルキルまたは $(\text{C}_6 - \text{C}_{10})$ -アリールであるという意味を有する、請求項5に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

20

【請求項7】

オルガノポリシラザン材料が、塩基を用いる処理による架橋にかけられた、請求項1から6のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項8】

オルガノポリシラザンの分子量 $M_w$ が、2000から150,000の範囲にある、請求項1から7のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

30

【請求項9】

オルガノポリシラザン材料が、25℃で100から100,000 mPa sの粘度を有する、請求項1から8のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項10】

オルガノポリシラザン材料中の $M_w < 500$  g/molを有する低分子物質の量が、15重量%未満である、請求項1から9のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項11】

オルガノポリシラザン材料が、200 μmから5 mmの厚さの層として適用される、請求項1から10のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

40

【請求項12】

オルガノポリシラザン材料が、不活性雰囲気または空気中で80から220℃の範囲の温度に1分から6時間の期間、材料を処理することによって硬化工程にかけられた、請求項1から11のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項13】

LEDを製造する方法であって、

a) 請求項1から10のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料をカプセル封入層としてLEDに適用する工程、および

b) 不活性雰囲気または空気中で80℃から220℃の温度で1分から6時間、本発

50

明のオルガノポリシラザンを硬化させる工程を含む方法。

【請求項 14】

硬化工程 b) が、ペルオキシ化合物、アゾ化合物、Pt 化合物および Pd 化合物から選択される触媒の存在下で実行される、請求項 13 に記載の LED を製造する方法。

【請求項 15】

オルガノポリシラザン材料が、200 μm から 5 mm の厚さの層として適用される、請求項 13 または 14 に記載の LED を製造する方法。

【請求項 16】

a) 請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料を準備する工程、

b) 80 から 220 の温度に 1 分から 6 時間の期間、不活性雰囲気または空气中で材料を処理することによってオルガノポリシラザン材料を硬化させる工程によって得ることができる LED 用カプセル封入材料。

【請求項 17】

カプセル化材料として請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の材料を含む LED。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は発光ダイオード(LED)技術の分野に関する。とりわけ、本発明はLEDカプセル封入材料に関する。本発明は、さらにLED用カプセル化材料として使用することができるオルガノポリシラザンの分野に関する。

【背景技術】

【0002】

LEDに適するカプセル化ポリマー材料を発見すべき強い要請が電子産業界には存在する。このような材料は幾つかの難問に直面している。

- ポリマーは、機械的および/または光学的特性が劣化することなく高温に耐えなければならない。

- ポリマーは、光学的透明度および高温でも役に立つことに加えて、高い屈折率という有利な特性を有する必要がある。

- 高強度の放射に曝露されても耐えるポリマーの能力が高くなければならない。

- 非常に柔らかいゲル材料から硬質のプラスチック材料までの範囲にわたって弾性率を変えることができる材料のニーズが存在する。

【0003】

LEDは、強い熱流束および強い光束の両方を発生することができる。熱および/または放射(紫外および/または可視光放射)に曝露される場合、LED包装ならびにカプセル封入材料は安定して果たす必要がある。正しいカプセル封入材料は、LED性能を改善する際に主要な役割を果たす。これまでのところ、多数のカプセル封入材料が、とりわけ、LED使用の使用寿命の間に透過率の消失を被っている。以下に、主なカプセル封入材料の利点および残存する不都合な点が示される。

【0004】

シリコン系材料は、現在、この特性(光学的、機械的および経年変化)のために市場で優勢である。シリコン反射材は輝度性能を改善し、優れた耐熱性および光熱安定性を示す。シリコン系反射材については、LED光学強度の劣化はなく、98%を超える高い効率で光を反射する。チップの保護膜としてのシリコンは高い耐熱性を示す。シリコンは白色LEDを作るためにリンと配合することができる。シリコンは容易に分注または成型することができる。主な用途は、全般照明製品およびLCD中のバックライト製品である。

【0005】

シリコンの不都合な点は、これらが非常に透過性で、ガス浸透性ということである。

10

20

30

40

50

高い温度で、回路基板からの揮発性有機化合物（VOC）アウトガスなどの汚染化学物質は、変色を引き起こす恐れがある。VOCは、LEDの劣化を加速するか、またはLEDの性能を損なう恐れがある。化学的不適合性の影響は、青色および白色LEDで見られるが、赤色LEDまたは緑色LEDでは見られない。また、シリコンは湿気に対し浸透性であり、劣化を促進し、LED性能を低下させる。シリコンの別の不都合な点は高いCTEである（320 ppm/、Electronic Packaging and Interconnection Handbook）。屈折率もより高くなければならない。

#### 【0006】

ガラスの利点は優れた光学的性質および耐久性である。このことは、高級品用途にとって魅力的である。しかし、ガラスの明らかな不都合な点は、標準のLED製作工程との不適合性である。

10

#### 【0007】

エポキシは、優れた接着、化学的および熱的耐性、良好ないし優れた機械的性質および非常に良好な電気絶縁特性で知られる。しかし、エポキシは不良な経年変化特性を有する。これは、高い吸水率による乏しい耐湿性および、とりわけ短波長光の低透過率による乏しい耐光性を示す。

#### 【0008】

新しい材料（例えばポリカーボネートおよびシクロオレフィン共重合体）の開発は依然活発である。

20

#### 【0009】

正しいカプセル封入材料の選択は、加工性だけでなくUVおよび高温に対する経年変化安定性によって大いに左右される。より高い効率を有する新しい材料は、より高い光出力、ならびにより長い耐久性（<50000時間、YOLE）を意味し、高い需要がある。今までのところ、高い屈折率および高い透明性を有し、空気中で150°を超える経年変化での熱劣化によって誘発される黄変に対する耐性を併せ持つポリマーは報告されていない（Kim et al., 2010, Chemistry of Materials）。

#### 【0010】

特定のオルガノポリシラザンが発光ダイオード用カプセル封入材料として有用であることが、今回見いだされた。

30

#### 【0011】

JP-A2005-057239およびJP-A2004-363342は、シロキサンからなるLED用カプセル封入材料を調製するためのオルガノポリシラザンの使用を開示している。実際のカプセル封入材料としてのオルガノポリシラザンの使用はこれらの文書には述べられていない。

#### 【0012】

KR-B10-12 38 738およびKR-A10-2011-0140644は、LEDおよびUV LED用カプセル封入材料としてポリシラザンを開示している。有機置換基としてアルキルおよびアリアル基を有する、ペルヒドロシラザンおよびオルガノポリシラザンが言及されているが、具体例は見られない。

40

#### 【0013】

WO2012/067766は、ポリシラザン結合層を含むLEDを開示している。結合層は一般に（メタ）アクリレートモノマーをさらに含む。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0014】

【特許文献1】特開2005-057239号公報

【特許文献2】特開2004-363342号公報

【特許文献3】韓国特許第10-12 38 738号公報

50

【特許文献4】韓国公開特許第10-2011-0140644号公報

【特許文献5】国際公開第2012/067766号

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】Electronic Packaging and Interconnection Handbook

【非特許文献2】Kim et al., 2010, Chemistry of Materials

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

10

【0016】

従って、本発明の一態様において、式(I)および(II)の繰返し単位を含むオルガノポリシラザン材料の使用が、発光ダイオード用カプセル化材料として提供される。

【0017】



式中、記号および指数は次の意味を有する。

R<sup>1</sup>は、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-アルケニルまたはC<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-アルカジエニル、好ましくはビニルまたはアリル、より好ましくはビニルであり；

R<sup>2</sup>は、Hまたは有機基であり；

20

R<sup>3</sup>は、Hまたは有機基、好ましくはHであり；

R<sup>4</sup>は、Hまたは有機基、好ましくは有機基であり；

R<sup>5</sup>は、Hまたは有機基、好ましくはHであり；

xは、0.001から0.2であり；

yは、2 \* xから(1 - x)であり、

x + y = 1であることおよびR<sup>2</sup>がHである場合には、yは0であってもよいことを条件として、yは2 \* xから(1 - x)であり、ここで、xおよびyは、オルガノポリシラザン材料中の全繰返し単位Si-Nの合計に関してこれらの繰返し単位のモル比を示す。

【0018】

本発明のさらなる態様において、LEDを製造する方法であって、

30

a) 本発明のオルガノポリシラザンをカプセル化層としてLEDに適用する工程および

b) 本発明のオルガノポリシラザンを不活性雰囲気または空気中で80 から220

の温度で1分間から6時間、硬化させる工程を含む方法が提供される。

【0019】

本発明のさらなる態様において、本発明のオルガノポリシラザンを準備し、オルガノポリシラザンを不活性雰囲気または空気中で80 から220 の温度で1分間から6時間硬化させることによって得ることができるLED用カプセル化材料が提供される。

【0020】

なお、さらなる本発明の態様において、本発明のカプセル封入材料を含むLEDが提供される。

40

【0021】

本発明のオルガノポリシラザン材料はカプセル封入材料としてLEDに適用される。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】試験片のFT-IRスペクトルを示す。

【図2】3mmの厚さの硬化材料の光学的透過率対波長を示す。

【図3】UV放射処理の500時間前後の被覆した白色LEDの発光を示す。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本明細書において使用される「カプセル封入材料」または「封止剤」は、発光材料(L

50

ＥＤチップ）を覆い、ＬＥＤ素子の発光材料とＬＥＤ素子の外部環境との間の障壁を形成する材料を意味する。カプセル化材料は、好ましくはＬＥＤの発光材料と直接接触している。カプセル封入材料は、発光材料および／またはリードフレーム、および／または金ワイヤー、および／またははんだ（フリップチップ）、充填材料、変換剤ならびに第１および第２の光学部材を含む包装の一部であってもよい。カプセル封入材料は、発光材料および／またはリードフレームおよび／または金ワイヤーを覆うことができ、変換剤を含んでもよい。カプセル封入材料は、外部環境の影響に対する表面保護材料の機能を有し、経年変化安定性を意味する長期信頼性を保証する。一般に、カプセル封入材料の層は、１００μｍから１ｃｍ、好ましくは２００μｍから５ｍｍの厚さを有する。

#### 【００２４】

10

外部環境の影響は、湿気または化学物質（例えば、酸、塩基、とりわけ酸素）のように化学的または機械的である場合がある。外部環境の影響はまた温度である場合がある。封止剤は、－５５から＋２６０の間の温度耐性を示す。本発明のカプセル封入材料は、蛍光体粉末または量子ドットなどの変換剤のための結合剤として作用することができる。封止剤は、第１の光学機能（レンズ）を提供するために成形することができる。封止剤はまた、例えば、ＬＥＤ包装にレンズを付けるためののり材料として作用することができる。封止剤は、基材（とりわけＳｉ、サファイアおよびＳｉＣ）に対する良好な接着性を示す。

#### 【００２５】

20

本明細書において使用される「ＬＥＤ」は、発光材料、即ち発光ダイオード、ならびにＬＥＤチップおよび／またはリードフレーム、充填材料、変換剤、第１および第２の光学部材および／または配線および／またははんだのような他のコンポーネントを含むＬＥＤ素子を意味する。

#### 【００２６】

本発明のカプセル封入材料は変換剤を含んでもよく、即ち本発明の一実施形態において、カプセル封入材料は変換剤を含み、さらなる本発明の実施形態において、本発明のカプセル封入材料は変換剤を含まない。

#### 【００２７】

本発明によると、特定の有機ポリシラザン材料はカプセル化材料としてＬＥＤに使用される。

30

#### 【００２８】

本発明によるオルガノポリシラザン材料は、下記のように、式（Ｉ）および（ＩＩ）の繰返し単位を含む。

#### 【００２９】



#### 【００３０】

本明細書において使用される「オルガノポリシラザン」は、任意のオリゴマー組成物またはポリマー組成物を含むことが意図される。さらに、用語「オルガノポリシラザン」は、窒素原子が少なくとも２個のシリコン原子に結合した４個以上のＳｉ－Ｎ単位を含む化合物を示す。「オリゴマー」はまた、幾つかの繰返し単位、一般に約４から１０の繰返し単位を含む分子または化合物を意味することが意図される。本明細書において使用される「ポリマー」は、多くの繰返し単位、即ち１０を超える繰返し単位を含む分子または化合物を意味する。

40

#### 【００３１】

本発明のオリゴマーオルガノシラザンまたはポリマーのオルガノシラザンは、本来、非晶性でも結晶性であってもよい。このような組成物は、本来、環式、線状または環状－線状である液体または固体であってもよい。

#### 【００３２】

式（Ｉ）および（ＩＩ）に示される構造は、合成に使用されるモノマーを示す、単に単

50

純化された表示である。実際には、オリゴマーおよびポリマーの構造は単なる線状ではなく、主に分離または縮合した環および三次元配列からなる。従って、オルガノシラザンは、第三級（シリコンに関して）窒素「 $\text{Si}_3\text{N}$ 」、および第二級窒素「 $\text{Si}_2\text{NR}$ 」に加えて恐らく第一級窒素「 $\text{SiNR}_2$ 」を含む。同様に、これらは、第三級（窒素に関して） $\text{Si}$ 基「 $\text{N}_3\text{SiR}$ 」、および第二級 $\text{Si}$ 基「 $\text{N}_2\text{SiR}_2$ 」に加えて恐らく第一級 $\text{Si}$ 基「 $\text{NSiR}_3$ 」を含む。正確な構造は、例えば特定の合成および基 $\text{R}$ の性質に基づいて変化し得る。

#### 【0033】

好ましくは、式（I）および（II）中の記号および指数は次の意味を有する。

$\text{R}^1$  は、好ましくは（ $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ）-アルケニルまたは（ $\text{C}_4 - \text{C}_6$ ）-アルカジエニルである。

10

$\text{R}^2$  は、好ましくは（ $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ）-アルキル、（ $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ）-アルケニル、（ $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ）-シクロアルキル、（ $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ）-アリールまたは $\text{H}$ である。

$\text{R}^3$  は、好ましくは $\text{H}$ または（ $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ）-アルキル、（ $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ）-アルケニル、（ $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ）-シクロアルキルまたは（ $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ）-アリールである。

$\text{R}^4$  は、好ましくは $\text{H}$ または（ $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ）-アルキル、（ $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ）-アルケニル、（ $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ）-シクロアルキルまたは（ $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ）-アリールである。

$\text{R}^5$  は、好ましくは $\text{H}$ または（ $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ）-アルキル、（ $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ）-アルケニル、（ $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ）-シクロアルキルまたは（ $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ）-アリールである。

$x$  は、好ましくは0.02から0.1である。

20

$y$  は、好ましくは $2 * x$ から0.98である。

#### 【0034】

式（I）および（II）中の記号および指数がすべて好ましい意味を有する繰返し単位（I）および（II）を含むオルガノポリシラザンが好ましい。

#### 【0035】

より好ましくは、式（I）および（II）中の記号および指数は、次の意味を有する。

$\text{R}^1$  は、より好ましくはビニルまたはアリルである。

$\text{R}^2$  は、より好ましくは（ $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ）-アルキル、フェニルまたは $\text{H}$ である。

$\text{R}^3$  は、より好ましくは $\text{H}$ である。

$\text{R}^4$  は、より好ましくは（ $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ）-アルキル、フェニルまたは $\text{H}$ である。

30

$\text{R}^5$  は、より好ましくは $\text{H}$ である。

$x$  は、より好ましくは0.03から0.075である。

$y$  は、より好ましくは $2 * x$ から0.97である。

#### 【0036】

式（I）および（II）中の記号および指数がすべてより好ましい意味を有する繰返し単位（I）および（II）を含むオルガノポリシラザンがより好ましい。

#### 【0037】

特に好ましくは、式（I）および（II）中の記号および指数は、次の意味を有する。

$\text{R}^1$  は、特に好ましくはビニルである。

$\text{R}^2$  は、特に好ましくはメチル、エチル、プロピルまたはフェニルである。

40

$\text{R}^3$  は、特に好ましくは $\text{H}$ である。

$\text{R}^4$  は、特に好ましくはメチル、エチル、プロピルまたはフェニルである。

$\text{R}^5$  は、特に好ましくは $\text{H}$ である。

$x$  は、特に好ましくは0.03から0.06である。

$y$  は、特に好ましくは $2 * x$ から0.97である。

#### 【0038】

式（I）および（II）中の記号および指数がすべて特に好ましい意味を有する繰返し単位（I）および（II）を含むオルガノポリシラザンが特に好ましい。

#### 【0039】

本明細書において使用される「アルキル」は、非置換または置換、好ましくは非置換で

50



ある、線状または分岐、好ましくは線状のアルキル基を意味する。例としては、メチル、エチル、n - プロピルおよびイソプロピルである。本明細書において使用される「アルケニル」は、非置換または置換、好ましくは非置換である、線状または分岐、好ましくは線状のアルケニル基を意味する。例としては、ビニルまたはアリルである。

【0040】

本明細書において使用される「アルカジエニル」は、非置換または置換、好ましくは非置換である、共役または非共役の2個の炭素 - 炭素二重結合を含む、線状または分岐、好ましくは線状のアルキル基を意味する。例としては1,3 - ブタジエニルおよび1,5 - ヘキサジエニルである。

【0041】

本明細書において使用される「シクロアルキル」は、非置換または置換、好ましくは非置換のシクロアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロヘキシルを意味する。

【0042】

本明細書において使用される「アリール」は、非置換または置換、好ましくは非置換であり、好ましくはフェニルであるアリール基を意味する。

【0043】

アルキル、アルケニルまたはアルカジエニル基が置換されている場合、これは、好ましくは  $\text{SiOR}'_3$  ( $\text{R}'$  は  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  - アルキルである。)、 $\text{OR}''$  ( $\text{R}''$  は脂肪族、脂環式または芳香族基である) および芳香族基からなる群から選択される、1個以上、好ましくは1個の置換基で置換されている。本発明のオルガノポリシラザン材料は1種以上のオルガノポリシラザンからなる。一実施形態において、オルガノポリシラザン材料は、式(I)および(II)の繰返し単位を含むオルガノポリシラザンを含む。別の実施形態において、オルガノポリシラザン材料は、式(I)の繰返し単位を含むオルガノポリシラザンおよび式(II)の繰返し単位を含む別のオルガノポリシラザンを含む。

【0044】

本発明のオルガノポリシラザン材料のさらに好ましい実施形態において、式(I)および(II)の繰返し単位は、それぞれ式(Ia)および(IIa)のものである。

【0045】



式中、記号および指数は、上記意味を、好ましくは上にあげた意味を有する。

【0046】

さらに好ましい実施形態において、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$  は、互いに独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、tert - ブチル、フェニル、ビニル、3 - (トリエトキシシリル)プロピルおよび3 - (トリメトキシシリル)プロピルからなる群からの基であり、または $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  は水素である。

【0047】

特に優先されるのは、 $\text{R}^1$  がビニルであり、 $\text{R}^2$  がメチルであり、 $\text{R}^3$  が水素であり、 $\text{R}^4$  がメチルであり、 $\text{R}^5$  が水素であるオルガノポリシラザン材料である。

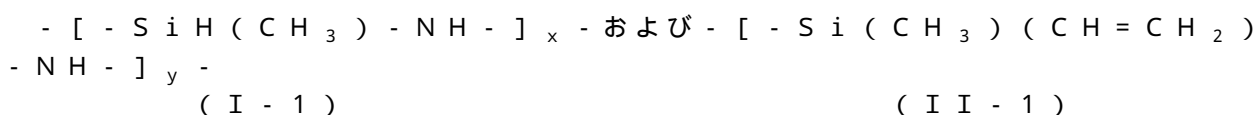
【0048】

好ましい一実施形態において、本発明のオルガノポリシラザン材料は、式(I)および(II)の繰返し単位を含む、好ましくはこれらからなるオルガノポリシラザンを含む。

【0049】

この材料の好ましい実施形態において、式(I)および(II)の繰返し単位は、以下のものである。

【0050】



【0051】

10

20

30

40

50

この材料の好ましい実施形態において、 $x$  は 0.50 から 0.95 であり、 $y$  は 0.50 から 0.05 である。またこの材料のより好ましい実施形態において、 $x$  は 0.70 から 0.90 であり、 $y$  は 0.30 から 0.10 である。 $x + y$  が 1 に足りない事例においては、1 種以上のさらなる繰返し単位が存在する。

【0052】

この材料の特に好ましい実施形態において、 $x = 0.8$  および  $y = 0.2$  である。

【0053】

このような材料は、AZ Electronic Materials GmbH, Germany から商品名 DURAZANE 1800 (以前の HTT 1800) で市販されている。

10

【0054】

本発明の一実施形態において、オルガノポリシラザン材料は、式 (I) および (II)、好ましくは (I-1) および (II-1)、特に  $x = 0.8$  および  $y = 0.2$  の比の繰返し単位からなるオルガノポリシラザンからなる。

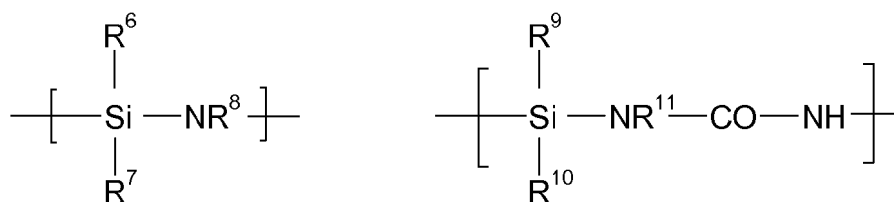
【0055】

さらなる実施形態において、本発明のオルガノポリシラザン材料は、式 (I) および / または式 (II) の繰返し単位、ならびに 1 種以上、1 または 2 種、より好ましくは 1 種の式 (III) および / または (IV) の繰返し単位を含む 1 種以上のオルガノポリシラザンを含む。

20

【0056】

【化 1】



(III)

(IV)

30

式中、

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  は独立して有機基であり；

$\text{R}^{10}$  は H または有機基であり、

$\text{R}^8$  および  $\text{R}^{11}$  は、独立して H または有機基である。

【0057】

好ましくは、式 (III) および (IV) 中の記号は、次の意味を有する。

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^9$  は、好ましくは、独立して ( $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ) - アルキル、( $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ) - シクロアルキルまたは ( $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ) - アリールである。

$\text{R}^{10}$  は、好ましくは、独立して ( $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ) - アルキル、( $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ) - シクロアルキルまたは ( $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ) - アリール、( $\text{C}_2 - \text{C}_6$ ) - アルケニル、( $\text{C}_4 - \text{C}_6$ ) - アルカジエニルまたは H である。

40

$\text{R}^8$  および  $\text{R}^{11}$  は、好ましくは、独立して H、( $\text{C}_1 - \text{C}_8$ ) - アルキル、( $\text{C}_3 - \text{C}_6$ ) - シクロアルキルまたは ( $\text{C}_6 - \text{C}_{10}$ ) - アリールである。

記号がすべて好ましい意味を有する繰返し単位 (III) および / または (IV) が好ましい。

【0058】

より好ましくは、繰返し単位 (III) および / または (IV) 中の記号は、次の意味を有する。

$\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$  および  $\text{R}^9$  は、より好ましくは、独立して ( $\text{C}_1 - \text{C}_4$ ) - アルキルかまた

50

はフェニルである。

$R^{10}$  は、より好ましくは  $(C_1 - C_4)$  - アルキル、フェニル、ビニル、アリルまたは

$R^8$  および  $R^{11}$  は、より好ましくは H、 $(C_1 - C_4)$  - アルキルまたはフェニルである。

記号がすべてより好ましい意味を有する繰返し単位 (III) および / または (V) がより好ましい。

【0059】

特に好ましくは、繰返し単位 (III) および / または (V) 中の記号は、次の意味を有する。

$R^6$ 、 $R^7$  および  $R^9$  は、特に好ましくは、独立してメチル、エチル、プロピルまたはフェニルである。

$R^{10}$  は、特に好ましくはメチル、エチル、プロピル、フェニル、ビニルまたは H である。

$R^8$  および  $R^{11}$  は、特に好ましくは、独立して H、メチル、エチル、プロピルまたはフェニルである。

記号がすべて特に好ましい意味を有する繰返し単位 (III) および / または (V) が特に好ましい。

【0060】

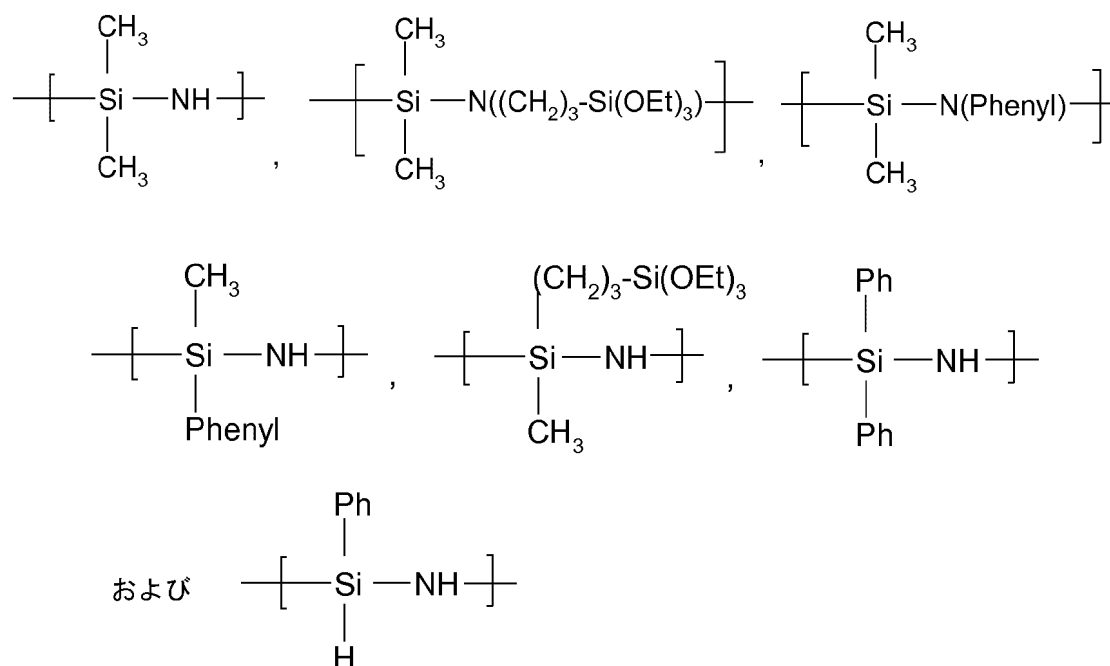
$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  または  $R^{11}$  がアルキルである場合、アルキル基は線状また分岐であり、非置換または置換、好ましくは  $Si(OR')_3$  ( $R'$  は  $(C_1 - C_4)$  - アルキル、好ましくはメチルまたはエチルである)、 $OR''$  ( $R''$  は脂肪族、脂環式または芳香族基である) および芳香族基からなる群から選択される 1 個以上の置換基で置換されている。

【0061】

繰返し単位 (III) の例は次の通りである。

【0062】

【化2】

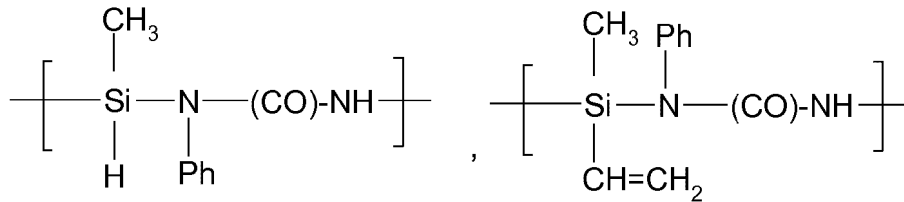


【0063】

特に好ましい繰返し単位 (V) の例は次の通りである。

【0064】

## 【化 3】



## 【0065】

繰返し単位 (II) および (III) を含む典型的な材料は、以下のものである。

10

## 【0066】

- [ - Si (CH<sub>3</sub>) H - NH - ] -<sub>0.67</sub> - [ - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - NH - ] -<sub>0.33</sub>

## 【0067】

このような材料は、AZ Electronic Materials Germany GmbH, Wiesbaden, Germany からの Durazane 1033 (以前の ML 33) として入手可能である。オルガノポリシラザンは、AZ Electronic Materials Germany GmbH, Wiesbaden, Germany からそれぞれの商品名で得ることができる。

20

## 【0068】

一実施形態において、本発明のオルガノポリシラザン材料は、1種以上、好ましくは1種の式 (I) の繰返し単位、1種以上、好ましくは1種の式 (II) の繰返し単位、および1種以上、好ましくは1または2種、より好ましくは1種の、式 (III) および/または (IV)、好ましくは式 (III) の繰返し単位からなるオルガノポリシラザンを含む。

## 【0069】

一実施形態において、本発明のオルガノポリシラザン材料は、式 (I) の繰返し単位、式 (II) の繰返し単位、および1種以上、好ましくは1または2種、より好ましくは1種の、式 (III) および/または (IV)、好ましくは式 (III) の繰返し単位からなるオルガノポリシラザンを含む。

30

## 【0070】

好ましいオルガノポリシラザンの例は以下のものである。

## 【0071】

- [ - Si H (CH<sub>3</sub>) - NH - ]<sub>x</sub> - および - [ - Si (CH<sub>3</sub>) (CH=CH<sub>2</sub>) - NH - ]<sub>y</sub> -

(I)

(II)

および - [ - Si (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - NH - ]<sub>z</sub>  
(III)

## 【0072】

一実施形態において、オルガノポリシラザン材料は、1種以上、好ましくは1種の上記のオルガノポリシラザンからなる。

40

## 【0073】

当業者には、任意の架橋工程および硬化工程中に起こる、式 (I) および (II) の繰返し単位を含む異なるオルガノポリシラザンの間の架橋により、最終のポリシラザン材料は、異なるオルガノポリシラザンの混合により得られても、1つのオルガノポリシラザンになることが知られている。

## 【0074】

さらなる実施形態において、本発明のオルガノポリシラザン材料は、式 (I) の繰返し単位、および場合によって、1または2種の式 (II) の繰返し単位からなる、1種以上、好ましくは1または2種のオルガノポリシラザン、および1または2種の式 (II) の

50

繰返し単位、および、１または２種、好ましくは１種の、式（ⅠⅠⅠ）および／または（ⅠⅣ）、好ましくは式（ⅠⅠⅠ）の繰返し単位からなる１または２種、好ましくは１種のオルガノポリシラザンを混合することによって得られる。

【００７５】

本発明の好ましい実施形態において、オルガノポリシラザン材料は、混合物であるか、または好ましくはDurazane 1033（以前のML-33）およびDURAZANE-1800の混合物から得られる（上記参照）。

【００７６】

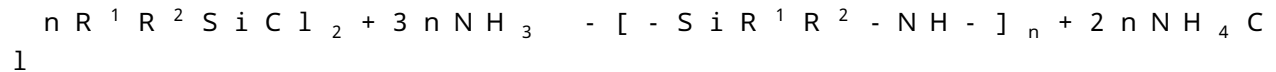
Durazane 1033（以前のML-33）対DURAZANE-1800の比は、好ましくは、９０％：１０％から１０％：９０％、より好ましくは８５％：１５％から２５％：７５％、特に好ましくは８０％：２０％から５０％：５０％である（すべて重量百分率）。

10

【００７７】

さらに、これらの材料の合成は当業者によく知られており、通常、次式に従ってジクロロシランをアンモニアと反応させることにより実行される。

【００７８】



【００７９】

これは、多数の特許、例えばUS4,395,460、US2,264,674、US4,954,596およびUS6,329,487に記載されている。

20

【００８０】

本発明の好ましい実施形態において、オルガノポリシラザン材料は、LEDに適用される前に予備架橋処理にかけられる。このようにして、低分子量物質の量が減少し、これによって、最終硬化工程での蒸発による材料の損失が低減する。

【００８１】

幾つかの方法が、このような架橋について、例えばUS6,329,487に記載されている。イソシアナートとの反応によるさらなる架橋（J. Schwank, Mat. Res. Soc. Syn. Proc. 271（1992）807）または、ホウ素橋かけの導入（EP-A0 389 084）が報告されている。

30

【００８２】

本発明の好ましい実施形態において、本発明のオルガノポリシラザン材料は、SiHおよびNHの結合を含む、好ましくは下記式：



〔式中、Rは炭素を介して結合した有機基である〕の構造単位を含むオルガノポリシラザンを、塩基触媒と反応させて、架橋した生成物を形成する工程を含む方法によって製造される。

【００８３】

N-HおよびSiHの結合を含むオルガノポリシラザンの架橋は、オルガノシラザンのN-Hおよび／またはSi-H基を活性化するのに十分に強い塩基強度を有する様々な塩基性化合物の触媒作用によって生じる場合がある。適切な塩基は、例えば、強い第三級アミン、 $R^1R^2NM$ 型のアミド（ $R^1$ および $R^2$ は独立して水素または有機部分であり、Mは、アルカリもしくはアルカリ土類のような陽イオン性対イオンまたはブチルリチウムもしくはグリニャール化合物のような有機金属塩基である）である。触媒架橋反応は、非反応性溶媒中、激し過ぎる反応または遅過ぎる反応を回避するために適温で実施しなければならない。

40

【００８４】

オルガノシラザンのN-Hおよび／またはSi-H基を活性化するのに十分に強い塩基強度を有する様々な塩基性化合物を触媒として使用することができる。例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エンまたは1,5-ジアザビシクロ[4.3

50

・ 0 ] ノナ - 5 - エンのような強い第三級アミン  $R_3N$  が可能である。他の型の塩基触媒は、一般式  $R_aR_bNM$  のアミド ( $R_a$  および  $R_b$  は独立して水素または有機部分であり、 $M$  は、アルカリまたはアルカリ土類のような陽イオン性対イオンである) である。例としては、 $NaNH_2$ 、 $Ca(NH_2)_2$ 、 $LiN(i-C_3H_7)_2$  および  $KN(SiMe_3)_2$  である。 $NaH$ 、 $CaH_2$ 、 $LiAlH_4$  または  $KH$  のような水素化物もまた可能である。他の型の塩基触媒は、有機金属塩基、例えばブチルリチウム、またはアルキルもしくはアリアルマグネシウムブロミドのようなグリニャール化合物である。触媒架橋反応は、強いアルカリ性条件下で不活性であり、オルガノシラザン、とりわけ  $Si-H$  基と非反応性である溶媒中で実施しなければならない。有用な溶媒はアルカン、エーテルおよび芳香族化合物である。有用な溶媒の例は、 $n$ -ヘプタン、シクロヘキサン、 $THF$ 、1, 4-ジオキサン、ジプロピルエーテル、トルエンおよびキシレンである。反応は、激し過ぎるまたは遅過ぎる反応を回避するために適温で実施しなければならない。典型的な反応温度は  $-20$  から  $+100$  までの範囲である。滑らかな反応および好適な架橋度を保証する、触媒、溶媒および温度の適正な組み合わせを選択することが重要である。

#### 【 0 0 8 5 】

$M_w$  はポリスチレン標準に対する  $GPC$  によって求められる。

#### 【 0 0 8 6 】

$GPC$  条件は以下の通りである。溶離液は、 $THF$  と 1, 4, 5 重量 % のヘキサメチルジシラザンの混合物であり、カラムは、 $Shodex KS-804$  ならびに  $2 \times KS-802$  および  $KS-801$  であり、検出器は  $Agilent 1260$  屈折率検出器である。較正はポリスチレン標準を用いて行われる。

#### 【 0 0 8 7 】

粘度は次の装置および条件の使用により求められる。

$Brookfield Rheometer R/S$  プラス  $Brookfield$  コーンタイプのスピンドル  $RC3-50-1$ 、 $3rpm$  の回転速度、温度  $25$  である。

#### 【 0 0 8 8 】

好ましくは、オルガノポリシラザン材料中の低分子量物質 ( $M_w < 500 g/mol$ ) の量は、15 重量 % 未満、より好ましくは 10 重量 % 未満、特に好ましくは 8 重量 % 未満である。

#### 【 0 0 8 9 】

さらに、 $M_w < 1000 g/mol$  の低分子量物質の量は、好ましくは 40 重量 % 未満、より好ましくは 30 重量 % 未満、特に好ましくは 25 重量 % 未満である。

#### 【 0 0 9 0 】

低分子量物質の量は、例えば重縮合反応の反応条件によって、オルガノポリシラザンの精製によっておよび好ましくは上述の架橋反応によって減少させることができる。

#### 【 0 0 9 1 】

オルガノポリシラザン材料のさらなる構成成分は、例えば調合物の粘度、基材との濡れ、膜形成または蒸発挙動に影響を及ぼす添加剤であってもよい。さらに好ましい実施形態において、オルガノポリシラザン材料は、最大 50 % の無機充填剤、特に  $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $BaTiO_3$  および  $SnO_2$  などのナノ粒子を含む。

#### 【 0 0 9 2 】

カプセル封入材料は、最大 50 % の変換剤、接着促進剤および / または柔軟剤を含むことができる。一実施形態において、カプセル封入材料は変換剤を含まない。別の実施形態において、カプセル封入材料は変換剤を含む。

#### 【 0 0 9 3 】

添加剤とのオルガノポリシラザン材料の混合物を製造するために、一般に、成分は、溶媒または溶媒混合物中で溶解または分散する。次いで、溶媒は例えば蒸留によって除去される。適切な溶媒は、例えばエーテル、環式エーテル、例えば  $THF$ 、 $PGMEA$  またはトルエンのような芳香族溶媒のような無極性または極性の非プロトン性溶媒である。

## 【0094】

本発明は、オルガノポリシラザン材料の分注および硬化する工程を含む、LEDが本発明のオルガノポリシラザン材料を用いてカプセル化される方法をさらに提供する。

## 【0095】

第1の工程において、好ましくは上記のように予備架橋された本発明のオルガノポリシラザン材料は、LEDまたはこの前駆体材料に、例えば工業的に利用可能な分注システムを用いて適用される。

## 【0096】

好ましい実施形態において、本発明のオルガノポリシラザン材料は、そのまま、即ちさらなる希釈をすることなくLEDに適用される。この種類の用途に適するオルガノポリシラザンは、例えば25の温度で100から100,000mPasの粘度範囲を特徴とする。粘度は次の装置および条件の使用により求められる。Brookfield Rheometer R/Sプラス、BrookfieldコンタイプスピンドルRC3-50-1、3rpmの回転速度、温度25。粘度を調節するために、分注工程中の温度を、一般に10から60の間で変えることができる。

## 【0097】

本発明のさらなる実施形態において、好ましくは上記のように予備架橋されたオルガノポリシラザン材料は、LEDまたは希釈した形の前駆体材料に適用される。適切な溶媒は次の通りである：オルガノシラザンおよびとりわけSi-H基と、周囲条件下で少なくとも短期接触でも反応しない溶媒。有用な溶媒は、例えば（シクロ）アルカン、エーテル、エステルおよび芳香族化合物である。有用な溶媒の例は、n-ヘプタン、シクロヘキサン、THF、1,4-ジオキサン、ジ-（イソ）プロピルエーテル、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエンおよびキシレンである。

## 【0098】

オルガノポリシラザン材料を未完成のLEDに分注した後、材料は硬化工程にかけられる。この工程中に液体および/または油型材料は固体材料に転換される。固体材料の機械的性質は、オルガノポリシラザンの化学的性質に応じて、軟質加硫ゴム状から硬質ガラス状に制御することができる。硬化工程は、放射もしくは加熱もしくは架橋触媒、または加熱および架橋触媒もしくは放射および架橋触媒の組み合わせが引き金となる。熱による硬化の場合には、材料は、1分間から6時間、好ましくは30分間から5時間、より好ましくは3時間から4時間、特に約4時間、80から220、好ましくは110から170、より好ましく120から160の温度で不活性雰囲気または空気、好ましくは不活性な雰囲気、より好ましくは窒素雰囲気中で硬化される。

## 【0099】

本発明の方法の好ましい実施形態において、加熱工程は実際の硬化の前に、脱気目的でカプセル封入材料を含むLED素子を60から70の温度に30分間から4時間加熱することによって実行される。

## 【0100】

硬化は、Si-HとSiビニル基との架橋の結果である。この付加反応は、単純な加熱、強いエネルギー放射の印加、または加熱もしくは放射によってもしくは金属触媒（例えばPtまたはPd化合物）によって活性化されるラジカル発生触媒（例えば2,2-ジ（t-ブチルペルオキシ）ブタンなどの過酸化物またはアゾ化合物）によって引き起こされるラジカル反応が引き金となる。

## 【0101】

硬化工程において、特に大気雰囲気などの酸素含有雰囲気中で、またはとりわけ、LED封止剤が最高120の高い操作温度で強力な光放射と組み合わせて空気に曝露されるLEDの使用寿命中に、オルガノポリシラザン材料中の一定量の-SiR<sub>2</sub>-NH部分がSi-O基に変換されることは当業者によって容易に理解される。

## 【0102】

しかし、本発明の材料において、大半のSiR<sub>2</sub>-NH基は、典型的には>80%、好

10

20

30

40

50

ましくは > 85%、より好ましくは > 90% (FTIR による) 維持される。通常、封止剤の表面 (大気中の酸素と直接接触する) のみが僅かに酸化される。材料表面および材料表面より 500  $\mu$ m 深い FT-IR スペクトルは、表面では少量の Si-O シグナルを示すだけである。Si-N、Si-H および N-H 基の主だったシグナルは依然として変わらずそのままであり、僅かな酸化のみが起こっていることが判る。材料表面より 500  $\mu$ m 深い FT-IR スペクトルは、ほとんど変わらずポリシラザンを示す。

#### 【0103】

本発明のオルガノポリシラザンは、高温で短時間で硬化し得るので乾燥セクションでは十分な硬化が確保される。ポリシラザンが高い温度安定性を示すので、例えばエポキシ樹脂などの従来の被膜系の場合よりも、より高い硬化温度が可能である。この温度について

10

#### 【0104】

本発明のカプセル化工程におけるポリシラザン被膜の硬化は、好ましくは 90 から 200、好ましくは 110 から 170、より好ましくは 120 から 160 の [オープン] 温度で起こる。乾燥時間は、材料の厚さにも依るが、通常 2 時間から 10 時間、好ましくは 4 時間から 6 時間である。

#### 【0105】

本発明のオルガノポリシラザン材料の硬化により得られるカプセル化材料は新しい。

#### 【0106】

本発明のカプセル化材料は、

20

a) 本発明のオルガノポリシラザン材料を準備する工程、

b) 場合によって、塩基を用いる処理によって本発明のオルガノポリシラザン材料を架橋する工程、および

c) 不活性雰囲気または空気中で 80 から 220 の温度に 1 分から 6 時間の期間、本発明のオルガノポリシラザン材料を加熱することによって硬化させる工程によって得ることができる。

#### 【0107】

本発明のオルガノポリシラザンは、発光ダイオード (LED) 用の透明な絶縁充填材料として使用される。封止剤は、紫外・可視光において非常に透明である (通常 1 mm の光路において 400 nm で 99%)。材料は、窒素中で 150 に 6 時間曝露した後でも、透過率が 400 nm で依然として少なくとも 90% であることを意味する熱的安定性を示す。封止剤は UV 放射に耐性を示す。即ち、UV-A 光 (315 - 400 nm) に 6 時間曝露した後、材料の透過率は典型的には 98% である。150 に 6 時間、封止剤を UV 光および熱を組み合わせる曝露しても依然として 90% の透過率を示す。封止剤は、1.35 以上、典型的には 1.40 から 2.50、好ましくは 1.45 から 2.00 の屈折率を有する。屈折率は、上記のような無機充填剤の添加により調節することができる。

30

#### 【0108】

本発明による LED 用カプセル封入材料は、様々な LED 素子、例えば高輝度発光ダイオード (HB LED)、垂直共振器型面発光レーザー (VCSEL)、レーザーダイオード、フラットパネル表示装置、投影表示装置光学コンポーネント、射出形成可能な光学レンズおよび他の光学部品、素子および構造体において使用することができる。これは、さらに、青色または白色 LED 要素で搭載された光半導体デバイスの一部として使用することができる。本発明のカプセル封入材料を含む LED は、液晶ディスプレイ用バックライト、交通信号機、屋外の大きなディスプレイおよび広告標識板などに使用することができる。

40

#### 【0109】

さらなる実施形態において、本発明は、本発明のカプセル封入材料を含む LED を提供する。

#### 【0110】

本発明による典型的な LED 包装は、LED チップおよび / またはリードフレームおよ

50



び／または金ワイヤーおよび／またははんだ（フリップチップ）および／または充填材料、変換剤、本発明のカプセル封入材料ならびに第１および第２の光学部材を含む。カプセル封入材料は、外部環境の影響に対する表面保護材料の機能を有し、長期信頼性、特に経年変化安定性を保証する。

【０１１１】

例えば、本発明によると、発光ダイオードは、US 6, 274, 924 および US 6, 204, 523 に記載されているものと同様に構築される。好ましい実施形態において、以下のものを含む発光ダイオード（LED）コンポーネントが提供される：200 から 570 nm の範囲の波長を有する光を放出する LED チップ；および

紫外線から緑色までの波長範囲の光に透過性である本発明のオルガノポリシラザン材料を含む、LED チップを包むオルガノポリシラザン光学部材を含む包装（ここで、100 の温度に曝露された場合、本発明のオルガノポリシラザン材料は、この透過性を維持する）；および

オルガノポリシラザン材料に包埋された、所定波長の光による励起に応答して光を放出する発光物質（ここで、発光物質によって放出された光は、LED チップによって放出された光のピーク波長より長いピーク波長を有する）。

【０１１２】

本発明は、次の実施例によってさらに説明されるが、これに限定されるものではない。

【実施例】

【０１１３】

[ 合成実施例 ]

【０１１４】

次の実施例は、バルク封止剤としての用途に有用なより高分子量のポリシラザンを製造するための、低分子量オリゴマーのオルガノシラザンの塩基触媒架橋を示すことを意図する。より高分子量の他に、これらのポリシラザンは、高粘度油状の外観および低い加熱減量によって識別される。

【０１１５】

以下の実施例は、AZ Electronic Materials Germany GmbH, Wiesbaden, Germany から入手可能なオルガノシラザン Durazane 1033（以前の ML-33）および DURAZANE-1800（以前の HTT 1800）の塩基触媒架橋を実証する。

【０１１６】

[ 実施例 1 ]

250 ml のフラスコを乾燥窒素でパージし、HTT-1800 50 g および n-ヘプタン 100 g を装填した。0 に冷ました後、カリウム-ヘキサメチルジシラザン 0.5 g を加えた。触媒の添加後、ガスが発生するのを観察することができた。混合物を 0 で 2 時間、20 でさらに 2 時間撹拌した。次いで、クロロトリメチルシラン 0.5 g を加えた。沈殿物を濾過によって除去し、溶媒はすべて減圧下で蒸発によって除去した。

【０１１７】

収量：47 g の無色からわずかに黄色の粘性のある油。

【０１１８】

[ 実施例 2 ]

250 ml のフラスコを乾燥窒素でパージし、HTT-1800 25 g、ML-33 25 g および THF 100 g を装填した。0 に冷ました後、カリウム-ヘキサメチルジシラザン 0.5 g を加えた。触媒の添加後、ガスが発生するのを観察することができた。混合物は、0 で 2 時間、20 でさらに 2 時間撹拌した。次いで、クロロトリメチルシラン 0.5 g を加えた。沈殿物を濾過によって除去し、溶媒はすべて減圧下で蒸発によって除去した。

【０１１９】

収量：48 g の無色の粘性のある油。

## 【 0 1 2 0 】

## [ 実施例 3 ]

250 ml のフラスコを乾燥窒素でパージし、HTT-1800 16.7 g、ML-33 33.3 g および 1,4-ジオキサン 100 g を装填した。0 に冷ました後、カリウム-ヘキサメチルジシラザン 0.5 g を加えた。触媒の添加後、ガスが発生するのを観察することができた。混合物は 0 で 2 時間、20 でさらに 2 時間撹拌した。次いで、クロロトリメチルシラン 0.5 g を加えた。沈殿物を濾過によって除去し、溶媒はすべて減圧下で蒸発によって除去した。

## 【 0 1 2 1 】

収量：47 g の無色の粘性のある油。

10

## 【 0 1 2 2 】

## [ 実施例 4 ]

250 ml のフラスコを乾燥窒素でパージし、HTT-1800 12.5 g、ML-33 37.5 g および THF 100 g を装填した。0 に冷ました後、ナトリウムアミド 0.3 g を加えた。触媒の添加後、ガスが発生するのを観察することができた。混合物を 0 で 2 時間、20 でさらに 2 時間、最後に 40 でさらに 2 時間撹拌した。次いで、クロロトリメチルシラン 0.5 g を加えた。沈殿物を濾過によって除去し、溶媒はすべて減圧下で蒸発によって除去した。

## 【 0 1 2 3 】

収量：46 g の無色の粘性のある油。

20

## 【 0 1 2 4 】

## 【 表 1 】

## 合成実施例の概要

実施例	原料	溶媒	触媒	温度	分子量*	外観	粘度 [mPas] / 25° C
1.	HTT-1800	ヘフタン	$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$	0-20° C	4230	液体／油	21300
2.	HTT-1800:ML-33 = 1:1	THF	$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$	0-20° C	5750	液体／油	42400
3.	HTT-1800:ML-33 = 1:2	ジオキサン	$\text{KN}(\text{SiMe}_3)_2$	0-20° C	4980	液体／油	37600
4.	HTT-1800:ML-33 = 1:3	THF	NaH	0-40° C	6100	液体／油	50600
ML-33 (基準)	--	--	--	--	2210	液体	19
HTT-1800 (基準)	--	--	--	--	2390	液体	80

30

\*分子量は、GPC (サイズ排除クロマトグラフィ) によってポリスチレン標準を使用して分析した。

## 【 0 1 2 5 】

実施例 1 から 4 の比較によって、塩基触媒架橋によって液体油状のポリシラザンを合成可能であることを実証することができる。粘度は、触媒の量および型、溶媒および反応温度および時間を調節することにより制御される。異なる型の原料および原料混合物の使用によって、シラザン骨格のシリコンおよび窒素原子での有機部分を決定することが可能である。実施例 1 から 4 において、シリコンに結合した水素、メチルおよびビニルの比を変えた。

40

## 【 0 1 2 6 】

## [ 応用実施例 ]

## [ 実施例 5 ] FT-IR スペクトル

図 1 は、上記の試験片の FT-IR スペクトルを示す。

- - - - - 空気に接する材料表面の FT-IR 線

材料表面より 500 μm 深い FT-IR 線

50

ピークの帰属：

# 1 : Si - N

# 2 : Si - O

# 3 : Si - CH<sub>3</sub>

# 4 : Si - H

# 5 : C - H

# 6 : N - H

#### 【0127】

実施例5は、140 の温度で3日間と組み合わせた、420nmの放射に曝露した試験片の硬化材料の2つのFT-IR線を示す。一方は材料表面のスペクトルであり、他方は、材料表面より500μm深いスペクトルである。ごくわずかな量のSi-Oシグナルが表面で検知できる。Si-N、Si-HおよびN-H基の主だったシグナルは依然として変わらずそのままであり、僅かに酸化したことが判る。材料表面より500μm深いFT-IRスペクトルは、ほとんど変わらずポリシラザンである。

10

#### 【0128】

[実施例6] LED基板上の封止剤の硬化工程

実施例6において、LED基板上の封止剤の硬化工程を記載する。

#### 【0129】

実験のマザーボードは、回路基板に搭載した20のLEDからなっていた。各LEDを温度センサーに接続した。2つの型のLED(「白色」および「UV(400nm)」)を使用した。LEDの半数は、合成実施例4のカプセル封入材料で被覆した。(2,2-ジ(t-ブチルペルオキシ)ブタンであるPeroxan(R)PK 234を0.5%基板上に添加した後、カプセル封入材料を硬化させた。LEDの半数は被覆しなかった(比較用)。

20

#### 【0130】

封止剤の硬化には数工程が関与した。マザーボードをホットプレート上で最大80 に加熱し、この間、カプセル封入材料は超音波浴で脱気した。次いで、カプセル封入材料は、またホットプレート上で最大80 まで昇温して粘度を減少させ、カプセル封入材料は気泡を作らずにピペットに充填した。封止剤材料は、気泡のさらなる形成を回避しながらピペットを用いてLEDに徐々に一様に分注した。カプセル化LEDおよび被覆していない基準LEDを含むマザーボードを、標準圧の窒素下でオープン中、120 で最大3.5時間加熱した。

30

#### 【0131】

[実施例7] 光の透過対波長(UV放射および温度への曝露の前後)

図2は、3mmの厚さの硬化材料の光の透過対波長を示す。カプセル封入材料を2つのテフロン型(3×2cm、深さ約3mm)中、標準圧の窒素下でオープン中、120 で約4時間硬化させた。室温まで冷却した後に硬化材料をテフロン型から取り出した。

#### 【0132】

一方の硬化材料は、基準として別に保持した。他方は、120 および400nmのUV放射で72時間処理した。両材料の光学スペクトルを、スペクトル測光を用いて積分球で測定した。

40

処理前

- - - - - 120 およびUV放射で72時間での処理後

#### 【0133】

[実施例8]

UV耐性および黄変しない特性

実施例6からのカプセル化LEDおよび被覆していないLEDを制御した周囲温度で500時間作動(点灯)させた。

#### 【0134】

各LEDの放射光の変化を周期的にモニターした。

50

## 【 0 1 3 5 】

図 3 は、5 0 0 時間 U V 放射処理の前後の被覆した白色 L E D の発光を示す。スペクトルは、基準 L E D のスペクトルに対して修正した：

- - - - - 温度および U V 放射の処理前の発光スペクトル
- 温度および 5 0 0 時間 U V 放射処理後の発光スペクトル

【 図 1 】

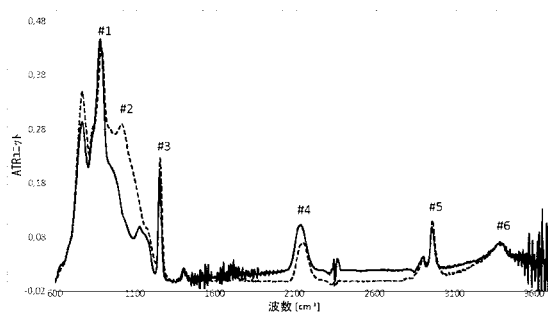


Fig. 1

【 図 2 】

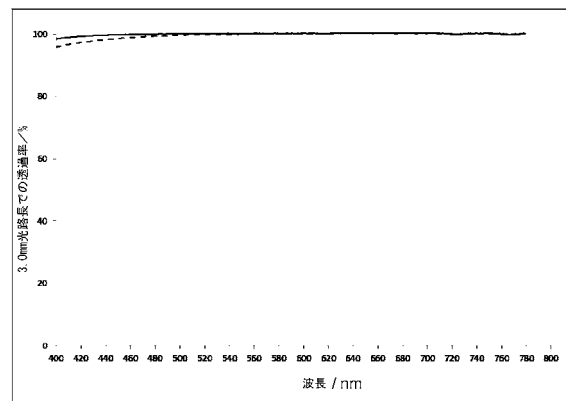


Fig. 2

【図 3】

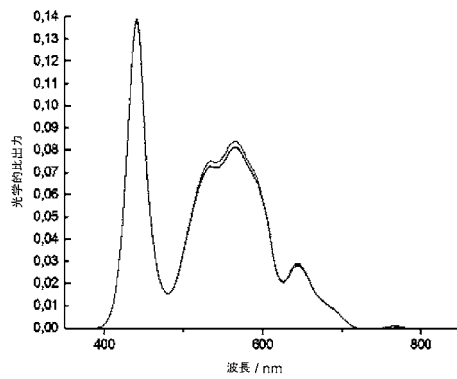


Fig. 3

## 【手続補正書】

【提出日】平成27年10月19日(2015.10.19)

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) および (II) :



[ 式中、記号および指数は次の意味を有する ;

 $\text{R}^1$  は、 $\text{C}_2 - \text{C}_6$  - アルケニルまたは  $\text{C}_4 - \text{C}_6$  - アルカジエニルであり ; $\text{R}^2$  は、H または有機基であり ; $\text{R}^3$  は、H または有機基であり ; $\text{R}^4$  は、H または有機基であり ; $\text{R}^5$  は、H または有機基であり ; $x$  は、0.001 から 0.2 であり ; および $y$  は、 $2x$  から  $(1-x)$  である

但し、 $x + y = 1$  であることおよび  $\text{R}^2$  が H である場合  $y$  は 0 であってもよく、および  
 式中、該カプセル化材料は熱的に安定で、透明な絶縁充填材料である ]

の繰返し単位を含むオルガノポリシラザン材料の、発光ダイオード用カプセル化材料としての使用。

【請求項 2】

$R^1$  が、 $(C_2 - C_6)$  - アルケニルまたは  $(C_4 - C_6)$  - アルカジエニルであり；  
 $R^2$  が、 $(C_1 - C_8)$  - アルキル、 $(C_2 - C_6)$  - アルケニル、 $(C_3 - C_6)$  - シクロアルキル、 $(C_6 - C_{10})$  - アリールまたは H であり；  
 $R^3$  が、H または  $(C_1 - C_8)$  - アルキル、 $(C_2 - C_6)$  - アルケニル、 $(C_3 - C_6)$  - シクロアルキルまたは  $(C_6 - C_{10})$  - アリールであり；  
 $R^4$  が、H または  $(C_1 - C_8)$  - アルキル、 $(C_2 - C_6)$  - アルケニル、 $(C_3 - C_6)$  - シクロアルキルまたは  $(C_6 - C_{10})$  - アリールであり；  
 $R^5$  が、H または  $(C_1 - C_8)$  - アルキル、 $(C_2 - C_6)$  - アルケニル、 $(C_3 - C_6)$  - シクロアルキルまたは  $(C_6 - C_{10})$  - アリールであり；  
 $x$  が、0.02 から 0.1 であり、および  
 $y$  が、 $2 * x$  から 0.98 である、請求項 1 に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 3】

$R^1$  が、ビニルまたはアリルであり；  
 $R^2$  が、 $(C_1 - C_4)$  - アルキル、フェニルまたは H であり；  
 $R^3$  が、H であり；  
 $R^4$  が、 $(C_1 - C_4)$  - アルキル、フェニルまたは H であり；  
 $R^5$  が、H であり；  
 $x$  が、0.03 から 0.075 であり、  
 $y$  が、 $2 * x$  から 0.97 である、請求項 1 または 2 に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

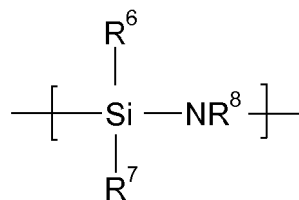
【請求項 4】

$R^1$  が、ビニルであり；  
 $R^2$  が、メチル、エチル、プロピルまたはフェニルであり；  
 $R^3$  が H であり、  
 $R^4$  が、メチル、エチル、プロピルまたはフェニルであり；  
 $R^5$  が、H であり；  
 $x$  が、0.03 から 0.06 であり、および  
 $y$  が、 $2 * x$  から 0.97 である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

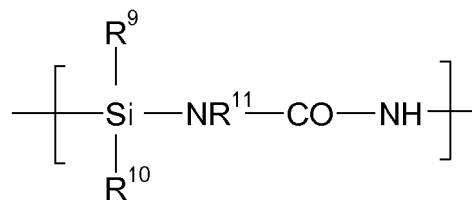
【請求項 5】

オルガノポリシラザンが、式 (I) および / または式 (II) の繰返し単位ならびに式 (III) および / または (IV) の 1 種以上の繰返し単位を含む 1 種以上のオルガノポリシラザンを含み、

【化 1】



(III)



(IV)

式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  は、独立して有機基であり；  
 $R^{10}$  は、H または有機基であり、および  
 $R^8$  および  $R^{11}$  は、独立して H または有機基である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 6】

式 (III) および (IV) 中の記号が、

$R^6$ 、 $R^7$  および  $R^9$  は、独立して ( $C_1 - C_8$ ) - アルキル、( $C_3 - C_6$ ) - シクロアルキルまたは ( $C_6 - C_{10}$ ) - アリールであり、

$R^{10}$  は、独立して ( $C_1 - C_8$ ) - アルキル、( $C_3 - C_6$ ) - シクロアルキルまたは ( $C_6 - C_{10}$ ) - アリール、( $C_2 - C_6$ ) - アルケニル、( $C_4 - C_6$ ) - アルカジエニルまたは H であり、

$R^8$  および  $R^{11}$  は、H、( $C_1 - C_8$ ) - アルキル、( $C_3 - C_6$ ) - シクロアルキルまたは ( $C_6 - C_{10}$ ) - アリールであるという意味を有する、請求項 5 に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 7】

オルガノポリシラザン材料が、塩基を用いる処理による架橋にかけられた、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 8】

オルガノポリシラザンの分子量  $M_w$  が、2000 から 150,000 の範囲にある、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 9】

オルガノポリシラザン材料が、25 で 100 から 100,000 mPa s の粘度を有する、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 10】

オルガノポリシラザン材料中の  $M_w < 500$  g / モルを有する低分子物質の量が、15 重量%未満である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 11】

オルガノポリシラザン材料が、200  $\mu$ m から 5 mm の厚さの層として適用される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 12】

オルガノポリシラザン材料が、不活性雰囲気または空気中で 80 から 220 の範囲の温度に 1 分間から 6 時間の期間、材料を処理することによって硬化工程にかけられた、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載のオルガノポリシラザン材料の使用。

【請求項 13】

LED を製造する方法であって、

a) 請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載されたオルガノポリシラザン材料をカプセル封入層として LED に適用する工程、および

b) 不活性雰囲気または空気中で 80 から 220 の温度で 1 分間から 6 時間、本発明のオルガノポリシラザンを硬化させる工程を含む方法。

【請求項 14】

硬化工程 b) が、ペルオキシ化合物、アゾ化合物、Pt 化合物および Pd 化合物から選択される触媒の存在下で実行される、請求項 13 に記載の LED を製造する方法。

【請求項 15】

オルガノポリシラザン材料が、200  $\mu$ m から 5 mm の厚さの層として適用される、請求項 13 または 14 に記載の LED を製造する方法。

【請求項 16】

a) 請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載されたオルガノポリシラザン材料を準備する工程、

b) 80 から 220 の温度に 1 分間から 6 時間の期間、不活性雰囲気または空気中で材料を処理することによってオルガノポリシラザン材料を硬化させる工程によって得ることができる LED 用カプセル封入材料。

【請求項 17】

カプセル化材料として請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載された材料を含む LED。

## 【手続補正書】

【提出日】平成28年3月22日(2016.3.22)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

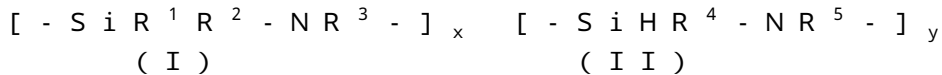
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(I)および(II)：



[式中、記号および指数は次の意味を有する；

R<sup>1</sup>は、C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-アルケニルまたはC<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>-アルカジエニルであり；R<sup>2</sup>は、Hまたは有機基であり；R<sup>3</sup>は、Hまたは有機基であり；R<sup>4</sup>は、Hまたは有機基であり；R<sup>5</sup>は、Hまたは有機基であり；

xは、0.001から0.2であり；および

yは、2xから(1-x)である

但し、x+y=1であることおよびR<sup>2</sup>がHである場合yは0であってもよく、および  
 式中、該カプセル化材料は熱的に安定で、透明な絶縁充填材料である]

の繰返し単位を含むオルガノポリシラザン材料を含む発光ダイオード用カプセル化材料

。

【請求項2】

R<sup>1</sup>が、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-アルケニルまたは(C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>)-アルカジエニルであり；

R<sup>2</sup>が、(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-アルケニル、(C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>)-  
 シクロアルキル、(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-アリールまたはHであり；

R<sup>3</sup>が、Hまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-アルケニル、(C<sub>3</sub>-  
 C<sub>6</sub>)-シクロアルキルまたは(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-アリールであり；

R<sup>4</sup>が、Hまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-アルケニル、(C<sub>3</sub>-  
 C<sub>6</sub>)-シクロアルキルまたは(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-アリールであり；

R<sup>5</sup>が、Hまたは(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-アルキル、(C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-アルケニル、(C<sub>3</sub>-  
 C<sub>6</sub>)-シクロアルキルまたは(C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>)-アリールであり；

xが、0.02から0.1であり、および

yが、2\*xから0.98である、請求項1に記載の発光ダイオード用カプセル化材料

。

【請求項3】

R<sup>1</sup>が、ビニルまたはアリルであり；R<sup>2</sup>が、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-アルキル、フェニルまたはHであり；R<sup>3</sup>が、Hであり；R<sup>4</sup>が、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)-アルキル、フェニルまたはHであり；R<sup>5</sup>が、Hであり；

xが、0.03から0.075であり、

yが、2\*xから0.97である、請求項1または2に記載の発光ダイオード用カプセル  
 化材料。

【請求項4】

R<sup>1</sup>が、ビニルであり；R<sup>2</sup>が、メチル、エチル、プロピルまたはフェニルであり；R<sup>3</sup>がHであり、



$R^4$  が、メチル、エチル、プロピルまたはフェニルであり；

$R^5$  が、Hであり；

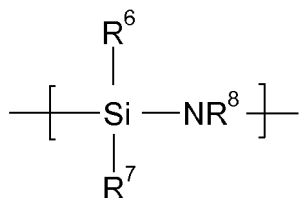
$x$  が、0.03から0.06であり、および

$y$  が、 $2 \times x$ から0.97である、請求項1から3のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

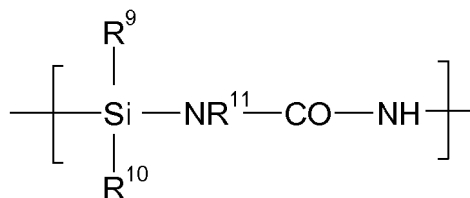
【請求項5】

オルガノポリシラザンが、式(I)および/または式(II)の繰返し単位ならびに式(III)および/または(IV)の1種以上の繰返し単位を含む1種以上のオルガノポリシラザンを含み、

【化1】



(III)



(IV)

式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、独立して有機基であり；

$R^{10}$ は、Hまたは有機基であり、および

$R^8$ および $R^{11}$ は、独立してHまたは有機基である、請求項1から4のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項6】

式(III)および(IV)中の記号が、

$R^6$ 、 $R^7$ および $R^9$ は、独立して( $C_1 - C_8$ )-アルキル、( $C_3 - C_6$ )-シクロアルキルまたは( $C_6 - C_{10}$ )-アリールであり、

$R^{10}$ は、独立して( $C_1 - C_8$ )-アルキル、( $C_3 - C_6$ )-シクロアルキル、( $C_6 - C_{10}$ )-アリール、( $C_2 - C_6$ )-アルケニル、( $C_4 - C_6$ )-アルカジエニルまたはHであり、

$R^8$ および $R^{11}$ は、H、( $C_1 - C_8$ )-アルキル、( $C_3 - C_6$ )-シクロアルキルまたは( $C_6 - C_{10}$ )-アリールであるという意味を有する、請求項5に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項7】

オルガノポリシラザン材料が、塩基を用いる処理による架橋にかけられた、請求項1から6のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項8】

オルガノポリシラザンの分子量 $M_w$ が、2000から150,000の範囲にある、請求項1から7のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項9】

オルガノポリシラザン材料が、25℃で100から100,000 mPa sの粘度を有する、請求項1から8のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項10】

オルガノポリシラザン材料中の $M_w < 500$  g/molを有する低分子物質の量が、15重量%未満である、請求項1から9のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項11】

オルガノポリシラザン材料が、200 μmから5 mmの厚さの層として適用される、請求項1から10のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項12】

オルガノポリシラザン材料が、不活性雰囲気または空気中で 80 から 220 の範囲の温度に 1 分間から 6 時間の期間、材料を処理することによって硬化工程にかけられた、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の発光ダイオード用カプセル化材料。

【請求項 13】

LED を製造する方法であって、

a) 請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載されたオルガノポリシラザン材料をカプセル封入層として LED に適用する工程、および

b) 不活性雰囲気または空気中で 80 から 220 の温度で 1 分間から 6 時間、本発明のオルガノポリシラザンを硬化させる工程を含む方法。

【請求項 14】

硬化工程 b) が、ペルオキシ化合物、アゾ化合物、Pt 化合物および Pd 化合物から選択される触媒の存在下で実行される、請求項 13 に記載の LED を製造する方法。

【請求項 15】

オルガノポリシラザン材料が、200  $\mu$ m から 5 mm の厚さの層として適用される、請求項 13 または 14 に記載の LED を製造する方法。

【請求項 16】

a) 請求項 7 から 10 のいずれか一項に記載されたオルガノポリシラザン材料を準備する工程、

b) 80 から 220 の温度に 1 分間から 6 時間の期間、不活性雰囲気または空気中で材料を処理することによってオルガノポリシラザン材料を硬化させる工程によって得ることができる LED 用カプセル封入材料。

【請求項 17】

カプセル化材料として請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載された材料を含む LED。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/065248

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G77/62 C09D183/16 H01L21/02 H01L21/312 H01L33/56  
ADD.

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 C09D H01L C08L C09J

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

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

EPO-Internal, INSPEC, WPI Data, COMPENDEX

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/067766 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO [US]; MAO GUOPING [US]; ZNAMEROSKI STEPHEN) 24 May 2012 (2012-05-24) abstract; figure 1 pages 5, 17	1-17
A	DE 10 2011 009873 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 29 March 2012 (2012-03-29) paragraphs [0019] - [0020]	1-17
A	US 2009/252975 A1 (LEE KWANG HEE [KR] ET AL) 8 October 2009 (2009-10-08) abstract; claim 3 paragraphs [0033] - [0035]	1-17
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 September 2014

Date of mailing of the international search report

14/10/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faderl, Ingo

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2014/065248

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2002/113241 A1 (KUBOTA YUICHI [JP] ET AL) 22 August 2002 (2002-08-22) abstract; figure 2 paragraphs [0049] - [0059] paragraphs [0066] - [0071] paragraphs [0020], [0057] -----	1-17
A	WO 2011/077547 A1 (KONICA MINOLTA OPTO INC [JP]; WASHIZU TAKASHI [JP]) 30 June 2011 (2011-06-30) paragraph [0013] -----	1-17
A	JP 2002 222691 A (TDK CORP) 9 August 2002 (2002-08-09) paragraphs [0007], [0012], [0045] -----	1-17
A	JP 2011 146144 A (KONICA MINOLTA HOLDINGS INC) 28 July 2011 (2011-07-28) abstract paragraphs [0027] - [0045] -----	1-17
A	DE 10 2008 044769 A1 (CLARIANT INT LTD [CH]) 4 March 2010 (2010-03-04) paragraphs [0017] - [0021] -----	1-17
A	EP 2 206 746 A1 (AZ ELECTRONIC MATERIALS JAPAN [JP]; AZ ELECTRONIC MATERIALS USA [US] A) 14 July 2010 (2010-07-14) paragraphs [0018], [0019], [0027] -----	1-17

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/065248

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012067766 A2	24-05-2012	CN 103222076 A EP 2641277 A2 JP 2013543280 A KR 20130128420 A TW 201232811 A US 2013221393 A1 WO 2012067766 A2	24-07-2013 25-09-2013 28-11-2013 26-11-2013 01-08-2012 29-08-2013 24-05-2012
DE 102011009873 A1	29-03-2012	DE 102011009873 A1 WO 2012041933 A1	29-03-2012 05-04-2012
US 2009252975 A1	08-10-2009	KR 20090106277 A US 2009252975 A1	08-10-2009 08-10-2009
US 2002113241 A1	22-08-2002	CN 1386391 A TW 515223 B US 2002113241 A1 WO 0209478 A1	18-12-2002 21-12-2002 22-08-2002 31-01-2002
WO 2011077547 A1	30-06-2011	NONE	
JP 2002222691 A	09-08-2002	JP 4040850 B2 JP 2002222691 A	30-01-2008 09-08-2002
JP 2011146144 A	28-07-2011	JP 5266532 B2 JP 2011146144 A	21-08-2013 28-07-2011
DE 102008044769 A1	04-03-2010	CN 102017097 A DE 102008044769 A1 EP 2319071 A1 US 2011156221 A1 WO 2010022916 A1	13-04-2011 04-03-2010 11-05-2011 30-06-2011 04-03-2010
EP 2206746 A1	14-07-2010	CN 101835847 A EP 2206746 A1 JP 5160189 B2 JP 2009111029 A KR 20100100820 A TW 200932811 A US 2010234540 A1 US 2012296022 A1 WO 2009054522 A1	15-09-2010 14-07-2010 13-03-2013 21-05-2009 15-09-2010 01-08-2009 16-09-2010 22-11-2012 30-04-2009

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 L 33/56 (2010.01) H 0 1 L 33/56**

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(特許庁注: 以下のものは登録商標)

1. テフロン

(72)発明者 カルナナンダン, ローザリン  
 ドイツ国、6 0 4 8 6・フランクフルト・アム・マイン、アウグスト・オイラー・シュトラッセ・3

(72)発明者 北 文雄  
 ドイツ国、6 5 1 8 5・ピースバーデン、ラインシュトラッセ・1 0 5

(72)発明者 レンツ, ヘルムート  
 ドイツ国、6 5 7 6 0・エッシュボルン、フェルトベルクシュトラッセ・1 6

(72)発明者 ワーグナー, ディーター  
 ドイツ国、6 5 2 0 7・ピースバーデン、ハッケンバウム・1

Fターム(参考) 4J002 CP211 DD076 EK006 EK036 EQ016 FD146 FD156 GP00 GQ00  
 4J246 AA10 AB01 AB15 BB080 BB081 BB082 BB08X BB090 CA010 CA01X  
 CA220 CA230 CA240 CA24X CA330 CA340 CA34X CA390 CA400 FA141  
 FA321 FA431 FC121 FC281 FE02 FE13 FE22 FE25 FE32 FE34  
 GA01 GA04 GA06 GB02 GB33 GC16 GC18 HA11 HA28 HA29  
 HA66  
 5F142 AA63 AA75 AA76 CA01 CA11 CC01 CG05 CG13 DA12 DA72  
 DA73 DA74 HA01