(19)日本国特許庁(JP)　(12)特 許 公 報(B2)　(11)特許番号
特許第4494077号
(P4494077)
(45)発行日 平成22年6月30日(2010.6.30)　(24)登録日 平成22年4月16日(2010.4.16)

(51)Int.Cl.		F I
C08L 83/07	(2006.01)	C08L 83/07
C08K 5/3477	(2006.01)	C08K 5/3477
C08K 5/541	(2006.01)	C08K 5/541
C08L 83/05	(2006.01)	C08L 83/05
G02B 1/04	(2006.01)	G02B 1/04

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2004-126258 (P2004-126258)
(22)出願日 平成16年4月22日 (2004.4.22)
(65)公開番号 特開2005-307015 (P2005-307015A)
(43)公開日 平成17年11月4日 (2005.11.4)
審査請求日 平成19年4月12日 (2007.4.12)

(73)特許権者 000221111
モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社
東京都港区赤坂五丁目２番２０号
(74)代理人 100087642
弁理士 古谷 聡
(74)代理人 100076680
弁理士 溝部 孝彦
(74)代理人 100091845
弁理士 持田 信二
(74)代理人 100098408
弁理士 義経 和昌
(72)発明者 望月 紀久夫
東京都港区六本木６丁目２番３１号 ジーイー東芝シリコーン株式会社内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学材料封止用硬化性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有し、$PhSiO_{3/2}$及び／又は$Ph_2SiO_{2/2}$単位（ただし、Ｐｈはフェニル基である）を５モル％以上有し、２００℃×１時間の加熱減量が１．５重量％以下であるポリオルガノシロキサン
（Ｂ）アルケニル基含有イソシアヌレート化合物；（Ａ）成分中のアルケニル基１モルに対してアルケニル基が０．０１～２モルとなる量
（Ｃ）１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ結合を有するオルガノハイドロジェンシロキサン；（Ａ）、（Ｂ）成分中のアルケニル基１モルに対してＳｉＨ結合が０．４～５モルとなる量
（Ｄ）ヒドロシリル化反応用触媒
を含有することを特徴とする光学材料封止用硬化性組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、半導体素子等の封止材料として用いられる硬化性組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
光学用のプラスチック材料には、高い透明性および高屈折率が要求され、従来はエポキ

シ樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートが多用されていたが、これらの材料は長期にわたる高温の環境下では変形、変色などが生じるので、耐熱性が求められる状況では光学材料として適さない。
【０００３】
　これらの用途に用いうる材料としてシリコーン樹脂が注目されてきており、光学材料として必要な高屈折率を得るためには、ポリオルガノシロキサンベースポリマーの一部または全部としてフェニル変性ポリオルガノシロキサンを用いるのが一般的である（特許文献１）。
【０００４】
　ところが、このようなフェニル基変性されたシロキサンポリマーは、一般のジメチル系シロキサンポリマーに比べ非常に脆く、強度不足であるという欠点があり、特にフェニル基変性されたシロキサンポリマーを光学材料用の封止材として用いる場合、ハンダ熱等の加熱により、硬化物が容易にクラックを発生し、基材との剥離を起こしてしまうという問題がある。これは、フェニル基変性シロキサンポリマーをベースとしたシリコーンゴムは、同程度の粘度のジメチル系シリコーンゴムに比べ、ポリマー鎖が短いため、硬化物の伸びが小さく、加熱による硬化物の膨張、収縮に追従できないことが要因の一つと考えられる。
【０００５】
　この問題を回避する手段として、硬化物の低硬度化（ゲル状物の使用を含む）が考えられるが、硬化物がベタツキ、作業性が悪くなるという問題がある。
【特許文献１】特開２００２－２６５７８７号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
　本発明は、高屈折率を有するフェニル変性ポリオルガノシロキサンをベースポリマーとしつつ、加熱によってもクラック発生、基材との剥離を生じない光学材料封止用硬化性組成物の提供を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
　本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討した結果、フェニル変性ポリオルガノシロキサンとして、低沸点物を除去したものを使用することにより、加熱による重量減少、冷却による収縮を抑えることが可能であり、且つ低沸点物による屈折率低下にも有効に作用することを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
　即ち本発明は、
　２００℃×１時間の加熱減量が１．５重量％以下である、アルケニル基及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンをベースポリマーとしたことを特徴とする光学材料封止用硬化性組成物である。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００９】
　以下、本発明につき詳細に説明する。本発明の光学材料封止用硬化性組成物は、２００℃×１時間の加熱減量が１．５重量％以下である、アルケニル基及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンをベースポリマーとしたことを特徴とするものであり、必要量のオルガノハイドロジェンシロキサンとヒドロシリル化反応用触媒を含有するものを使用できるが、本発明の具体的に好ましい組成物としては、
（Ａ）１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有し、$PhSiO_{3/2}$及び／又は$Ph_2SiO_{2/2}$単位（ただし、Ｐｈはフェニル基である）を５モル％以上有し、２００℃×１時間の加熱減量が１．５重量％以下であるポリオルガノシロキサン
（Ｂ）アルケニル基含有イソシアヌレート化合物；（Ａ）成分中のアルケニル基１モルに対してアルケニル基が０．０１～２モルとなる量

（Ｃ）１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ結合を有するオルガノハイドロジェンシロキサン；（Ａ）、（Ｂ）成分中のアルケニル基１モルに対してＳｉＨ結合が０．４～５モルとなる量
（Ｄ）ヒドロシリル化反応用触媒
を含有することを特徴とする光学材料封止用硬化性組成物である。
【００１０】
（Ａ）成分のポリオルガノシロキサンは本発明組成物のベースポリマーとなるものであり、１分子中に少なくとも２個のアルケニル基を有し、$PhSiO_{3/2}$及び／又は$Ph_2SiO_{2/2}$単位（ただし、Ｐｈはフェニル基である）を５モル％以上有するものが好ましい。
【００１１】
$PhSiO_{3/2}$及び／又は$Ph_2SiO_{2/2}$単位が５モル％未満では、光学材料用として必要な高屈折率（２５℃における屈折率が１．４３以上）を得られない場合が多い。
【００１２】
（Ａ）成分のポリオルガノシロキサンは、その分子構造が直鎖状であっても、あるいは$PhSiO_{3/2}$単位により分岐した構造を有するものであってもよく、またそれらを併用してもよい。
【００１３】
本発明では、アルケニル基及びフェニル基含有ポリオルガノシロキサンは、２００℃×１時間の加熱減量が１．５重量％以下であることが、本発明所期の効果を得る上で必須である。
【００１４】
２００℃×１時間の加熱減量が１．５重量％を超えるものを使用したのでは、前述の如く、ハンダ熱等の加熱により、硬化物が容易にクラックを発生し、基材との剥離を起こしてしまうという問題がある。
【００１５】
２００℃×１時間の加熱減量が１．５重量％以下のポリオルガノシロキサンを得る手段としては、環状シロキサン等の平衡化反応やクロロシラン類の加水分解反応等、周知の製造方法により製造されたポリオルガノシロキサンを薄膜化し、２ｍｍHg以下の減圧下で１５０℃以上に加熱する方法が挙げられる。
【００１６】
尚、従来より、半導体素子被覆剤のベースポリマーとして、200℃で10mmHg以上の蒸気圧を有する低分子シロキサンの含有量を0.2重量％以下としたものを用いることにより、揮発する低分子シロキサンによる半導体装置部品表面の汚染を防止する技術（特許第３２０７９２９号）や、半導体ペレットと該ペレット取付部材とを接合するためのシリコーン接着剤のベースポリマーとして、200℃で10mmHg以上の蒸気圧を有する低分子シロキサンの含有量を500ppm以下としたものを用いることにより、接着性等を向上させる技術（特許第２８８２８２３号）が知られているが、何れも封止材料に関するものではなく、且つ本発明とはベースポリマー及び組成物の構成が異なり、本発明が解決しようとする課題に対する認識もなく、本発明を連想させるものではない。
【００１７】
次に本発明で用いる（Ｂ）成分はアルケニル基含有イソシアヌレート化合物であり、組成物の高硬度化に作用するものである。
【００１８】
（Ｂ）成分の具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、ジアリル[３－(トリメトキシシリル)プロピル]イソシアヌレート等のＳｉＨ含有化合物とトリアリルイソシアヌレートとの反応物等が例示される。
【００１９】
（Ｂ）成分は、（Ａ）成分中のアルケニル基１モルに対してアルケニル基が０．０１～

２モルとなる量が用いられる。０．０1モルに満たない量では組成物の硬度にほとんど作用することなく、２モルを超える量では硬化反応の遅延効果が大きくなるばかりか、硬化物の伸びが著しく損なわれる。

【００２０】

次に本発明で用いる（Ｃ）成分は１分子中に少なくとも３個のＳｉＨ結合を有するオルガノハイドロジェンシロキサンである。かかる（Ｃ）成分は架橋成分として作用するものであり、一般的に周知のオルガノハイドロジェンシロキサンを使用することができる。

【００２１】

（Ｃ）成分の配合量は、（Ａ）、（Ｂ）成分中のアルケニル基１モルに対してＳｉＨ結合が０．４～５モルとなる量である。０．４モルに満たない量では十分な架橋が得られず、５モルを超える量では未反応のＳｉＨ結合が残存し、物性が不安定となる。

【００２２】

本発明の（Ｄ）成分は、ヒドロシリル化反応用触媒であり、白金黒、塩化第二白金、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やビニルシロキサンとの錯体、白金ビスアセトアセテート、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒等が例示される。

【００２３】

好ましくは白金系触媒が用いられ、その使用量は硬化必要量であれば特に制限されず、（Ａ）～（Ｃ）成分の種類、所望の硬化速度などに応じて適宜増減すべきであるが、一般的には、本発明の組成物の合計重量に対して０．０１～１０００ｐｐｍの範囲とすればよい。特に１～５００ｐｐｍであることが、硬化性、コストの面からも好ましい。

【００２４】

上記組成からなる本発明の硬化性組成物は、光学材料用としての用途から２５℃における屈折率が１．４３以上であることが望ましい。

【００２５】

本発明は、（Ａ）特定のフェニル基変性ポリオルガノシロキサン、（Ｃ）オルガノハイドロジェンシロキサン、（Ｄ）ヒドロシリル化反応用触媒を基本的構成成分とする液状付加硬化型シリコーンゴム組成物に対し、（Ｂ）アルケニル基含有イソシアヌレート化合物を配合したものであり、低沸点物の少ない（Ａ）特定のフェニル基変性ポリオルガノシロキサンの使用により、加熱による重量減少、冷却による収縮を抑えることが可能であり、該（Ａ）成分と（Ｂ）成分との組合せにより硬化物に適度な硬度と強度を与えることが可能である。

【００２６】

このような本発明によれば、従来のシリコーンゴムには必須であった補強性向上（ゴム物性向上）のためのフィラー（補強性シリカ）の配合が実質的に不要であり、高屈折率、高透明性に優れた光学材料封止用硬化性組成物を提供することを可能とするが、本発明では、高屈折率を阻害しない範囲であれば補強性シリカを配合することはできる。

【００２７】

その他、本発明の組成物には、必要に応じて反応を制御するための反応制御剤、例えば、リン、窒素、硫黄などの化合物またはアセチレン系化合物を添加してもよい。また、接着性を付与するためにエポキシ基含有アルコキシシラン等のシランカップリング剤を添加してもよい。

【実施例】

【００２８】

以下、実施例と比較例を示すが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、各例中の部はいずれも重量部であり、物理的特性は２５℃における値である。

（ビニル基含有ポリオルガノシロキサンベースの調製）

$PhSiO_{3/2}$単位５５モル%、$Ph_2SiO_{2/2}$単位３３モル%、$ViMeSiO_{2/2}$単位１０モル%、$Me_2SiO_{2/2}$単位２モル%からなる分岐状ポリオルガノシロキサンとヘキサメチルジシラザンの反応生成物のキシレン溶液(５０ｗｔ％溶液)１０

０部と、$Ph_2SiO_{2/2}$単位を４０モル％含有し、両末端が$ViMe_2SiO_{1/2}$単位で封止された２５℃における粘度が５Ｐａ．ｓの直鎖状ポリオルガノシロキサン５０部を混合した。

【００２９】

　このキシレン溶液を真空下、１５０℃に加熱し、キシレンを除去し、ビニル基含有ポリオルガノシロキサンベースを得た（低沸分２．５ｗｔ％）。

【００３０】

　更に、このビニル基含有ポリオルガノシロキサンベースを０．１mmHgの減圧下で薄膜化し、２００℃に加熱し低沸分を除去した（低沸分０．５ｗｔ％）。

実施例１

　（Ａ）ビニル基含有ポリオルガノシロキサンベース（低沸分０．５ｗｔ％）１００部に、（Ｃ）ケイ素原子に結合した水素原子が１ｗｔ％であるオルガノハイドロジェンシロキサン８．７部、（Ｄ）塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体（組成物の２０ｐｐｍとなる量）、シランカップリング剤（γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）３．５部を加え、光学材料封止用硬化性組成物を調製した。

実施例２

　更に、（Ｂ）トリアリルイソシアヌレート０．６部を加え、（Ｃ）成分の配合量を１０部として以外は実施例１と同様にして、光学材料封止用硬化性組成物を調製した。

比較例１、２

　（Ａ）ビニル基含有ポリオルガノシロキサンベースとして低沸分２．５ｗｔ％のものを用いた以外は実施例１、２と同様にして、光学材料封止用硬化性組成物を調製した。

【００３１】

　これら硬化性組成物の粘度、屈折率、硬さの測定結果を表１に示す。

【００３２】

　また、クラックの発生の有無は１０ｍｍ厚ガラスセル中に組成物０．８～０．９ｇを流し込み、１５０℃×1時間で硬化させ、その後２６０℃×１０分間のエージングを行い確認した。

【００３３】

【表１】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
(A) ビニル基含有ポリオルガノシロキサンベース(低沸分0.5wt%);部	100	100		
(A) ビニル基含有ポリオルガノシロキサンベース(低沸分2.5wt%);部			100	100
(B) トリアリルイソシアヌレート;部		0.6 (0.1)		
(C) オルガノハイドロジェンシロキサン;部	8.7 (1.4)	10 (1.4)	8.7 (1.4)	10 (1.4)
シランカップリング剤;部	3.5	3.5	3.5	3.5
(D) ヒドロシリル化反応用触媒	20ppm	20ppm	20ppm	20ppm
粘度 Pa・s	7.7	6.1	5.0	4.2
屈折率	1.53	1.53	1.53	1.52
硬さ	20	35	17	33
クラック、剥離の有無	OK	OK	NGクラック	NGクラック及び剥離

(B) 成分の括弧内の数値は、(A) 成分中のアルケニル基1モルに対するアルケニル基モル比
(C) 成分中の括弧内の数値は、(A) 、(B) 成分中のアルケニル基1モルに対するSiH結合モル比

フロントページの続き

(72)発明者　平井　信男
東京都港区六本木６丁目２番３１号　ジーイー東芝シリコーン株式会社内
(72)発明者　大皷　弘二
東京都港区六本木６丁目２番３１号　ジーイー東芝シリコーン株式会社内

審査官　松元　洋

(56)参考文献　特開２００２－０６０７１９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２０７４６３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１３７３５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０１８６０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３１１７６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２５２９９５（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２８１５７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－０９４０６８（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－０６８２６８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　　１／００－１０１／１６