

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 25 年 9 月 19 日 (2013.9.19)

【公開番号】特開 2010-84118 (P2010-84118A)

【公開日】平成 22 年 4 月 15 日 (2010.4.15)

【年通号数】公開・登録公報 2010-015

【出願番号】特願 2009-25254 (P2009-25254)

【国際特許分類】

C 0 8 L 83/07 (2006.01)

C 0 8 L 83/05 (2006.01)

H 0 1 L 23/29 (2006.01)

H 0 1 L 23/31 (2006.01)

H 0 1 L 33/48 (2010.01)

【 F I 】

C 0 8 L 83/07

C 0 8 L 83/05

H 0 1 L 23/30 F

H 0 1 L 23/30 R

H 0 1 L 33/00 N

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 8 月 12 日 (2013.8.12)

【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】

(A) 一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有し、全シロキサン単位の 70 モル % 以上がメチルフェニルシロキサン単位であるジオルガノポリシロキサン（ただし、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサンおよび 1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンの含有量の合計が 5 重量 % 以下である）、

(B) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合有機基のうち 15 モル % 以上がフェニル基であるオルガノポリシロキサン { (A) 成分中の総アルケニル基のモル数に対して、(B) 成分のケイ素原子結合水素原子のモル数が 10 ~ 500 % となる量 }、

および

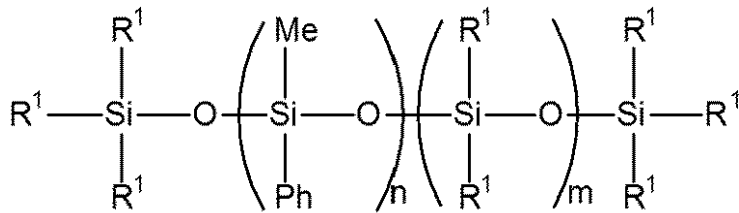
(C) ヒドロシリル化反応用触媒（本組成物を硬化させるのに十分な量）

から少なくともなることを特徴とする、硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 2】

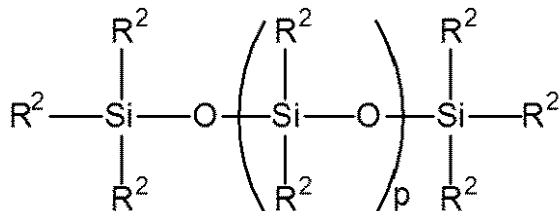
(A) 成分が、平均構造式 (1) :

【化 1】



(式中、Meはメチル基、Phはフェニル基であり、 R^1 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、一分子中の R^1 の少なくとも2個はアルケニル基であり、 n と m の合計は平均5～1,000の数であり、 m/n が0.2以下である)で表されるジオルガノポリシロキサンであり、(B)成分が、平均構造式(2)：

【化 2】



(式中、 R^2 は水素原子、メチル基またはフェニル基であり、一分子中の R^2 の少なくとも2個は水素原子であり、水素原子以外の R^2 の15モル%以上がフェニル基である。 p は平均0～1,000の数である)で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および、平均シロキサン単位式(3)： $\text{R}^3_a\text{H}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$

(式中、 R^3 はメチル基およびフェニル基であり、その15モル%以上がフェニル基であり、 a は平均0.5 $a < 2.0$ の数であり、 b は平均0.5 $b < 2.0$ の数であり、 $a+b$ は平均1.0 $a+b < 2.0$ の数である)で示される分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサンから選択されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 3】

一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、全シロキサン単位の70モル%以上がメチルフェニルシロキサン単位であるジオルガノポリシロキサンが、両末端ジメチルビニルシロキシ基もしくはメチルフェニルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサンであることを特徴とする、請求項1に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 4】

両末端ジメチルビニルシロキシ基もしくはメチルフェニルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサンは、環状メチルフェニルシロキサンオリゴマーを分子鎖末端封鎖剤である1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンもしくは1,3-ジビニル-1,3-ジフェニルジメチルジシロキサンと重合触媒存在下で加熱して平衡化重合し、重合触媒を中和または熱分解することにより製造されるものであることを特徴とする、請求項3に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 5】

さらに、(A)成分と(B)成分の合計量に対して50重量%以下の、平均シロキサン単位式(4)：

$\text{R}^4_c\text{SiO}_{(4-c)/2}$ (式中、 R^4 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、その20モル%以上がフェニル基であり、 c は平均0.5～1.7の正数である。)で示されるメチルフェニルアルケニルポリシロキサンを含有することを特徴とする、請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 6】

可視光(589nm)における屈折率(25℃)が1.5以上であり、光透過率(25℃)が80%以上である硬化物を形成することを特徴とする、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 7】

(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、全シロキサン単位の70モル%以上がメチルフェニルシロキサン単位であるジオルガノポリシロキサン(ただし、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサンおよび1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンの含有量の合計が5重量%以下である)、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合有機基のうち15モル%以上がフェニル基であるオルガノポリシロキサン{(A)成分中の総アルケニル基のモル数に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子のモル数が10~500%となる量}、

および

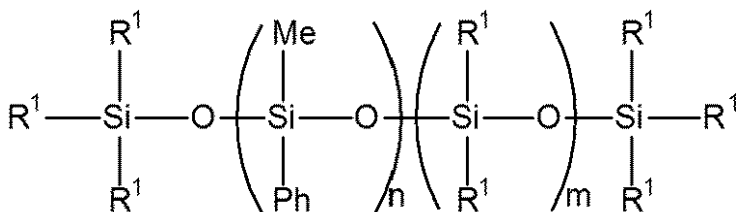
(C)ヒドロシリル化反応用触媒(本組成物を硬化させるのに十分な量)

から少なくともなり、可視光(589nm)における屈折率(25)が1.5以上であり、光透過率(25)が80%以上である硬化物を形成することを特徴とする、光半導体素子封止剤。

【請求項 8】

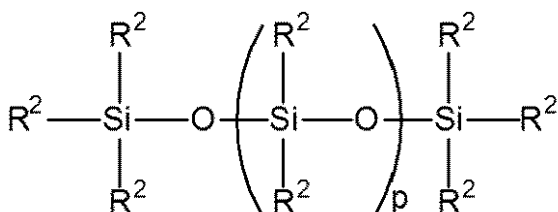
(A)成分が、平均構造式(1)：

【化 3】



(式中、Meはメチル基、Phはフェニル基であり、 R^1 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、一分子中の R^1 の少なくとも2個はアルケニル基であり、 n と m の合計は平均5~1,000の数であり、 m/n が0.2以下である)で表されるジオルガノポリシロキサンであり、(B)成分が、平均構造式(2)：

【化 4】



(式中、 R^2 は水素原子、メチル基またはフェニル基であり、一分子中の R^2 の少なくとも2個は水素原子であり、水素原子以外の R^2 の15モル%以上がフェニル基である。 p は平均0~1,000の数である)で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および、平均シロキサン単位式(3)： $\text{R}^3_a \text{H}_b \text{SiO}_{(4-a-b)/2}$

(式中、 R^3 はメチル基およびフェニル基であり、その15モル%以上がフェニル基であり、 a は平均0.5 $a < 2.0$ の数であり、 b は平均0.5 $b < 2.0$ の数であり、 $a+b$ は平均1.0 $a+b < 2.0$ の数である)で示される分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサンから選択されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする、請求項7に記載の光半導体素子封止剤。

【請求項 9】

一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、全シロキサン単位の70モル%以上がメチルフェニルシロキサン単位であるジオルガノポリシロキサンが、両末端ジメチルビニルシロキシ基もしくはメチルフェニルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサンであることを特徴とする、請求項7に記載の光半導体素子封止剤。

【請求項 10】

両末端ジメチルビニルシロキシ基もしくはメチルフェニルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサンは、環状メチルフェニルシロキサンオリゴマーを分子鎖末端封鎖剤である1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサンもしくは1,3-ジビニル-1,3-ジフェニルジメチルジシロキサンと重合触媒存在下で加熱して平衡化重合し、重合触媒を中和または熱分解することにより製造されるものであることを特徴とする、請求項9に記載の光半導体素子封止剤。

【請求項11】

さらに、(A)成分と(B)成分の合計量に対して50重量%以下の、平均シロキサン単位式(4)：

$R^4_c SiO_{(4-c)/2}$ (式中、 R^4 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、その20モル%以上がフェニル基であり、 c は平均0.5～1.7の正数である。)で示されるメチルフェニルアルケニルポリシロキサンを含有することを特徴とする、請求項7～請求項10のいずれか1項に記載の光半導体素子封止剤。

【請求項12】

光半導体素子が、発光半導体素子であることを特徴とする、請求項7～請求項11のいずれか1項に記載の光半導体素子封止剤。

【請求項13】

発光半導体素子が発光ダイオード素子であることを特徴とする、請求項12に記載の光半導体素子封止剤。

【請求項14】

光半導体素子が請求項7～請求項11のいずれか1項に記載の光半導体素子封止剤の硬化物で封止されていることを特徴とする、光半導体素子を具備する光半導体装置。

【請求項15】

光半導体装置は、筐体内に光半導体素子を具備しており、該光半導体素子は筐体内壁とともに請求項7～請求項11のいずれか1項に記載の光半導体素子封止剤の硬化物で封止されていることを特徴とする、請求項14に記載の光半導体装置。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

上記目的は、

「[1] (A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し全シロキサン単位の70モル%以上がメチルフェニルシロキサン単位であるジオルガノポリシロキサン(ただし、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサンおよび1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンの含有量の合計が5重量%以下である)、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合有機基のうち15モル%以上がフェニル基であるオルガノポリシロキサン{(A)成分中の総アルケニル基のモル数に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子のモル数が10～500%となる量}、

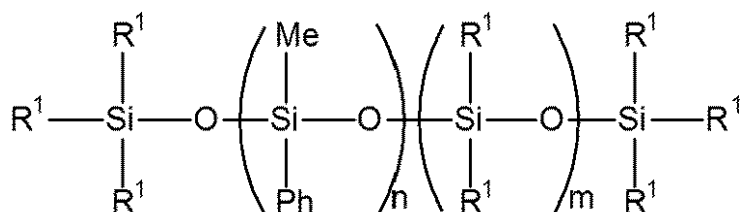
および

(C)ヒドロシリル化反応用触媒(本組成物を硬化させるのに十分な量)

から少なくともなることを特徴とする、硬化性オルガノポリシロキサン組成物

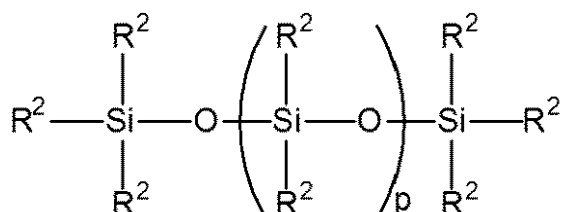
[2] (A)成分が、平均構造式(1)：

【化 1】



(式中、Meはメチル基、Phはフェニル基であり、 R^1 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、一分子中の R^1 の少なくとも2個はアルケニル基であり、 n と m の合計は平均5～1,000の数であり、 m/n が0.2以下である)で表されるジオルガノポリシロキサンであり、(B)成分が、平均構造式(2)：

【化 2】



(式中、 R^2 は水素原子、メチル基またはフェニル基であり、一分子中の R^2 の少なくとも2個は水素原子であり、水素原子以外の R^2 の15モル%以上がフェニル基である。 p は平均0～1,000の数である)で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および、平均シロキサン単位式(3)： $\text{R}^3_a\text{H}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$

(式中、 R^3 はメチル基およびフェニル基であり、その15モル%以上がフェニル基であり、 a は平均0.5 $a < 2.0$ の数であり、 b は平均0.5 $b < 2.0$ の数であり、 $a+b$ は平均1.0 $a+b < 2.0$ の数である)で示される分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサンから選択されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする、[1]に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[3] さらに、(A)成分と(B)成分の合計量に対して50重量%以下の、平均シロキサン単位式(4)： $\text{R}^4_c\text{SiO}_{(4-c)/2}$ (式中、 R^4 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、その20モル%以上がフェニル基であり、 c は平均0.5～1.7の正数である。)で示されるメチルフェニルアルケニルポリシロキサンを含有することを特徴とする、[1]または[2]に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

[4] 可視光(589nm)における屈折率(25)が1.5以上であり、光透過率(25)が80%以上である硬化物を形成することを特徴とする、[1]、[2]または[3]に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。」により達成される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

さらには、

「[5] (A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し全シロキサン単位の70モル%以上がメチルフェニルシロキサン単位であるジオルガノポリシロキサン(ただし、1,3,5-トリメチル-1,3,5-トリフェニルシクロトリシロキサンおよび1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラフェニルシクロテトラシロキサンの含有量の合計が5重量%以下である)、

(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合有機基のうち15モル%以上がフェニル基であるオルガノポリシロキサン{(A)成分中の総アルケニル基のモル数に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子のモル数が10～500

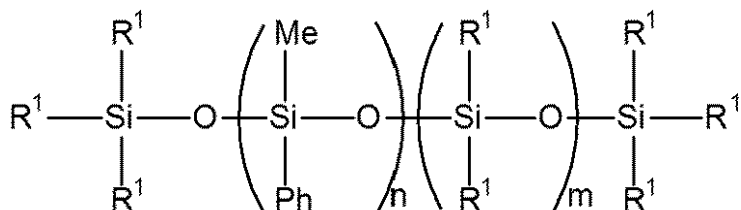
%となる量 }、
および

(C)ヒドロシリル化反応用触媒(本組成物を硬化させるのに十分な量)

から少なくともなり、可視光(589nm)における屈折率(25)が1.5以上であり、光透過率(25)が80%以上である硬化物を形成することを特徴とする、光半導体素子封止剤。

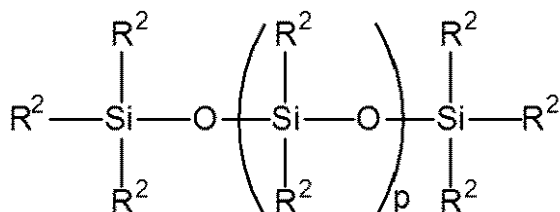
[6] (A)成分が、平均構造式(1)：

【化3】



(式中、Meはメチル基、Phはフェニル基であり、 R^1 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、一分子中の R^1 の少なくとも2個はアルケニル基であり、 n と m の合計は平均5~1,000の数であり、 m/n が0.2以下である)で表されるジオルガノポリシロキサンであり、(B)成分が、平均構造式(2)：

【化4】



(式中、 R^2 は水素原子、メチル基またはフェニル基であり、一分子中の R^2 の少なくとも2個は水素原子であり、水素原子以外の R^2 の15モル%以上がフェニル基である。 p は平均0~1,000の数である)で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および、平均シロキサン単位式(3)： $\text{R}^3_a \text{H}_b \text{SiO}_{(4-a-b)/2}$

(式中、 R^3 はメチル基およびフェニル基であり、その15モル%以上がフェニル基であり、 a は平均0.5 $a < 2.0$ の数であり、 b は平均0.5 $b < 2.0$ の数であり、 $a+b$ は平均1.0 $a+b < 2.0$ の数である)で示される分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサンから選択されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることを特徴とする、[5]に記載の光半導体素子封止剤。

[7] さらに、(A)成分と(B)成分の合計量に対して50重量%以下の、平均シロキサン単位式(4)： $\text{R}^4_c \text{SiO}_{(4-c)/2}$ (式中、 R^4 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、その20モル%以上がフェニル基であり、 c は平均0.5~1.7の正数である。)で示されるメチルフェニルアルケニルポリシロキサンを含有することを特徴とする、[5]または[6]に記載の光半導体素子封止剤

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

平均構造式(2)で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンの好ましい例は、2個または3個以上のケイ素原子結合水素原子を有するメチルフェニルジシロキサン、および、主鎖が直鎖状メチルフェニルポリシロキサン、直鎖状ジフェニルポリシロキサン、直鎖状メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサンコポリマー、または、直鎖状メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサンコポリマーであり；

両末端がジメチルハイドロジェンシロキシ基、メチルフェニルハイドロジェンシロキシ基、トリメチルシロキシ基、または、ジメチルフェニルシロキシ基である、直鎖状メチルフェニルハイドロジェンポリシロキサンである。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

本発明組成物および光半導体素子封止剤には、その硬化物の強度向上や、弾性率向上のために、(D)分岐状アルケニル基含有メチルフェニルポリシロキサンを配合してもよい。

そのような分岐状アルケニル基含有メチルフェニルポリシロキサン(D)は、平均単位式(4)： $R^4_c SiO_{(4-c)/2}$ （式中、 R^4 はアルケニル基、メチル基およびフェニル基であり、その20モル%以上がフェニル基であり、 c は平均0.5~1.7の正数である。）で示すことができる。

上記平均単位式(4)中の c が平均0.5~1.7であるので、その分子構造は分岐状、網状、籠状および3次元状のいずれか、または、これらの共存する分子構造である。

平均単位式(4)で示される分岐状アルケニル基含有メチルフェニルポリシロキサンを構成するシロキサン単位として、トリオルガノシロキサン単位（略称M単位）、ジオルガノシロキサン単位（略称D単位）、モノオルガノシロキサン単位（略称T単位）および $SiO_{4/2}$ 単位（略称Q単位）がある。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

モノオルガノシロキサン単位として $R^4 SiO_{3/2}$ 単位があり、 $MeSiO_{3/2}$ 単位、 $PhSiO_{3/2}$ 単位、 $ViSiO_{3/2}$ 単位が例示される。

ジオルガノシロキサン単位として $R^4_2 SiO_{2/2}$ 単位があり、 $MePhSiO_{2/2}$ 単位、 $Me_2SiO_{2/2}$ 単位、 $MeViSiO_{2/2}$ 単位、 $Ph_2SiO_{2/2}$ 単位が例示される。

トリオルガノシロキサン単位として $R^4_3 SiO_{1/2}$ 単位があり、 $Me_3SiO_{1/2}$ 単位、 $Me_2PhSiO_{1/2}$ 単位、 $MeViPhSiO_{1/2}$ 単位、 $MeVi_2SiO_{1/2}$ 単位が例示される。ここで Me はメチル基、 Vi はビニル基、 Ph はフェニル基を意味する。

さらには、上記シロキサン単位中の R 基の一つがOH基に置換されたシロキサン単位、例えば、 $R^4(HO)SiO_{2/2}$ 単位、 $R^4_2(HO)SiO_{1/2}$ 単位、 $(HO)SiO_{3/2}$ 単位がありえる。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

本発明組成物は、前記(A)成分と(B)成分を主剤とするので、その硬化物は必然的に可視光(589nm)における屈折率(25)が大きく、光透過率が高い。その硬化物の可視光(589nm)における屈折率(25)が1.5以上であることが好ましい。本発明組成物の硬化物の光透過率(25)は80%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。

本発明の光半導体素子封止剤は、その硬化物の可視光(589nm)における屈折率(25)が1.5以上であり、硬化物の光透過率(25)は80%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましい。

これは、硬化物の屈折率が 1.5 未満であったり、光透過率が 80 % 未満であるような硬化物により封止された光半導体素子を有する光半導体装置、特に発光ダイオード素子を有する発光ダイオード装置に十分な信頼性を付与することができなくなるおそれがあるからである。