

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年8月29日(29.08.2019)



(10) 国際公開番号

**WO 2019/163686 A1**

(51) 国際特許分類:

*C08G 77/20* (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)  
*C08L 83/07* (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)  
*C09D 183/07* (2006.01)

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/005719

(22) 国際出願日: 2019年2月15日(15.02.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2018-027674 2018年2月20日(20.02.2018) JP

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 石川 健太郎 (ISHIKAWA Kentaro);  
〒8678501 熊本県水俣市野口町1-1 J N C  
株式会社 水俣研究所内 Kumamoto (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所(EIKOH  
PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区  
西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イースト  
ビルディング10階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) **Title:** LIQUID ORGANOSILICON COMPOUND AND THERMOSETTING RESIN COMPOSITION TO WHICH SAME IS ADDED

(54) 発明の名称: 液状有機ケイ素化合物、およびそれを配合した熱硬化性樹脂組成物

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a thermosetting resin composition from which a cured product having a high refractive index and good transparency and heat resistance can be obtained. The present invention relates to a liquid organosilicon compound, a method for preparing the same, and a thermosetting resin composition containing said liquid organosilicon compound.

(57) 要約: 本発明は、屈折率が高く、透明性、耐熱性が良好な硬化物を得ることができる熱硬化性組成物を提供することを目的とする。本発明は、液状有機ケイ素化合物、その製造方法及び前記液状有機ケイ素化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物に関する。



**WO 2019/163686 A1**

## 明 細 書

発明の名称：

液状有機ケイ素化合物、およびそれを配合した熱硬化性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、液状有機ケイ素化合物、および該化合物を含む、光学材料、電気絶縁材料などの用途に有用な熱硬化性組成物、これを熱硬化させた硬化物、並びにこれを用いた半導体用樹脂封止材に関する。

### 背景技術

[0002] 白色ＬＥＤが照明等の用途に用いられてきているが、大出力化に伴いＬＥＤパッケージの発熱が問題となっている。また、エポキシ樹脂を封止材料に用いた場合には、その発熱による黄変が避けられなくなっているため、エポキシ樹脂に変わってシリコン樹脂が白色ＬＥＤの封止材料に用いられてきている。ＬＥＤに用いられるシリコン樹脂はフェニルシリコン樹脂とメチルシリコン樹脂との２種類に大きく分けられる。

[0003] 一般的に用いられているフェニルシリコン樹脂は、屈折率が高く光の取り出し効率が良い。さらにはガスバリア性も高く、パッケージとの密着性も良いため、吸湿リフロー耐性またはヒートサイクル耐性等の信頼性に優れる。しかし、耐熱黄変性についてはエポキシ樹脂よりは優れているものの、ＬＥＤの大出力化に対応するには十分ではない。

[0004] メチルシリコン樹脂は、耐熱黄変性は非常に優れているが、屈折率が低いためＬＥＤの光取り出し効率がよくない。またメチルシリコン樹脂は、主にジメチルシリコンで構成されているためガスバリア性が低く、またパッケージとの密着力が劣り、吸湿リフロー時に剥離しやすいという問題があった。剥離が発生するとＬＥＤから発生する光の輝度が低下するので好ましくない。

[0005] さらに近年、ハイパワーなＬＥＤが出現し、特にパッケージサイズが小さい場合、局所的に樹脂部が加熱され、クラックを引き起こす問題が出てきて

いる。ハイパワーなLEDによる高温通電試験においては、樹脂部の温度は200℃以上の高温領域に達するとも言われ、より高温領域での長期信頼性が求められてきている。

[0006] 前記高温領域においては、一般的に用いられているフェニルシリコーン樹脂においては、黄変による輝度劣化が激しいばかりか、樹脂劣化により、クラックが発生する。ジメチルシリコーン樹脂は、黄変による輝度劣化は少ないものの、前記高温領域においては、樹脂の劣化収縮が進み、クラックが発生し輝度劣化し、前記ハイパワーなLED用途には適用できない場合がある。

[0007] 上記のように、近年、LED用封止材に対する要求特性は益々厳しくなっている。そのため、白色LEDの大出力化に対応できる、高屈折率と、耐熱性とを兼ね備えた封止材料、熱硬化性樹脂組成物が切望されていた。

[0008] 近年、耐熱性および耐UV性に優れるシルセスキオキサン材料が注目され、該材料を用いたLED用封止材が報告されてきている。

[0009] 特許文献1には、カゴ型オクタシルセスキオキサンにSiH基を導入した熱硬化性樹脂とアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンとの熱硬化性樹脂組成物によるLED用封止材が開示されている。

[0010] 特許文献2には、通称ダブルデッカー型と呼ばれる不完全カゴ型シルセスキオキサンを用いた熱硬化性樹脂組成物が開示されている。該シルセスキオキサンは、フェニルトリメトキシシランの加水分解縮合により得られる構造制御された化合物であり、Si-PH基の位置がランダムではなく構造制御されているため高屈折率でありながら耐熱性と耐光性に優れる。

[0011] 特許文献2には、不完全カゴ型構造のシルセスキオキサンのシラノール基部にSiH基を修飾した化合物とアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンとの反応から得られるSiH基とビニル基を含む熱硬化性樹脂が開示され、このものを硬化させたものは、高屈折率でありながら耐熱性が高く、さらにLEDのパッケージ材質であるポリフタルアミド樹脂基材または銀基材との密着性が良いことが示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0012] 特許文献1：日本国特開2012-102167号公報

特許文献2：国際公開第2011/145638号

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0013] しかしながら、特許文献1では200℃で168時間の耐熱性の試験しか行なわれておらず、特許文献2では180℃で1000時間の耐熱性の試験しか行なわれていない。このように、特許文献1および特許文献2ともにハイパワーなLEDが発する200～250℃以上の高温領域での長期信頼性について記述がない。

[0014] 本発明は、屈折率が高く、透明性、耐熱性が良好な硬化物を得ることができ、熱硬化性組成物を提供することを課題の一つとし、また、この熱硬化性組成物に含有させる液状有機ケイ素化合物、熱硬化性組成物から得られる硬化物、成形体、および発光ダイオード用などの封止材料を提供することを課題の一つとする。

## 課題を解決するための手段

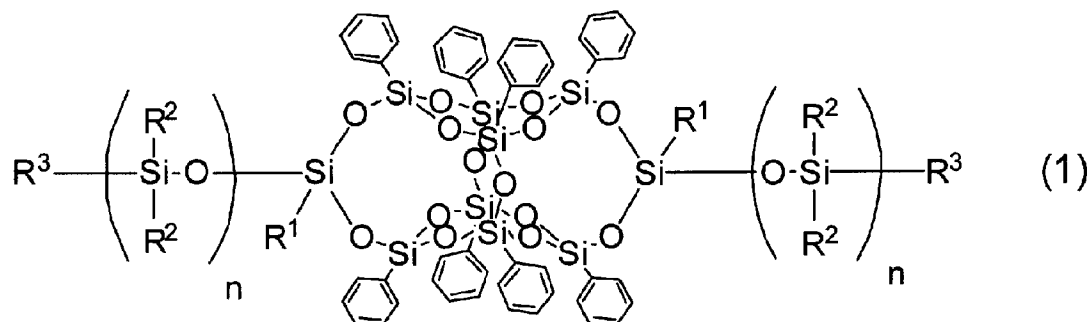
[0015] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、ダブルデッカー型のケイ素化合物の構造を含み、固体ではないために溶媒が必要ない、液状の有機ケイ素化合物の合成に成功し、さらに該化合物と硬化剤とを含む熱硬化性組成物の硬化物が、透明性、耐熱性などに優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0016] 即ち、本発明は下記の構成を有する。

[1] 下記一般式(1)で表される液状有機ケイ素化合物。

[0017]

[化1]



[0018] 一般式(1)中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～8の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

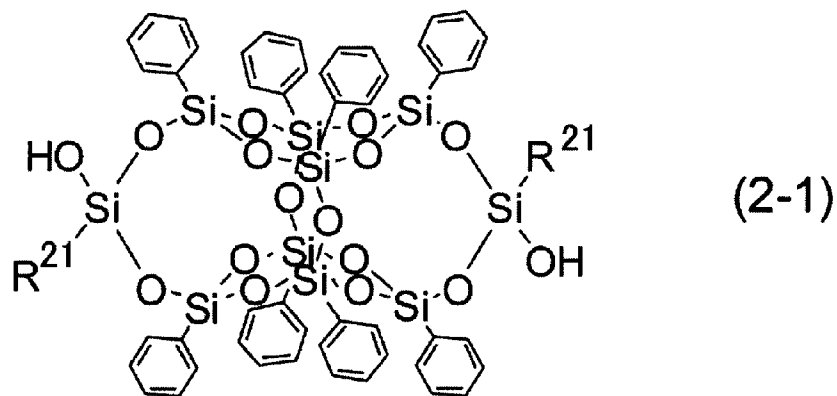
一般式(1)中、 $\text{R}^2$ は炭素数1～8の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

$n$ はそれぞれ独立して1～50の整数である。

一般式(1)中、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立して炭素数2～5の1つの二重結合を有する不飽和炭化水素基である。

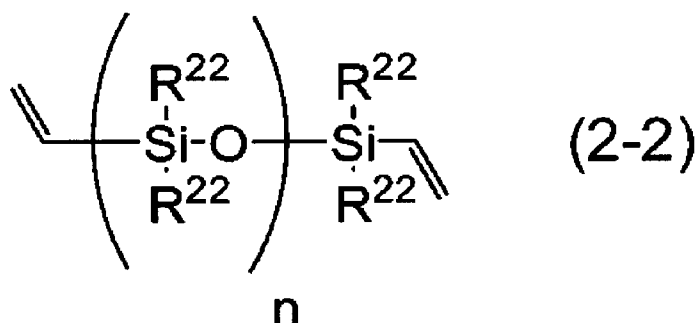
[2] 下記一般式(2-1)で表される化合物と下記一般式(2-2)で表される化合物とを平衡化反応させる工程を含む、上記[1]に記載の液状有機ケイ素化合物の製造方法。

[0019] [化2]



[0020]

[化3]



[0021] 一般式(2-1)中、 $R^{21}$ はそれぞれ独立して炭素数2～5の1つの二重結合を有する不飽和炭化水素基である。

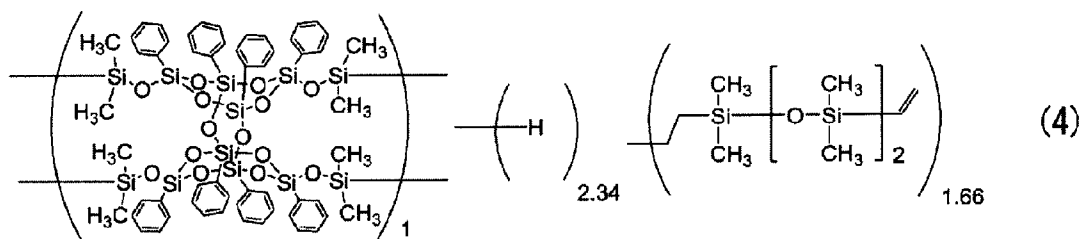
一般式(2-2)中、R<sup>22</sup>は炭素数1～8の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

$n$  は  $0 \sim 50$  の整数である。

〔３〕上記〔１〕に記載の液状有機ケイ素化合物を含有する熱硬化性樹脂組成物。

〔４〕下記構造式（４）で表される液状有機ケイ素化合物を含有する上記〔３〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

[0022] [化4]



〔0023〕〔5〕白金触媒を含有する上記〔3〕または〔4〕に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔6〕金属酸化物または蛍光体の少なくとも一方を含む上記〔3〕～〔5〕のいずれか1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

〔７〕 上記〔３〕～〔６〕のいずれか１に記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化させてなる硬化物。

[8] 上記[3]～[6]のいずれか1に記載の熱硬化性樹脂組成物を塗布してなる塗膜。

[9] 上記[3]～[6]のいずれか1に記載の熱硬化性樹脂組成物を含む、半導体用樹脂封止材。

## 発明の効果

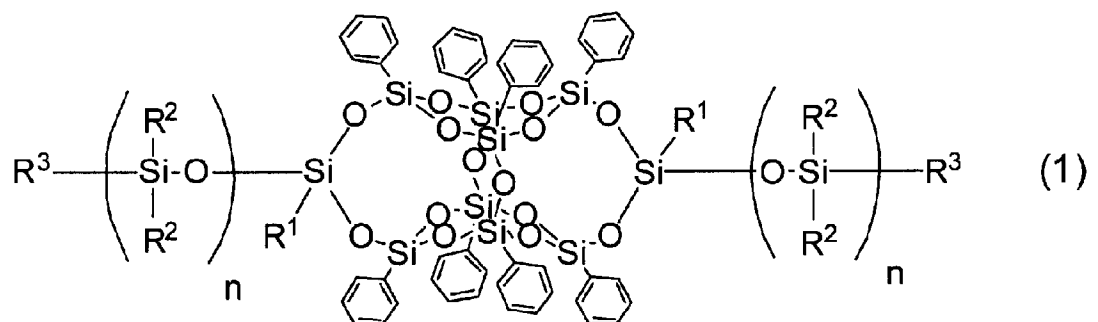
[0024] 本発明の熱硬化性樹脂組成物の硬化物は、例えば、高屈折率、透明性、耐熱性、耐熱黄変性などに優れている。そのため、硬化物を含む成形体は、半導体の封止材、光半導体の封止材、光半導体のダイボンド材、絶縁膜、シール剤、光学レンズなどの用途に好適に用いることができる。また、透明材料、光学材料、光学フィルム、光学シート、接着剤、電子材料、絶縁材料、層間絶縁膜、塗料、インク、コーティング材料、成形材料、ポッティング材料、液晶シール剤、表示デバイス用シール剤、太陽電池封止材料、レジスト材料、カラーフィルター、電子ペーパー用材料、ホログラム用材料、太陽電池用材料、燃料電池用材料、表示材料、記録材料、防水材料、防湿材料、電池用固体電解質、ガス分離膜に用いることができる。また、他の樹脂への添加剤等に用いることができる。

## 発明を実施するための形態

[0025] <1. 本発明の液状有機ケイ素化合物>

本発明の液状有機ケイ素化合物は、以下の一般式(1)で表される。

[0026] [化5]



[0027] 一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～8の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

一般式（１）中、 $R^2$ は炭素数１～８の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

$n$ はそれぞれ独立して１～５０の整数である。

一般式（１）中、 $R^3$ はそれぞれ独立して炭素数２～５の１つの二重結合を有する不飽和炭化水素基である。

[0028]  $R^1$ として好ましい炭化水素基はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基から選択される基であり、脂環基はそれぞれ独立してシクロペンチル基、シクロヘキシル基から選択される基であり、芳香族炭化水素基はそれぞれ独立してフェニル基、ナフチル基から選択される基である。 $R^1$ がフェニル基であると耐熱性に優れ、メチル基であると流動性に優れる。

[0029]  $R^2$ として好ましい炭化水素基はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基から選択される基であり、脂環基はそれぞれ独立してシクロペンチル基、シクロヘキシル基から選択される基であり、芳香族炭化水素基はフェニル基である。 $R^2$ がメチル基であると耐熱性に優れ、フェニル基であるとガスバリア性に優れる。

$n$ はそれぞれ独立して１～５０の整数である。好ましい $n$ は１～３０であり、より好ましい $n$ は３～２３である。この範囲であれば、他の重合性ケイ素化合物との相溶性が十分であり、硬化物が白濁することが無い。

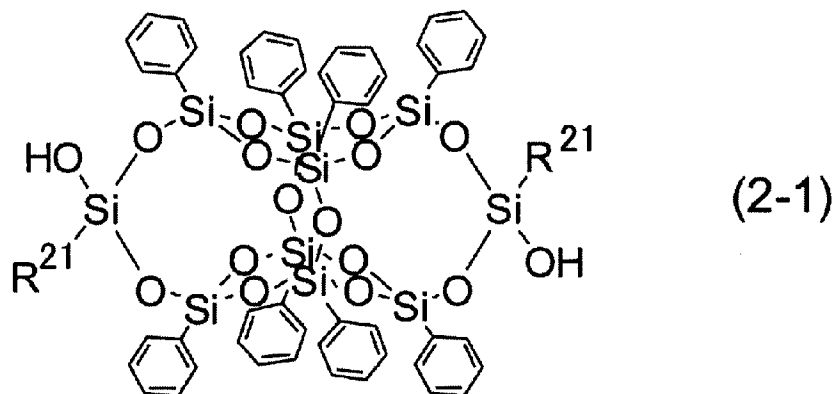
$R^3$ として好ましい不飽和炭化水素基としては、具体的には例えば、ビニル基が挙げられる。

[0030] ＜２．一般式（１）で表される液状有機ケイ素化合物の製造方法＞

本発明の一般式（１）で表される液状有機ケイ素化合物は、下記一般式（２－１）で表される化合物と下記一般式（２－２）で表される化合物とを平衡化反応させる工程から製造される。

[0031]

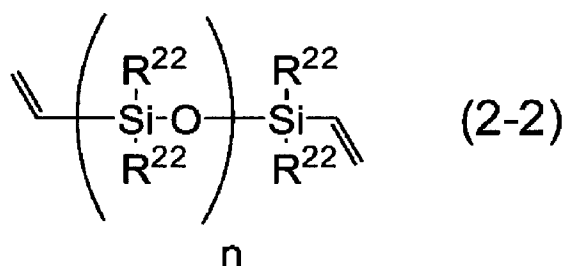
[化6]



[0032] 一般式(2-1)中、 $R^{21}$ はそれぞれ独立して炭素数2～5の1つの二重結合を有する不飽和炭化水素基である。

$R^{21}$ として好ましい不飽和炭化水素基としては、具体的には例えば、ビニル基が挙げられる。

[0033] [化7]



[0034] 一般式(2-2)中、 $R^{22}$ は炭素数1～8の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

$R^{22}$ として好ましい炭化水素基はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基から選択される基であり、脂環基はそれぞれ独立してシクロペンチル基、シクロヘキシル基から選択される基であり、芳香族炭化水素基はフェニル基である。

$n$ は0～50の整数である。好ましい $n$ は1～35であり、より好ましい $n$ は5～25である。この範囲であれば、反応性が十分であり、反応液がゲル状となることがない。

[0035] 一般式(1)で表される化合物は、一般式(2-1)で表される化合物と

一般式（２－２）で表される化合物の平衡化反応によって得ることができる。

反応溶媒は、前記化合物と縮合しない溶媒であれば何でもよい。このような溶媒としては、例えば、ヘキサンおよびヘプタン等の炭化水素系溶媒、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジオキサンおよびシクロペンチルメチルエーテル等のエーテル系溶媒、塩化メチレンおよびクロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒、酢酸エチル等のエステル系溶媒、並びにＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）等のラクタム系溶媒が挙げられる。前記溶媒は単一の溶媒でもよいし、二以上の溶媒であってもよい。このうち、トルエンがより好ましい。

反応温度は通常４０～１５０℃であり、好ましくは１１０～１２０℃である。

触媒として強酸または強塩基が通常用いられる。本発明における液状有機ケイ素化合物の製造方法では、シルセスキオキサンの反応の安定性を考慮すると、触媒としては強酸が好ましい。このような触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、フルオロ硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、活性白土、スルホン酸系イオン交換樹脂が挙げられる。このうち、スルホン酸系イオン交換樹脂がより好ましい。

[0036] ＜３．本件発明の熱硬化性樹脂組成物＞

３－１．第１成分

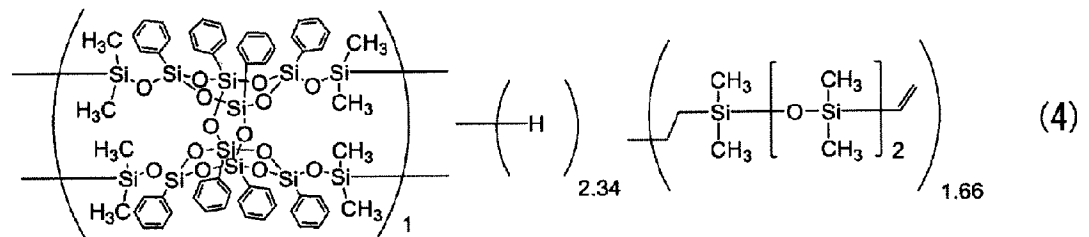
本件発明の熱硬化性樹脂組成物は、第１成分として、一般式（１）で表される液状有機ケイ素化合物を含有する。一般式（１）で表される液状有機ケイ素化合物は耐熱性を有し、熱硬化性樹脂組成物の耐熱性を向上させる。

[0037] 一般式（１）で表される液状有機ケイ素化合物の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全量に対して好ましくは１～９９質量％であり、より好ましくは２０～８０質量％である。この範囲であれば、他成分との相溶性が十分であり、硬化物の白濁を抑制できる。

## [0038] 3-2. 第2成分

本件発明の熱硬化性樹脂組成物は、第2成分として、下記構造式(4)で表される液状有機ケイ素化合物を含有する。

## [0039] [化8]



[0040] 上記構造式(4)で表される液状有機ケイ素化合物の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全量に対して好ましくは1～99質量%であり、より好ましくは20～80質量%である。この範囲であれば、熱硬化性樹脂組成物の反応性が十分であり、硬化物がゲル状となることを抑制できる。

## [0041] 3-3. その他の成分

## 3-3-1. 硬化触媒

本件発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分として、硬化触媒を含有する。

[0042] 硬化触媒は、通常反応触媒として用いられる遷移金属触媒であれば特段の限定はされないが、白金触媒を用いることが好ましい。白金触媒の例としては、通常のヒドロシリル化触媒が選択できる。好ましいヒドロシリル化触媒の例は、カルステッド触媒(Karstedt catalyst)、スパイヤー触媒(Speier catalyst)、ヘキサクロロプラチニク酸などであり、これらは一般的によく知られた白金触媒である。

[0043] 硬化触媒の使用量は、触媒に含まれる遷移金属の、熱硬化性樹脂組成物に対する質量比で、好ましくは0.1質量ppm～10質量ppmである。添加割合が前記範囲であれば硬化不良を起こしにくく、また熱硬化性樹脂組成物の調製後のポットライフが短くなり過ぎて使用できないという不都合を起こす恐れがなく、また硬化物の着色も生じない。より好ましい添加割合は0

． 5 質量 p p m ～ 4 質量 p p m である。

[0044] 3-3-2. 金属酸化物本件発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分として、金属酸化物を含有する。金属酸化物を含有すると、光散乱性が向上する。好ましい金属酸化物としては、酸化ケイ素、酸化チタン、酸化亜鉛等が挙げられる。金属酸化物の含有量は熱硬化性樹脂組成物全量に対して好ましくは 1 ～ 90 質量%であり、より好ましくは 5 ～ 85 質量%である。この範囲であれば、熱硬化性樹脂組成物を光拡散材や光反射材として用いるのに十分な光拡散性および光反射性を有するとともに、成形性が失われることがない。

金属酸化物は 1 種のみを用いても、2 種以上を併用してもよい。

[0045] 3-3-3. 蛍光体

本件発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分として、蛍光体を含有する。蛍光体を含有すると、LED の青色光の一部を黄色や緑色、赤色に変換して白色光に変換することが出来る。好ましい蛍光体としては、例えば、イットリウムアルミニウムガーネット、酸窒化ケイ素アルミニウムカルシウム、酸窒化ケイ素アルミニウム、ルテニウムアルミニウムガーネット等が挙げられる。

[0046] 蛍光体の含有量は熱硬化性樹脂組成物全量に対して好ましくは 1 ～ 90 質量%であり、より好ましくは 5 ～ 85 質量%である。この範囲であれば、熱硬化性樹脂組成物の波長変換性が十分であり、成形性が失われることがない。

蛍光体は 1 種のみを用いても、2 種以上を併用してもよい。

## 実施例

[0047] 本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。なお、本発明の範囲は以下の実施例によって限定されない。

[0048] なお、本件発明の熱硬化性樹脂組成物等は下記分析法で同定した。

### <数平均分子量、重量平均分子量の測定>

本発明で合成したポリマーの数平均分子量と重量平均分子量は、以下のよ

うに測定した。

日本分光株式会社製の高速液体クロマトグラフシステムC O - 2 0 6 5 p l u s を使用し、試料濃度 1 w t % の T H F 溶液 2 0 μ L を分析サンプルとして、カラム：S h o d e x K F 8 0 4 L （昭和電工株式会社製）（直列に 2 本接続）、カラム温度：4 0 ° C 、検出器：R I 、溶離液：T H F 、及び溶離液流速：1 . 0 m L 毎分で G P C 法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。

[0049] < N M R （核磁気共鳴スペクトル） >

日本電子株式会社製の 4 0 0 M H Z の N M R を使用し、測定サンプルは重アセトン（和光純薬工業株式会社製）に溶解して測定した。又、<sup>1</sup>H - N M R の積分比より導入された平均シリコン鎖長を決定した。

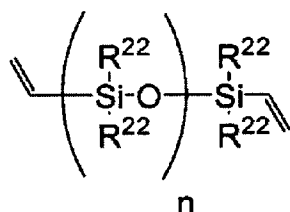
< 粘度 >

東機産業株式会社製の T V - 2 2 形粘度計コーンプレートタイプを使用し、恒温槽温度 2 5 ° C にて測定した。

[0050] 実施例で使用された試薬等は下記の通りである。

ジビニルポリシロキサン 1 [式 ( 2 - 2 ) に相当する、両末端にビニル基を有する数平均分子量 7 0 0 のポリジメチルシロキサン] : J N C 株式会社製

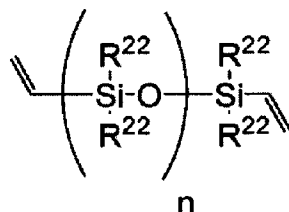
[0051] [化9]



[0052] ジビニルポリシロキサン 2 （式 ( 2 - 2 ) に相当する、両末端にビニル基を有する数平均分子量 2 1 0 0 のポリジメチルシロキサン） : J N C 株式会社製

[0053]

[化10]



[0054] MVS-H (硬化遅延剤、物質名、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン) : JNC株式会社製  
白金触媒 : Pt-VTSC-3.0X (1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン白金 (0) 錯体キシレン溶液、白金含有率 : 3.0 wt %) ユミコアジャパン株式会社製

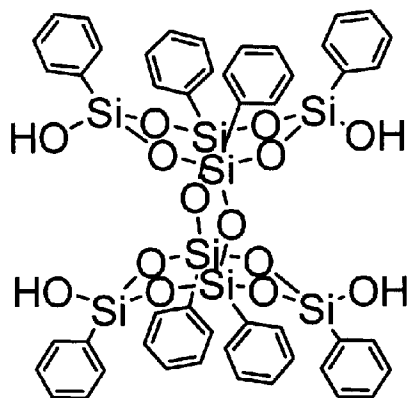
【0055】 反応に使用する溶媒は、反応の進行を阻害しないものであれば特に制限されない。ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン（THF）、シクロメチルペンチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル系溶媒、ヘキサンやヘプタンなどの炭化水素系溶媒、メタノールやエタノール、イソプロパノールなどのアルコール系溶媒である。これらの溶媒は単独で使用しても、その複数を組み合わせて使用してもよい。

[0056] [合成例 1]

### ＜シルセスキオキサン誘導体（DD-4OH）の合成＞

日本国特許第5704168号公報記載の方法にて下記DD-40Hを合成した。

[0057] [化11]

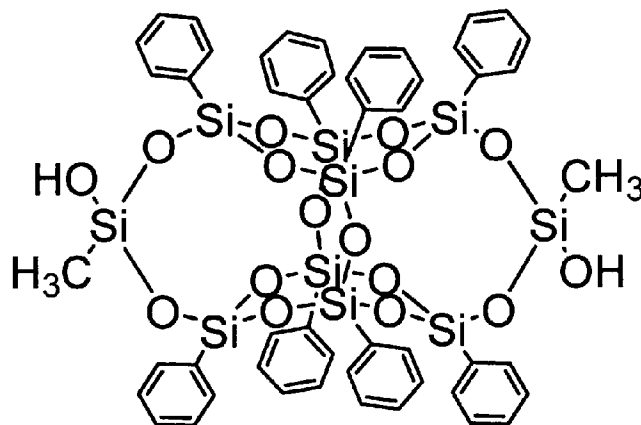


## [0058] [合成例 2]

## &lt;シルセスキオキサン誘導体 (DD (Me) - OH) の合成&gt;

日本国特許第 4 3 7 9 1 2 0 号公報記載の方法にて下記 DD (Me) - OH を合成した。

## [0059] [化12]

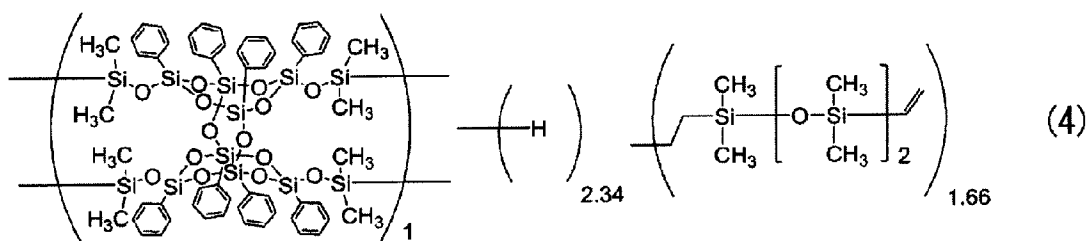


## [0060] [合成例 3]

## &lt;オルガノポリシロキサン の合成&gt;

下記構造式 (4) で表される化合物は、日本国特許第 5 7 0 4 1 6 8 号公報記載の方法にて合成した。

## [0061] [化13]



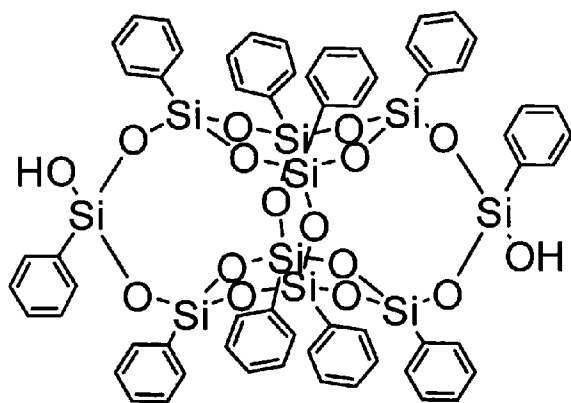
## [0062] [合成例 4]

## &lt;シルセスキオキサン誘導体 [DD (Ph) - OH] の合成&gt;

温度計および滴下漏斗を取り付けた反応容器に、DD-4OH 100.0 g、フェニルトリクロロシラン 49.4 g、テトラヒドロフラン 660 ml を仕込んだ。5℃に冷却した後にトリエチルアミン 42.6 g を加え、室温にて 4 時間かくはんした。5℃に冷却した後に純水 100 ml を加え、室温

にて1時間かくはんした。シクロペンチルメチルエーテル500mlを加えた後に有機層が中性を示すまで水洗を行った。溶媒を減圧留去し得られた固体をメタノール140ml中に分散した後に減圧濾過を行った。45℃にて減圧乾燥を行い、下式で表される白色固体[DD(Ph)-OH]110.0gを得た。

[0063] [化14]



[0064] 得られた白色固体は下記の分析結果から上記[DD(Ph)-OH]の構造(DD-4H)を有すると判断される。<sup>1</sup>H-NMR(溶剤:重アセトン): $\delta$ (質量ppm):6.7-6.8(m, 1.2H)、7.2-7.8(m, 5.0H)

[0065] [実施例1]

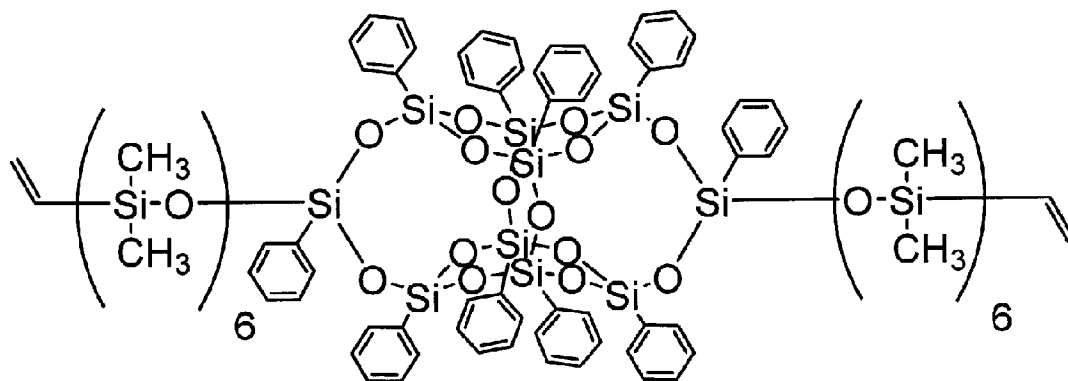
<シルセスキオキサン誘導体[化合物1:DD(Ph)-Si6V]の合成>

還流冷却器、温度計を取り付けた反応容器にDD(Ph)-OH5.0g、三菱化学株式会社製イオン交換樹脂RCP160M1.0g、トルエン20ml、JNC株式会社製ジビニルポリシロキサン1を5.8g仕込んだ。1時間加熱還流した後にイオン交換樹脂をろ別した。反応液を水20mlで洗浄した後に溶媒を減圧留去した。反応液をメタノール20mlで洗浄した後に溶媒を減圧留去した。45℃にて減圧乾燥を行い、無色透明の液体[DD(Ph)-Si6V]6.8gを得た。

[0066] 得られた無色透明の液体は下記の分析結果から下記の構造を有すると判断

される。 $^1\text{H-NMR}$  (溶剤：重アセトン) :  $\delta$  (質量 ppm) :  $-0.1 - 0.2$  (m, 72 H)、 $5.7 - 6.2$  (m, 5.3 H)、 $7.2 - 7.9$  (m, 50 H) 粘度 =  $4200 \text{ mPa s}$  数平均分子量 :  $M_n = 2000$  重量平均分子量 :  $M_w = 2900$

[0067] [化15]



[0068] [実施例 2]

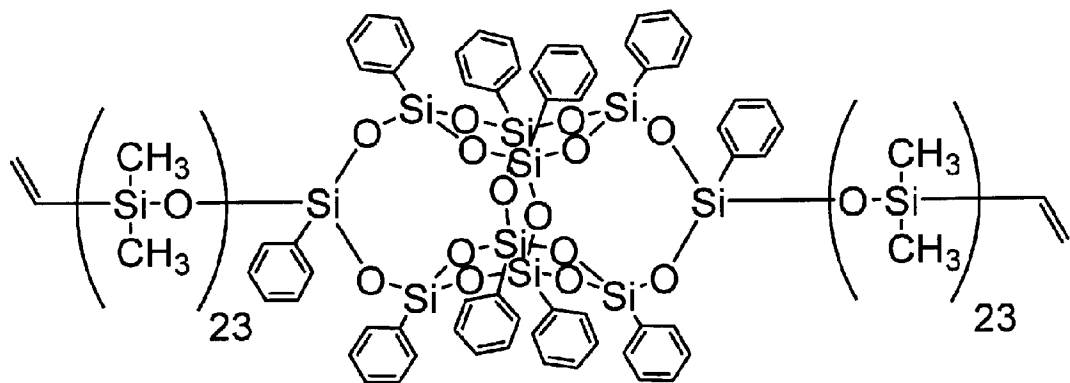
<シルセスキオキサン誘導体 [化合物 2 :  $\text{DD(Ph)-Si}_2\text{3V}$ ] の合成>

還流冷却器、温度計を取り付けた反応容器に  $\text{DD(Ph)-OH}$  5.0 g、三菱化学株式会社製イオン交換樹脂  $\text{RCP160M1}$  1.0 g、トルエン 20 ml、JNC 株式会社製ジビニルポリシロキサン 2 を 15.3 g 仕込んだ。1 時間加熱還流した後、イオン交換樹脂をろ別した。反応液を水 20 ml で洗浄した後に溶媒を減圧留去した。反応液をメタノール 20 ml で洗浄した後に溶媒を減圧留去した。45℃にて減圧乾燥を行い、無色透明の液体 [ $\text{DD(Ph)-Si}_2\text{3V}$ ] 12.0 g を得た。

[0069] 得られた無色透明の液体は下記の分析結果から下記の構造を有すると判断される。 $^1\text{H-NMR}$  (溶剤：重アセトン) :  $\delta$  (質量 ppm) :  $-0.1 - 0.2$  (m, 277 H)、 $5.7 - 6.2$  (m, 7.1 H)、 $7.2 - 7.9$  (m, 50 H) 粘度 =  $275 \text{ mPa s}$  数平均分子量 :  $M_n = 4300$  重量平均分子量 :  $M_w = 6600$

[0070]

[化16]



[0071] [実施例3]

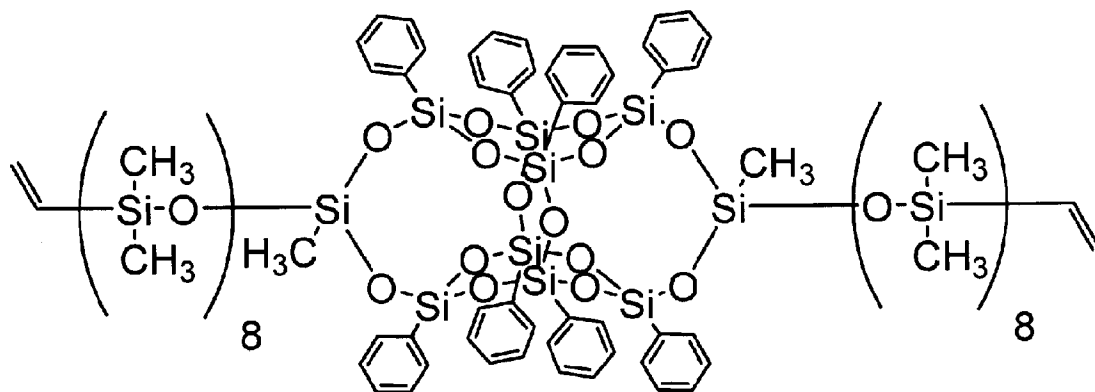
<シルセスキオキサン誘導体 [化合物3 : DD (Me) - Si 8 V] の合成>

還流冷却器、温度計を取り付けた反応容器にDD (Me) - OH 5.0 g、三菱化学株式会社製イオン交換樹脂RCP160M1.0 g、トルエン20 ml、JNC株式会社製ジビニルポリシロキサン1を7.8 g仕込んだ。1時間加熱還流した後イオン交換樹脂をろ別した。反応液を水20 mlで洗浄した後に溶媒を減圧留去した。反応液をメタノール20 mlで洗浄した後に溶媒を減圧留去した。45℃にて減圧乾燥を行い、無色透明の液体 [DD (Me) - Si 8 V] 7.6 gを得た。

[0072] 得られた無色透明の液体は下記の分析結果から下記の構造を有すると判断される。<sup>1</sup>H-NMR (溶剤：重アセトン) : δ (質量ppm) : 0.0 - 0.2 (m, 100H)、0.3 - 0.4 (m, 4.3H)、5.7 - 6.2 (m, 2.7H) 7.1 - 7.7 (m, 40H) 粘度 = 1300 mPa s 数平均分子量 : Mn = 4300 重量平均分子量 : Mw = 7000

[0073]

[化17]



[0074] [実施例4]

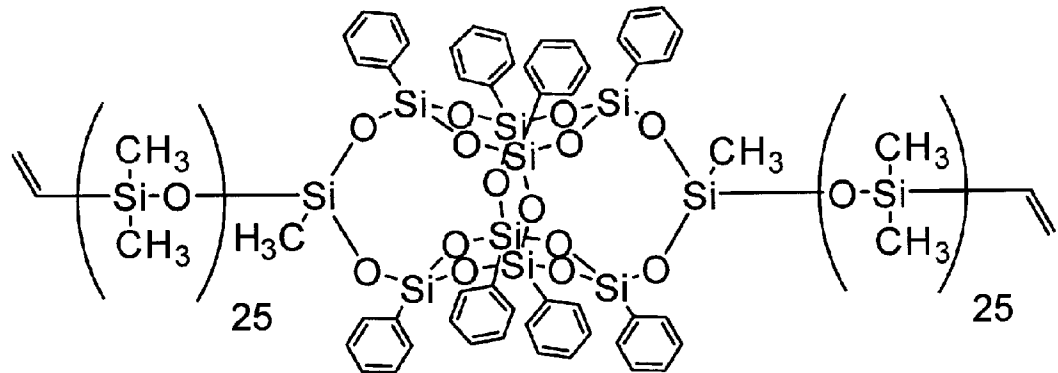
<シルセスキオキサン誘導体 [化合物4 : DD (Me) - Si 25 V] の合成>

還流冷却器、温度計を取り付けた反応容器にDD (Me) - OH 5.0 g、三菱化学株式会社製イオン交換樹脂RCP160M1.0 g、トルエン20 ml、JNC株式会社製ジビニルポリシロキサン2を18.6 g仕込んだ。1時間加熱還流した後にイオン交換樹脂をろ別した。反応液を水20 mlで洗浄した後に溶媒を減圧留去した。反応液をメタノール20 mlで洗浄した後に溶媒を減圧留去した。45℃にて減圧乾燥を行い、無色透明の液体 [DD (Me) - Si 25 V] 10.7 gを得た。

[0075] 得られた無色透明の液体は下記の分析結果から下記の構造を有すると判断される。<sup>1</sup>H-NMR (溶剤：重アセトン) : δ (質量ppm) : 0.0 - 0.2 (m, 297 H)、0.3 - 0.4 (m, 4.0 H)、5.7 - 6.2 (m, 4.8 H) 7.2 - 7.9 (m, 40 H) 粘度 = 262 mPa s 数平均分子量 : Mn = 5900 重量平均分子量 : Mw = 9800

[0076]

[化18]

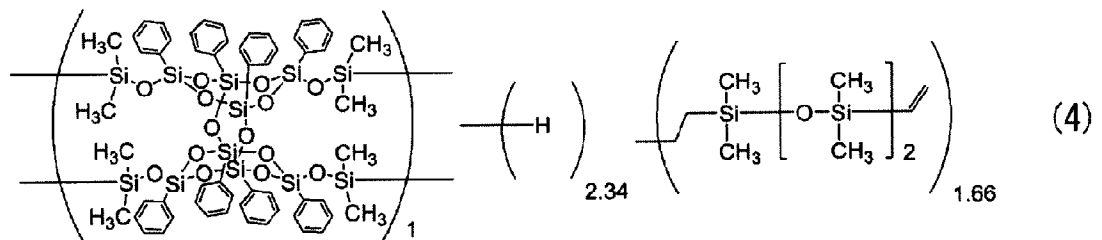


[0077] [実施例5]

## ＜熱硬化性樹脂組成物の調製＞

スクリー管瓶に上記実施例で合成した化合物またはジビニルポリシロキサン1、および下記構造式(4)にて表されるオルガノポリシロキサンを入れた。スクリー管瓶を自転・公転ミキサー〔株式会社シンキー製「あわとり練太郎（登録商標）」ARE-250〕にセットし、混合・脱泡を行った。

[0078] [化19]



[0079] 次に、硬化遅延剤の濃度が10質量ppm、白金触媒濃度が1質量ppmになるように加え、ふたたび自転・公転ミキサーにて混合・脱泡を行い、熱硬化性樹脂組成物である硬化物a～dおよび比較硬化物a～bを得た。表1に各熱硬化性樹脂組成物の配合量（質量部）を示す。

[0080] ＜硬化物の作製＞

上記熱硬化性樹脂組成物を、ガラス2枚にニチアス株式会社製ナフロンSPパッキン（4mm径）をスペーサーとして挟み、この中に熱硬化性樹脂組成物を流し込み、80℃にて1時間、その後150℃にて4時間の順に加熱

することにより硬化させ、ガラスをはがして30mm×35mm×4mm厚の表面が平滑な硬化物a～dおよび比較硬化物a～bを得た。2分割し30mm×20mm×4mmを透過率測定用サンプルとした。30mm×10mm×4mmを屈折率測定用サンプルとした。

[0081] 得られた硬化物a～cおよび比較硬化物aについて、以下の方法によりその物性を評価した。その結果を表2に示す

[0082] <透過率測定>

硬化物の中心部の1か所において、日本分光株式会社製紫外可視分光光度計 V-650を用いて波長450nmにおける光の透過率を測定した。

[0083] <屈折率>

JIS K7142(2014年)に従って試験片(30mm×10mm×4mm)を作製した。この試験片を用いて、アッペ屈折計(株式会社アタゴ製NAR-2T)によりナトリウムランプのD線(586nm)を用いて試験片の1か所の屈折率を測定した。中間液は1-ブロモナフタレン(和光純薬工業株式会社製)を用いた。

[0084] <耐熱性の試験>

耐熱試験は、従来(例えば先行文献1では、200℃で168時間の加熱)よりも厳しい以下の方法にて実施、評価した。

前述した厚さ4mmの硬化物を250℃のオーブン(クリーンオーブン: ヤマト科学株式会社製DE410)に入れ、1000時間加熱処理した。

[0085] ・耐熱透明性

試験後の硬化物の光線透過率を紫外可視分光光度計で測定し、波長450nmの透過率から、この波長における保持率(%) $(250℃にて1000時間熱処理後の透過率/初期透過率 \times 100)$ を計算した後、耐熱透明性(各硬化物の保持率/比較硬化物aの保持率)を計算して評価した。ここで、「初期透過率」は熱処理前の透過率である。

[0086] ・耐熱寸法安定性

試験後の硬化物の中心の板厚をデジタル厚みゲージで測定し、寸法保持率

(%) (250℃にて1000時間熱処理後の厚み／初期の厚み×100)を計算した後、耐熱寸法安定性(各硬化物の寸法保持率／比較硬化物aの寸法保持率)を計算して評価した。ここで、「初期の厚み」は熱処理前の厚みである。

[0087] ・耐熱重量安定性

試験後の硬化物の重量をデジタル天秤で測定し、重量保持率(%) (250℃にて1000時間熱処理後の重量／初期の重量×100)を計算した後、耐熱重量安定性(各硬化物の重量保持率／比較硬化物aの重量保持率)を計算して評価した。ここで、「初期の重量」は熱処理前の重量である。

[0088] [表1]

表1 硬化物の配合比率

|                     | 組成物 |    |    | 比較組成物 |
|---------------------|-----|----|----|-------|
|                     | a   | b  | c  | a     |
| オルガノポリシロキサン         | 74  | 54 | 71 | 91    |
| ジビニルポリシロキサン1        |     |    |    | 9     |
| 化合物1 (DD(Ph)-Si6V)  | 26  |    |    |       |
| 化合物2 (DD(Ph)-Si23V) |     | 46 |    |       |
| 化合物3 (DD(Me)-Si8V)  |     |    | 29 |       |

[0089] [表2]

表2 硬化物の物性

|        | 耐熱透明性 | 耐熱寸法安定性 | 耐熱重量安定性 | 屈折率  |
|--------|-------|---------|---------|------|
| 硬化物a   | 167   | 105     | 101     | 1.52 |
| 硬化物b   | 167   | 105     | 93      | 1.51 |
| 硬化物c   | 104   | 105     | 98      | 1.51 |
| 比較硬化物a | 100   | 100     | 100     | 1.51 |

[0090] 表2に示すように、本発明による化合物1～3を添加した硬化物a～cは耐熱寸法安定性に優れていることが分かった。また、本発明による化合物1および2を添加した硬化物aおよびbは耐熱透明性に優れており、本発明による化合物1を添加した硬化物aは耐熱重量安定性に優れていることが分かった。

[0091] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離

れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

[0092] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお、本出願は、2018年2月20日付けで出願された日本特許出願（特願2018-27674）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

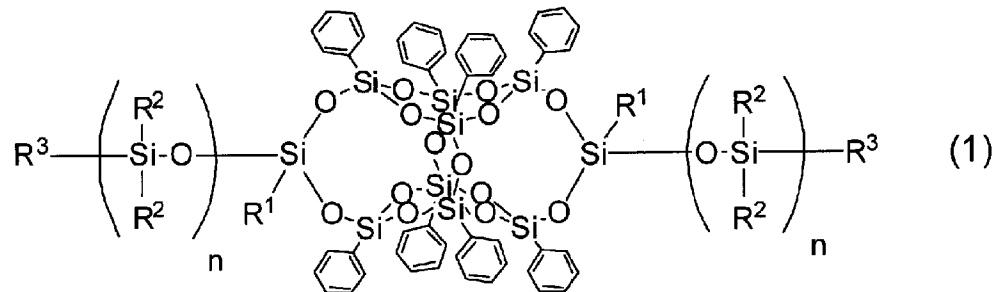
### 産業上の利用可能性

[0093] 本発明の有機ケイ素化合物およびそれを含む熱硬化性樹脂組成物は、LEDなどの光半導体用封止材、絶縁膜、シール剤、接着剤、光学レンズなどに利用できる。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される液状有機ケイ素化合物。

[化1]



一般式（１）中、 $\text{R}^1$ は炭素数１～８の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

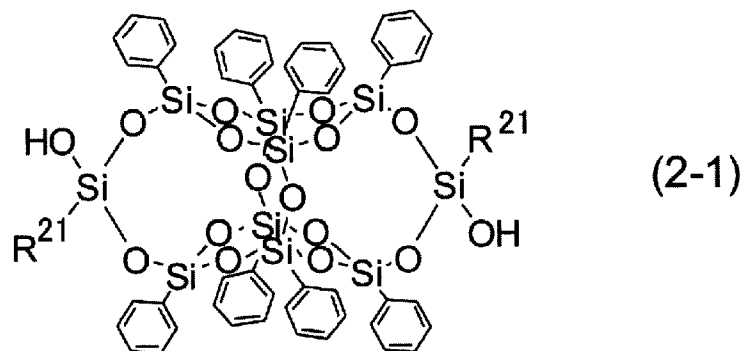
一般式（１）中、 $\text{R}^2$ は炭素数１～８の炭化水素基、脂環基又は芳香族炭化水素基からそれぞれ独立して選択される基である。

$n$ はそれぞれ独立して１～５０の整数である。

一般式（１）中、 $\text{R}^3$ はそれぞれ独立して炭素数２～５の１つの二重結合を有する不飽和炭化水素基である。

[請求項2] 下記一般式（２－１）で表される化合物と下記一般式（２－２）で表される化合物とを平衡化反応させる工程を含む、請求項１に記載の液状有機ケイ素化合物の製造方法。

[化2]



[化3]

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{22})-\text{O}-\left(\text{Si}(\text{R}^{22})_2\right)_n-\text{Si}(\text{R}^{22})_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad (2-2)$$

[請求項9]           請求項3～6のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含む、  
半導体用樹脂封止材。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/005719

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G77/20(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i,  
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)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)

Int.Cl. C08G77/00-77/62, C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16, H01L23/28-  
23/31, H01L33/52-33/56

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 2010-116464 A (CHISSO CORPORATION) 27 May 2010,<br>claims, paragraph [0063], column "examples"<br>(Family: none)     | 1-3, 5-9<br>4         |
| X<br>Y    | JP 2017-14320 A (KUMAMOTO UNIVERSITY) 19 January<br>2017, claims, paragraph [0026], column "examples"<br>(Family: none) | 1-3, 5-9<br>4         |
| Y         | JP 2015-172146 A (JNC CORPORATION) 01 October<br>2015, claims, column "examples" (Family: none)                         | 4                     |

☒ 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 May 2019 (08.05.2019)

Date of mailing of the international search report  
21 May 2019 (21.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer  
  
Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/005719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                     | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | WO 2011/145638 A1 (JNC CORPORATION) 24 November 2011, claims, column "examples" & US 2013/0096249 A1, claims, examples & EP 2573129 A1 | 4                     |
| Y         | WO 2017/110468 A1 (JNC CORPORATION) 29 June 2017, claims, column "examples" & KR 10-2018-0096570 A & TW 201731963 A                    | 4                     |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/20(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09D183/07(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G77/00-77/62, C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16, H01L23/28-23/31, H01L33/52-33/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 9 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 9 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 9 年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                         | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | JP 2010-116464 A (チッソ株式会社) 2010.05.27, 特許請求の範囲, [0063], 実施例欄 (ファミリーなし)    | 1-3, 5-9<br>4  |
| X<br>Y          | JP 2017-14320 A (国立大学法人 熊本大学) 2017.01.19, 特許請求の範囲, [0026], 実施例欄 (ファミリーなし) | 1-3, 5-9<br>4  |
| Y               | JP 2015-172146 A (J N C株式会社) 2015.10.01, 特許請求の範囲, 実施例欄 (ファミリーなし)          | 4              |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 5 . 2 0 1 9

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 5 . 2 0 1 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                 |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                               | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | WO 2011/145638 A1 ( J N C株式会社) 2011. 11. 24, 請求の範囲, 実施例欄 & US 2013/0096249 A1, claims, examples & EP 2573129 A1 | 4              |
| Y                     | WO 2017/110468 A1 ( J N C株式会社) 2017. 06. 29, 請求の範囲, 実施例欄 & KR 10-2018-0096570 A & TW 201731963 A                | 4              |