

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6440208号
(P6440208)

(45) 発行日 平成30年12月19日 (2018. 12. 19)

(24) 登録日 平成30年11月30日 (2018. 11. 30)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8L	83/07	(2006.01)	CO8L 83/07
CO8L	83/05	(2006.01)	CO8L 83/05
CO8K	5/06	(2006.01)	CO8K 5/06
CO8K	5/10	(2006.01)	CO8K 5/10
HO1L	23/29	(2006.01)	HO1L 23/30
			F
			請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-542644 (P2015-542644)	(73) 特許権者	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成26年10月8日 (2014. 10. 8)	(72) 発明者	官本 侑典 東京都府中市緑町一丁目22-7
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/077481	(72) 発明者	林 昭人 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
(87) 国際公開番号	W02015/056725	(72) 発明者	小林 昭彦 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
(87) 国際公開日	平成27年4月23日 (2015. 4. 23)		
審査請求日	平成29年10月2日 (2017. 10. 2)	審査官	松浦 裕介
(31) 優先権主張番号	特願2013-216853 (P2013-216853)		
(32) 優先日	平成25年10月17日 (2013. 10. 17)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコン組成物および光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、

(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するオルガノハイドロジェンポリシロキサン { (A) 成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルとなる量 }、

(C) 有機概念図における有機性値が175以上であり、式：-COOH、-C(O)OC(O)-、-CH₂CH₂CH₂OH、-OCH₂CH(OH)-、-OCH(CH₂OH)-、-CHO(CH₂O)₂、および-C(O)O-からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する有機化合物 (本組成物に対して、0.001~10質量%となる量)、および

(D) ヒドロシリル化反応用白金系触媒 (本組成物に対して、本成分中の白金原子が質量単位で0.01~500ppmとなる量)

から少なくともなり、前記(C)成分が、ポリグリセリン (但し、モノアリルジグリセリン、モノアリルテトラグリセリン、トリグリセリン、およびテトラグリセリンからなる群より選ばれる少なくとも1種)、エステル (但し、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ステアリル、オレイン酸エチル、オレイン酸デシル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジオクチル、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、テト

ラ 2 - エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、ジステアリン酸エチレングリコール、パルミチン酸 2 - エチルヘキシル、ステアリン酸 2 - エチルヘキシル、イソトリデシルイソノナノエート、イソデシルイソノナノエート、エチルヘキシルパルミテート、PEG - 4 ジヘプタノエート、イソステアリンネオペンタノエート、トリデシルネオペンタノエート、セチルオクタノエート、セチルパルミテート、セチルリシノレエート、セチルステアレート、セチルミリステート、デシルイソステアレート、イソデシルオレエート、イソデシルネオペンタノエート、イソヘキシルネオペンタノエート、オクチルパルミテート、ジオクチルマレート、トリデシルオクタノエート、ミリスチルミリステート、およびオクチルデカノエートからなる群より選択される少なくとも 1 種)、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノエステル、ポリプロピレングリコールモノエステル、ポリブチレングリコールモノエステル、ポリオキシエチレンジエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエステル、ポリオキシテトラメチレンジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、モノ脂肪酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、またはこれらの 2 種以上の混合物である硬化性シリコーン組成物。

10

【請求項 2】

(C) 成分が、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキラウリン酸ソルビタン、セスキパルミチン酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリラウリン酸ソルビタン、トリパルミチン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、およびトリオレイン酸ソルビタンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のソルビタン脂肪酸エステルである、請求項 1 に記載の硬化性シリコーン組成物。

20

【請求項 3】

(C) 成分が、ポリオキシエチレンカプリル酸グリセリル、ポリオキシエチレン(カプリル/カプリン酸)グリセリル、ポリオキシエチレンラウリン酸グリセリル、ポリオキシエチレンステアリン酸グリセリル、ポリオキシエチレンオレイン酸グリセリル、ポリオキシエチレン牛脂脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレンイソステアリン酸グリセリル、およびポリオキシエチレントリイソステアリン酸グリセリルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種のポリオキシエチレン脂肪酸グリセリルである、請求項 1 に記載の硬化性シリコーン組成物。

30

【請求項 4】

光半導体装置の封止剤または被覆剤である、請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 5】

銀電極や銀メッキされた基板を有する光半導体装置であって、前記電極あるいは基板が請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性シリコーン組成物の硬化物により封止または被覆されている光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性シリコーン組成物、および該組成物を用いた光半導体装置に関する。

40

【背景技術】

【0002】

光半導体装置における光半導体素子を封止、被覆、または接着するため、ヒドロシリル化反応で硬化する硬化性シリコーン組成物が用いられている。このような硬化性シリコーン組成物には、空気中の硫化水素等の硫黄含有ガスによる光半導体装置中の銀電極や銀メッキされた基板の変色を抑制することが求められている。

例えば、特開 2012 - 111850 号公報には、ケイ素原子結合アルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる

50

硬化性シリコーン組成物 100 質量部に対して、亜鉛化合物を 0.01 ~ 5 質量部とポリアルキレンオキシド鎖を有する化合物を 0.01 ~ 5 質量部を含有する、光半導体素子の封止剤が提案されている。

しかし、このような硬化性シリコーン組成物では、貯蔵中に亜鉛化合物とオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が反応して、その硬化性が経時的に低下するという課題があることがわかった。また、このような硬化性シリコーン組成物といえども、空気中の硫黄含有ガスによる光半導体装置中の銀電極や銀メッキされた基板の変色を十分に抑制できないという課題があることもわかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2012-111850号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、空気中の硫黄含有ガスによる光半導体装置中の銀電極や銀メッキされた基板の変色を抑制できる硬化物を形成する硬化性シリコーン組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、耐硫黄試験後の信頼性が優れる光半導体装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、

(A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、

(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するオルガノヒドロジェンポリシロキサン{(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルとなる量}、

(C) 有機概念図における有機性値が175以上であり、式： $-COOH$ 、 $-C(O)OC(O)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2OH$ 、 $-OCH_2CH(OH)-$ 、 $-OCH(CH_2OH)-$ 、 $-CHO(CH_2O-)_2$ 、および $-C(O)O-$ からなる群より選ばれ、少なくとも1種の基を有する有機化合物(本組成物に対して、0.001~10質量%となる量)、および

(D) ヒドロシリル化反応用白金系触媒(本組成物に対して、本成分中の白金原子が質量単位で0.01~500ppmとなる量)

から少なくともなることを特徴とする。

上記(C)成分は、脂肪酸、酸無水物、高級アルコール、ポリグリセリン、トリグリセリド、エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノエステル、ポリプロピレングリコールモノエステル、ポリブチレングリコールモノエステル、ポリオキシエチレンジエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエステル、ポリオキシテトラメレンジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、モノ脂肪酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、またはこれらの2種以上の混合物であることが好ましい。

本発明の硬化性シリコーン組成物は、光半導体装置の封止剤または被覆剤であることが好ましい。

本発明の光半導体装置は、銀電極や銀メッキされた基板を有するものであって、前記電極あるいは基板が上記の硬化性シリコーン組成物の硬化物により封止または被覆されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0006】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、空気中の硫黄含有ガスによる光半導体装置中の銀

10

20

30

40

50

電極や銀メッキされた基板の変色を抑制する硬化物を形成するという特徴がある。また、本発明の光半導体装置は、空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や銀メッキされた基板の変色が抑制されているという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【0007】

図1は、本発明の光半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

[硬化性シリコン組成物]

はじめに、本発明の硬化性シリコン組成物を詳細に説明する。

(A)成分は本組成物の主剤である、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。このアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数が2~12個のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数が1~12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数が6~20個のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数が7~20個のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基が例示される。なお、(A)成分中のケイ素原子には、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の水酸基やメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基を有していてもよい。

(A)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、および三次元網状構造が例示される。(A)成分は、これらの分子構造を有する1種のオルガノポリシロキサン、あるいはこれらの分子構造を有する2種以上のオルガノポリシロキサン混合物であってもよい。

このような(A)成分は、ケイ素原子結合全有機基に対するアルケニル基の含有率が0.01~50モル%、0.05~40モル%、あるいは0.09~32モル%であることが好ましい。これは、アルケニル基の含有率が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化性が良好であるからであり、一方、アルケニル基の含有率が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的特性が良好であるからである。なお、アルケニル基の含有量は、例えば、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、核磁気共鳴(NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)等の分析によって求めることができる。

(A)成分は25℃で液状または固体状である。(A)成分が25℃で液状である場合、その25℃の粘度は1~1,000,000mPa・sの範囲内あるいは10~1,000,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。なお、この粘度は、例えば、JIS K7117-1に準拠したB型粘度計を用いた測定により求めることができる。

このような(A)成分としては、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチ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、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、(CH₃)₃SiO_{1/2}単位と(CH₃)₂(CH₂=CH)SiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位とからなる共重合体、(CH₃)₂(CH₂=CH)SiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位とからなる共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

(B)成分は本組成物の架橋剤である、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水

10

20

30

40

50

素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。(B)成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数が1~12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数が6~20個のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数が7~20個のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基が例示される。なお、(B)成分中のケイ素原子には、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の水酸基やメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基を有していてもよい。

10

(B)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、および三次元網状構造が例示され、好ましくは、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、または三次元網状構造である。

(B)成分は25℃で固体状または液状である。(B)成分が25℃で液状である場合は、その25℃の粘度は10,000 mPa・s以下、0.1~5,000 mPa・sの範囲内、あるいは0.5~1,000 mPa・sの範囲内であることが好ましい。なお、この粘度は、例えば、JIS K 7117-1に準拠したB型粘度計を用いた測定により求めることができる。

このような(B)成分としては、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)フェニルシラン、1-グリシドキシプロピル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,5-グリシドキシプロピル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-グリシドキシプロピル-5-トリメトキシシリルエチル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位とからなる共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位と(C₆H₅)SiO_{3/2}単位とからなる共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

20

30

(B)成分の含有量は、(A)成分中のケイ素原子結合アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルとなる量であり、好ましくは、0.5~5モルとなる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的特性が良好であり、一方、上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化性が良好であるからである。なお、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の含有量は、例えば、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、核磁気共鳴(NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)等の分析によって求めることができる。

40

(C)成分は、空気中の硫黄含有ガスによる光半導体装置中の銀電極や銀メッキされた基板の変色を抑制するための成分であり、有機概念図における有機性値が175以上であり、-COOH、-C(O)OC(O)-、-CH₂CH₂CH₂OH、-OCH₂CH(OH)-、-OCH(CH₂OH)-、-CHO(CH₂O)-₂、および-C(O)O-からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する有機化合物である。

ここで「有機概念図」とは、有機化合物の共有結合性を有機性値(OV)で評価すると共にイオン結合性を無機性値(IV)で評価し、横軸を有機軸及び縦軸を無機軸とした直交座標平面上に、その有機化合物の位置づけを点(OV, IV)で表した図である。また

50

、「有機性値(OV)」とは、その有機化合物の総炭素数に20を掛けた値と、置換基に割り当てられた有機性値(例えば、フッ素基:5、塩素基:40、臭素基:60、シアノ基:20、ニトロ基:70、エチレノキシド基:-10)を合算した値である。

このような(C)成分としては、脂肪酸、酸無水物、高級アルコール、ポリグリセリン、トリグリセリド、エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノエステル、ポリプロピレングリコールモノエステル、ポリブチレングリコールモノエステル、ポリオキシエチレンジエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルエステル、ポリオキシテトラメチレンジエステル、ポリオキシエチレン脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、モノ脂肪酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、またはこれらの2種以上の混合物であることが好ましい。

10

脂肪酸としては、ステアリン酸、オレイン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ベヘニン酸、リノール酸、ヒドロキシステアリン酸、ヤシ油脂肪酸が例示される。

酸無水物としては、ヘキサン酸無水物、ノナン酸無水物、ラウリン酸無水物、パルミチン酸無水物、ステアリン酸無水物、オレイン酸無水物、リノール酸無水物が例示される。

高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セタノール、ステアリルアルコール、セテアリルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコールが例示される。

ポリグリセリンとしては、モノアリルジグリセリン、モノアリルテトラグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリンが例示される。

20

トリグリセリドとしては、中鎖脂肪酸トリグリセリド、トリ-2-エチルヘキサン酸グリセリル、トリ(カプリル・カプリン酸)グリセリルが例示される。

エステルとしては、ミリスチン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ステアリル、オレイン酸エチル、オレイン酸デシル、セバシン酸ジエチル、セバシン酸ジオクチル、ジ2-エチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール、テトラ2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット、ジステアリン酸エチレングリコール、パルミチン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、イソトリデシルイソノナノエート、イソデシルイソノナノエート、エチルヘキシルパルミテート、ヘキシルデシルエチルジェキサノエート、PEG-4ジヘプタノエート、イソステアリルネオペンタノエート、トリデシルネオペンタノエート、セチルオクタノエート、セチルパルミテート、セチルリシノレエート、セチルステアレート、セチルミリステート、ココ-ジカプリレート/カプレート、デシルイソステアレート、イソデシルオレエート、イソデシルネオペンタノエート、イソヘキシルネオペンタノエート、オクチルパルミテート、ジオクチルマレート、トリデシルオクタノエート、ミリスチルミリステート、オクチルドデカノエートが例示される。

30

ソルビタン脂肪酸エステルとしては、モノラウリン酸ソルビタン、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、セスキラウリン酸ソルビタン、セスキパルミチン酸ソルビタン、セスキステアリン酸ソルビタン、セスキオレイン酸ソルビタン、トリラウリン酸ソルビタン、トリパルミチン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタンが例示される。

40

グリセリン脂肪酸エステルとしては、親油型モノステアリン酸グリセリン、親油型モノオレイン酸グリセリン、モノラウリン酸ポリグリセリルが例示される。

ポリオキシエチレンモノエステルとしては、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、ミリスチン酸ポリエチレングリコール、モノイソステアリン酸ポリエチレングリコールが例示される。

ポリプロピレングリコールモノエステルとしては、ラウリン酸プロピレングリコール、モノオレイン酸ポリプロピレングリコール、モノオレイン酸ポリプロピレングリコール、ヒマシ油脂肪酸ポリプロピレングリコールが例示される。

50

ポリブチレングリコールモノエステルとしては、ラウリン酸ブチレングリコール、ステアリン酸ブチレングリコールが例示される。

ポリオキシエチレンジエステルとしては、ジラウリン酸ポリエチレングリコール、ジパルミチン酸ポリエチレングリコール、ジオレイン酸ポリエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、ジイソステアリン酸ポリエチレングリコールが例示される。

ポリオキシエチレンアルキルエーテルエステルとしては、ミリスチン酸ポリオキシエチレンミリスチルエーテル、ステアリン酸ポリオキシエチレンセチルエーテル、ステアリン酸ポリオキシエチレンステアリルエーテルが例示される。

ポリオキシテトラメチレンジエステルとしては、ミリスチン酸ポリオキシテトラメチレンミリスチルエーテル、ステアリン酸ポリオキシテトラメチレンセチルエーテル、ステアリン酸ポリオキシテトラメチレンステアリルエーテルが例示される。

ポリオキシエチレン脂肪酸グリセリルとしては、ポリオキシエチレンカプリル酸グリセリル、ポリオキシエチレン(カプリル/カプリン酸)グリセリル、ポリオキシエチレンラウリン酸グリセリル、ポリオキシエチレンステアリン酸グリセリル、ポリオキシエチレンオレイン酸グリセリル、ポリオキシエチレン牛脂脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレンヤシ油脂肪酸グリセリル、ポリオキシエチレンイソステアリン酸グリセリル、ポリオキシエチレントリオステアリン酸グリセリルが例示される。

ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルとしては、モノラウリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノパルミチン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、モノステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、イソステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタン、トリオレイン酸ポリオキシエチレンソルビタン、トリステアリン酸ポリオキシエチレンソルビタンが例示される。

モノ脂肪酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油としては、コハク酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ラウリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、モノイソステアリン酸ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油が例示される。

(C)成分の含有量は、本組成物に対して0.001~10質量%の範囲内となる量であり、好ましくは、0.01~7質量%の範囲内あるいは0.1~5質量%の範囲内となる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、銀電極や銀メッキされた基板の変色を十分に抑制できるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の保存安定性が良好であるからである。

(D)成分は本組成物の硬化を促進するためのヒドロシリル化反応用白金系触媒である。(D)成分としては、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とジオレフィンの錯体、白金-オレフィン錯体、白金ビス(アセトアセテート)、白金ビス(アセチルアセトネート)等の白金-カルボニル錯体、塩化白金酸-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等の塩化白金酸-アルケニルシロキサン錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等の白金-アルケニルシロキサン錯体、塩化白金酸とアセチレンアルコール類との錯体、およびこれらの2種以上の混合物が例示され、特に、促進効果が優れることから、白金-アルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。

白金-アルケニルシロキサン錯体に用いられるアルケニルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー、およびこれらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンオリゴマー等が例示され、特に、生成する白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。

また、白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させるため、これらの白金-ア

10

20

30

40

50

ルケニルシロキサン錯体を、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジアリル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジビニル - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニルジシロキサン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロキサン、および1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンオリゴマーやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーに溶解していることが好ましく、特に、アルケニルシロキサンオリゴマーに溶解していることが好ましい。

(D)成分の含有量は、本組成物に対して、(D)成分中の白金原子が質量単位で0.01 ~ 500 ppmの範囲内となる量であり、好ましくは、0.01 ~ 100 ppmの範囲内となる量あるいは0.1 ~ 50 ppmの範囲内となる量である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化性が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の着色が抑えられるからである。

本組成物には、常温での可使用時間を延長し、保存安定性を向上させるため(E)ヒドロシリル化反応抑制剤を含有してもよい。(E)成分としては、1 - エチニルシクロヘキサン - 1 - オール、2 - メチル - 3 - ブチン - 2 - オール、3, 5 - ジメチル - 1 - ヘキシン - 3 - オール、および2 - フェニル - 3 - ブチン - 2 - オール等のアルキンアルコール；3 - メチル - 3 - ペンテン - 1 - イン、および3, 5 - ジメチル - 3 - ヘキセン - 1 - イン等のエンイン化合物；1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、および1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のメチルアルケニルシロキサンオリゴマー；ジメチルビス(3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オキシ)シラン、およびメチルビニルビス(3 - メチル - 1 - ブチン - 3 - オキシ)シラン等のアルキンオキシシラン；およびトリアリルイソシアヌレート系化合物が例示される。

(E)成分の含有量は限定されないが、本組成物100質量部に対して0.0001 ~ 5質量部の範囲内あるいは0.01 ~ 3質量部の範囲内であることが好ましい。

また、本組成物には、空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や銀メッキされた基板の変色をさらに抑制することができることから、(F)トリアゾール系化合物を含有してもよい。(F)成分としては、1H - 1, 2, 3 - トリアゾール、2H - 1, 2, 3 - トリアゾール、1H - 1, 2, 4 - トリアゾール、4H - 1, 2, 4 - トリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 5' - メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1H - ベンゾトリアゾール - 5 - カルボン酸メチル、3 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、4 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、5 - アミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、3 - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール、クロロベンゾトリアゾール、ニトロベンゾトリアゾール、アミノベンゾトリアゾール、シクロヘキサノ[1, 2 - d]トリアゾール、4, 5, 6, 7 - テトラヒドロキシトリルトリアゾール、1 - ヒドロキシベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、1 - N, N - ビス(2 - エチルヘキシル) - [(1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イル)メチル]アミン、1 - [N, N - ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル]トリルトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - エチルヘキシル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - アミノメチル]トリルトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(2 - ヒドロキシプロピル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(1 - ブチル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1 - [N, N - ビス(1 - オクチル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1 - (2', 3' - ジ - ヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1 - (2', 3' - ジ - カルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - ジ - tert - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (2' - ヒドロキシ - 3', 5' - アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2 - (

10

20

30

40

50

2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-6-カルボン酸、1-オレオイルベンゾトリアゾール、1,2,4-トリアゾール-3-オール、5-アミノ-3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-1,2,4-トリアゾール-3-カルボン酸、1,2,4-トリアゾール-3-カルボキシアミド、4-アミノウラゾール、および1,2,4-トリアゾール-5-オンが例示される。

(F)成分の含有量は特に限定されないが、上記(A)成分~(D)成分の合計100質量部に対して0.000001~3質量部の範囲内となる量あるいは0.000001~1質量部の範囲内となる量である。

また、本組成物には、硬化中に接触している基材への接着性を更に向上させるために、接着促進剤を含有してもよい。この接着促進剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に1個以上有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、およびメトキシエトキシ基等が例示され、特に、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。また、この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、およびハロゲン化アルキル基等の前記と同様のハロゲン置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、および4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、および3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；4-オキシラニルブチル基、および8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；イソシアネート基；イソシアヌレート基；並びに水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物は本組成物中のアルケニル基および/またはケイ素原子結合水素原子と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合脂肪族不飽和炭化水素基またはケイ素原子結合水素原子を有することが好ましい。

接着促進剤の含有量は限定されないが、本組成物100質量部に対して0.01~10質量部の範囲内あるいは0.1~3質量部の範囲内であることが好ましい。

また、本組成物には、その他任意の成分として、蛍光体を含有してもよい。この蛍光体としては、発光ダイオード(LED)に広く利用されている、酸化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、青色発光蛍光体、およびこれらの少なくとも2種の混合物が例示される。酸化物系蛍光体としては、セリウムイオンを包含するイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG系緑色~黄色発光蛍光体、セリウムイオンを包含するテルビウム、アルミニウム、ガーネット系のTAG系黄色発光蛍光体、および、セリウムやユーロピウムイオンを包含するシリケート系緑色~黄色発光蛍光体が例示される。酸窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するケイ素、アルミニウム、酸素、窒素系のサイアロン系赤色~緑色発光蛍光体が例示される。窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、窒素系のカズン系赤色発光蛍光体が例示される。硫化物系蛍光体としては、銅イオンやアルミニウムイオンを包含するZnS系緑色発光蛍光体が例示される。酸硫化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するY₂O₂S系赤色発光蛍光体が例示される。

この蛍光体の含有量は特に限定されないが、本組成物中、0.1~70質量%の範囲内あるいは1~20質量%の範囲内であることが好ましい。

また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他の任意の成分として、シリカ、ガラス、およびアルミナ等から選択される1種以上の無機質充填剤；シリコーンゴム粉末；シリコーン樹脂、およびポリメタクリレート樹脂等の樹脂粉末；耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤、界面活性剤、溶剤等から選択される1種以上の成分を含有してもよい。

本組成物は、室温放置や、加熱により硬化が進行するが、迅速に硬化させるためには加

10

20

30

40

50

熱することが好ましい。加熱温度は、50～200 の範囲内であることが好ましい。本組成物は、硬化して、JIS K 6253に規定されるタイプAデュロメータ硬さが15～99あるいは30～95である硬化物を形成することが好ましい。これは、硬化性シリコン組成物の硬化物の硬さが上記範囲の下限以上であると、強度を有し、保護性が十分となるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、硬化物が柔軟となり、耐久性が十分となるからである。

次に、本発明の光半導体装置を詳細に説明する。

本発明の光半導体装置は、銀電極や銀メッキされた基板を有するものであって、前記電極あるいは基板が上記の硬化性シリコン組成物の硬化物により封止または被覆されていることを特徴とする。光半導体装置中の光半導体素子としては、発光ダイオード(LED)素子、半導体レーザ素子、フォトダイオード素子、フォトトランジスタ素子、固体撮像素子、フォトコプラ用発光素子と受光素子が例示され、特に、発光ダイオード(LED)素子であることが好ましい。

10

本発明の半導体装置を図1により詳細に説明する。

本発明の光半導体装置の一例である表面実装型LEDの断面図を図1に示した。図1で示されるLEDは、光半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンドされ、この光半導体素子1とリードフレーム3とがボンディングワイヤ4によりワイヤボンディングされている。この光半導体素子1の周囲には、光反射材5が形成され、この光反射材5の内側の光半導体素子1は上記の硬化性シリコン組成物の硬化物6により封止されている。

図1で示される表面実装型LEDを製造する方法としては、光反射材5の内側のリードフレーム2上に光半導体素子1をダイボンドし、この光半導体素子1とリードフレーム3とを金製のボンディングワイヤ4によりワイヤボンドし、次いで、光半導体素子1を、上記の硬化性シリコン組成物で樹脂封止する方法が例示される。

20

【実施例】

【0009】

本発明の硬化性シリコン組成物および光半導体装置を実施例および比較例を用いて詳細に説明する。なお、化学式中、Meはメチル基を示し、Viはビニル基を表し、Phはフェニル基を示す。

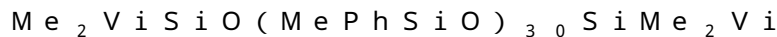
[実施例1～10、比較例1～10]

次の成分を以下の表1および表2に示す組成(質量部)で均一に混合して実施例1～10および比較例1～10の硬化性シリコン組成物を調製した。また、表1および表2中、SiH/Viは、硬化性シリコン組成物において、(A)成分中のビニル基の合計1モルに対する(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の合計モル数を示す。

30

(A)成分として、次の成分を用いた。なお、オルガノポリシロキサンは、公知の製法によって得ることができる。また、粘度は25における値であり、JIS K7117-1に準拠してB型粘度計を用いて測定した。

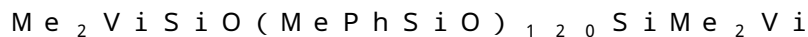
(a-1)成分：粘度1,000 mPa・sであり、平均式：



で表されるメチルフェニルポリシロキサン(ビニル基の含有量=1.27質量%;3.0モル%)

40

(a-2)成分：粘度15,000 mPa・sであり、平均式：



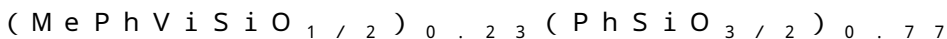
で表されるメチルフェニルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.33質量%;0.8モル%)

(a-3)成分：25において白色固体状で、トルエン可溶性の平均単位式：



で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサン(ビニル基の含有量=5.6質量%;16.7モル%)

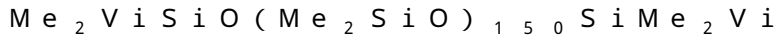
(a-4)成分：25において白色固体状で、トルエン可溶性の平均単位式：



50

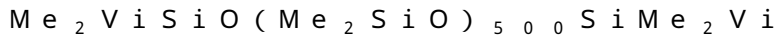
で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 4.6質量%; 15.8モル%)

(a-5)成分: 粘度300 mPa・sであり、平均式:



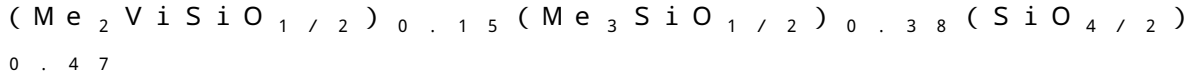
で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.48質量%; 0.7モル%)

(a-6)成分: 粘度10,000 mPa・sであり、平均式:



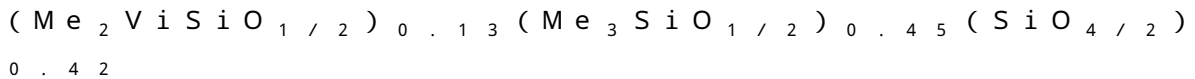
で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 0.15質量%; 0.2モル%)

(a-7)成分: 25において白色固体状で、トルエン可溶性である、平均単位式:



で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサン(ビニル基の含有量 = 5.5質量%; 9.4モル%)

(a-8)成分: 25において白色固体状で、トルエン可溶性である、平均単位式:



で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサンレジン(ビニル基の含有量 = 4.7質量%; 7.5モル%)

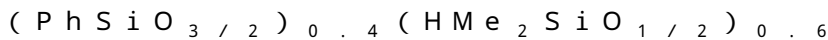
(B)成分として、次の成分を用いた。なお、オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、公知の製法によって得ることができる。なお、粘度は、25における値であり、JIS K 7117-1に準拠してB型粘度計を用いて測定した。また、ケイ素原子結合水素原子の含有量と一分子当たりのケイ素原子結合水素原子の個数は、FT-IR、NMR、GPC等の分析によって測定した。

(b-1)成分: 平均式:



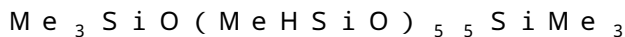
で表される、粘度5 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.6質量%)

(b-2)成分: 平均単位式:



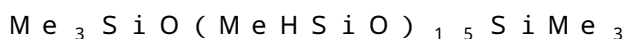
で表される、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度25 mPa・sの分岐鎖状オルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 0.65質量%)

(b-3)成分: 平均式:



で表される、粘度20 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルヒドロジェンシロキサン(ケイ素原子結合水素原子含有量 = 1.6質量%)

(b-4)成分: 平均式:



で表される、粘度5 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン-メチルヒドロジェンシロキサン共重合体(ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 1.42質量%)

(C)成分として、次の成分を用いた。

(c-1)成分: イソデシルイソノレート(有機性値 = 360)

(c-2)成分: セスキオレイン酸ソルピタン(有機性値 = 1320)

(c-3)成分: モノアシルジグリセリン(有機性値 = 180)

(c-4)成分: イソステアリン酸ポリオキシエチレングリセリル(有機性値 = 730)

(c-5)成分: モノアシルグリセリン(有機性値 = 120)

(c-6)成分: ポリオキシエチレンモノアシルエーテル(有機性値 = 170)

10

20

30

40

50

(D)成分として、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液(本成分中、質量単位における白金金属の含有量=約4000ppm)を用いた。

(E)成分として、1-エチニルシクロヘキサン-1-オールを用いた。

[評価と結果]

実施例1~10および比較例1~10で得られた硬化性シリコーン組成物について、硬化物の硬さの測定、および光半導体装置の耐硫化性の測定結果を表1、2に示した。

[硬化物の硬さ]

硬化性シリコーン組成物を150℃で1時間、5MPaの圧力でプレス成形することによりシート状の硬化物を作製した。このシート状の硬化物の硬さをJIS K 6253に規定されるタイプAデュロメータにより測定した。

10

[光半導体装置の作製]

また、硬化性シリコーン組成物を用いて、150℃で1時間加熱することにより、図1で示される光半導体装置を作製した。この光半導体装置の放射束の測定により耐硫化性を次のようにして測定した。

[耐硫化性]

光半導体装置について、積分球を用いた全放射束測定装置を使用して初期放射束測定を行った。次に、この光半導体装置を、硫化ナトリウム六水和物をオートクレーブ中に入れ、50℃に加熱し、48時間放置した。その後、積分球を用いた全放射束測定装置を使用して放射束測定を行った。

20

【表 2】

項目	区分	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
		硬化性シリコン組成物の組成(質量部)	30	35	28	35	35	30	35	28	35
(A)成分	(a-5)成分	—	—	30	—	—	30	—	30	—	—
	(a-6)成分	28	35	28	35	35	28	35	28	35	35
	(a-7)成分	35	—	35	—	—	35	—	35	—	—
	(a-8)成分	—	55	—	55	55	—	55	—	55	55
(B)成分	(b-3)成分	7	4	7	4	4	7	4	7	4	4
	(b-4)成分	—	5	—	5	5	—	5	—	5	5
	(c-1)成分	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(c-2)成分	—	5	—	—	3	—	—	—	—	15
(C)成分	(c-3)成分	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—
	(c-4)成分	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—
	(c-5)成分	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—
	(c-6)成分	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
(D)成分		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(E)成分		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SiH/Vi		1.7	1.9	1.7	1.9	1.9	1.7	1.9	1.7	1.9	1.9
硬化物の硬さ		70	90	70	90	90	70	90	70	90	90
耐硫化性	初期の光取り出し効率 (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	70
	48時間後の光取り出し効率 (%)	80	82	80	82	81	70	73	70	73	42

表1と表2に示す結果から、実施例1～10の硬化性シリコン組成物を用いて作製した光半導体装置は耐硫化性を有することが確認された。

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

【0010】

本発明の硬化性シリコン組成物は、空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や銀メッキされた基板の変色を抑制する硬化物を形成できるので、光半導体装置における光半導体素子の封止剤、被覆剤、接着剤、あるいは液晶端部の銀電極や銀メッキされた基板の保護剤として好適である。

【符号の説明】

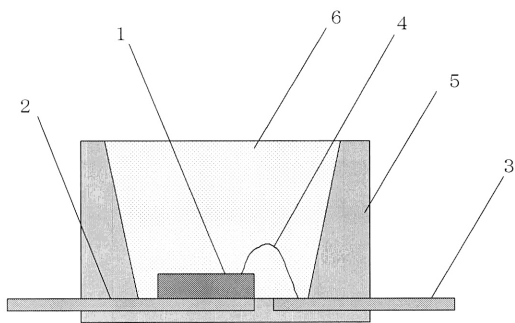
【0011】

- 1 光半導体素子
- 2 リードフレーム
- 3 リードフレーム
- 4 ボンディングワイヤ
- 5 反射材
- 6 硬化性シリコン組成物の硬化物

10

【図1】

図1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
<i>H 0 1 L 23/31</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 1 L	23/30	R
<i>H 0 1 L 33/56</i>	<i>(2010.01)</i>	H 0 1 L	33/56	

(56)参考文献 欧州特許出願公開第01988125(E P, A 1)
 特開2008-274270(J P, A)
 国際公開第2010/010841(W O, A 1)
 特開2010-084118(J P, A)
 特開2010-121117(J P, A)
 特開2007-002233(J P, A)
 特開平09-095612(J P, A)
 特開平05-271545(J P, A)
 特開2013-100464(J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC	C 0 8 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4
	C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
	H 0 1 L	2 3 / 0 0	-	2 3 / 5 6
	H 0 1 L	3 3 / 0 0	-	3 3 / 4 6

DB名 C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
 J S T P l u s (J D r e a m I I I)