

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第6157085号
(P6157085)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int.Cl.	F I
CO 8 L 83/05 (2006.01)	CO 8 L 83/05
CO 8 L 83/07 (2006.01)	CO 8 L 83/07
HO 1 L 23/29 (2006.01)	HO 1 L 23/30 F
HO 1 L 23/31 (2006.01)	HO 1 L 23/30 R
HO 1 L 33/56 (2010.01)	HO 1 L 33/56

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2012-235184 (P2012-235184)	(73) 特許権者	000110077
(22) 出願日	平成24年10月24日(2012.10.24)		東レ・ダウコーニング株式会社
(65) 公開番号	特開2014-84418 (P2014-84418A)		東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(43) 公開日	平成26年5月12日(2014.5.12)	(72) 発明者	小林 昭彦
審査請求日	平成27年10月7日(2015.10.7)		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
		(72) 発明者	岡 裕
			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
		(72) 発明者	須藤 通孝
			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
		(72) 発明者	飯村 智浩
			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

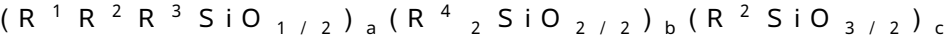
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

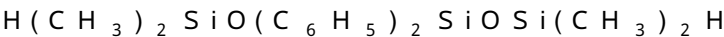
【請求項1】

(A) 平均単位式：



(式中、 R^1 は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基であり、 R^2 は同じかまたは異なる、炭素数 6 ～ 20 のアリール基もしくは炭素数 7 ～ 20 のアラルキル基であり、 R^3 は炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基であり、 R^4 は同じかまたは異なる、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、炭素数 2 ～ 12 のアルケニル基、もしくはフェニル基であり、 a 、 b 、および c は、それぞれ、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、かつ $a + b + c = 1$ を満たす数である。)

で表され、一分子中に少なくとも 2 個の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 個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合水素原子を有さない直鎖状オルガノポリシロキサン(本組成物に対して、0 ～ 70 質量%)、
(C) 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ポリシロキサンであって、式：



で表されるオルガノトリシロキサンを本成分中、少なくとも 80 質量% 有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中と(B)成分中のアルケニル基の合計 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 ～ 5 モルとなる量}、および

(D) 有効量のヒドロシリル化反応用触媒

から少なくともなる硬化性シリコン組成物。

【請求項 2】

(A) 成分中、 R^2 がフェニル基またはナフチル基である、請求項 1 記載の硬化性シリコン組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載の硬化性シリコン組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載の硬化性シリコン組成物の硬化物で光半導体素子が封止された光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性シリコン組成物、この組成物を硬化してなる硬化物、およびこの組成物を用いてなる光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

硬化性シリコン組成物は、発光ダイオード (LED) 等の光半導体装置における光半導体素子の封止材あるいは保護コーティング材に使用されている。しかし、硬化性シリコン組成物の硬化物はガス透過性が高いため、光の強度が強く、発熱が大きい高輝度 LED に用いた場合には、腐食性ガスによる、封止材の変色や、LED の基板にメッキされた銀の腐食による輝度の低下が問題となっている。

20

【0003】

このため、ガス透過性の低い硬化物を形成する硬化性シリコン組成物として、特許文献 1 には、メチルフェニルビニルシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および付加反応用触媒からなる硬化性シリコン組成物が提案されている。

【0004】

しかし、このような硬化性シリコン組成物は、粘度が高く、取扱作業性が乏しく、また、硬化反応が遅く、硬化反応を完結させるためには多大な時間とエネルギーが必要であるという課題がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2012 - 052045 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、取扱作業性が優れ、高い反応性を有し、ガス透過性の低い硬化物を形成する硬化性シリコ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、ガス透過性の低い硬化物を提供することにある、さらには信頼性に優れた光半導体装置を提供することにある。

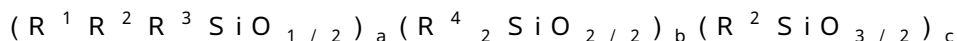
40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の硬化性シリコン組成物は、

(A) 平均単位式：



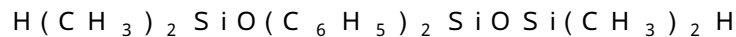
(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、 R^2 は同じかまたは異なる、炭素数 6 ~ 20 のアリール基もしくは炭素数 7 ~ 20 のアラールキル基であり、 R^3 は炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基であり、 R^4 は同じかまたは異なる、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基、もしくはフェニル基であり、 a 、 b 、および c は、それ

50

ぞれ、 $0.01 \leq a \leq 0.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.1 \leq c \leq 0.9$ 、かつ $a + b + c = 1$ を満たす数である。))

で表され、一分子中に少なくとも2個の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個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合水素原子を有さない直鎖状オルガノポリシロキサン(本組成物に対して、0~70質量%)、

(C) 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ポリシロキサンであって、式：



で表されるオルガノトリシロキサンを本成分中、少なくとも80質量%有するオルガノポリシロキサン{(A)成分中と(B)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~5モルとなる量}、および

(D) 有効量のヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなることを特徴とする。

【0008】

本発明の硬化物は、上記の硬化性シリコーン組成物を硬化してなることを特徴とする。

【0009】

本発明の光半導体装置は、上記の硬化性シリコーン組成物の硬化物により光半導体素子を封止してなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、取扱作業性が優れ、高い反応性を有し、ガス透過性の低い硬化物を形成するという特徴がある。また、本発明の硬化物は、ガス透過性が低いという特徴がある。さらに、本発明の光半導体装置は、信頼性が優れるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【0011】

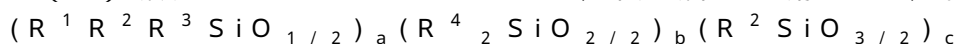
【図1】本発明の光半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

はじめに、本発明の硬化性シリコーン組成物について詳細に説明する。

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物の主剤であり、平均単位式：



で表され、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する。

【0013】

式中、 R^1 は炭素数1~12のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、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、ドデシル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、 R^2 は同じかまたは異なる、炭素数6~20のアリール基もしくは炭素数7~20のアラルキル基である。 R^2 のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、およびこれらのアリール基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；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、好ましくは、フェニル基、ナフチル基である。また、 R^2 のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基、アントラセニルエチル基、フェナントリルエチル基、ピレニルエチル基、およびこれらのアラルキル基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；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。また、 R^3 は炭素数2~12のアルケニル基であり、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、ドデセニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、 R^4 は同じかまたは異なる、炭素数1~12のアルキル基、炭

10

20

30

40

50

素数 2 ~ 12 のアルケニル基、もしくはフェニル基である。R⁴ のアルキル基としては、前記 R¹ と同様の基が例示される。R⁴ のアルケニル基としては、前記 R³ と同様の基が例示される。

【0014】

また、式中、a、b、および c は、それぞれ、0.01 ≤ a ≤ 0.5、0 ≤ b ≤ 0.7、0.1 ≤ c ≤ 0.9、かつ a + b + c = 1 を満たす数であり、好ましくは、0.05 ≤ a ≤ 0.5、0 ≤ b ≤ 0.5、0.4 ≤ c ≤ 0.85、かつ a + b + c = 1 を満たす数であり、更に好ましくは、0.05 ≤ a ≤ 0.4、0 ≤ b ≤ 0.4、0.45 ≤ c ≤ 0.8、かつ、a + b + c = 1 を満たす数である。これは、a が上記範囲の下限以上であると、硬化物のガス透過性が低下するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、硬化物が十分な強度を有するからである。また、b が上記範囲の上限以下であると、硬化物の硬度が良好となり、信頼性が向上するからである。また、c が上記範囲の下限以上であると、硬化物の屈折率が良好となるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、硬化物の機械的特性が向上するからである。

【0015】

なお、(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、上記の平均単位式で表されるが、本発明の目的を損なわない範囲で、式：R¹₃SiO_{1/2} で表されるシロキサン単位、式：R¹R²₂SiO_{1/2} で表されるシロキサン単位、式：R¹₂R²SiO_{1/2} で表されるシロキサン単位、式：R¹R³₂SiO_{1/2} で表されるシロキサン単位、式：R¹SiO_{3/2} で表されるシロキサン単位、または式：SiO_{4/2} で表されるシロキサン単位を有してもよい。なお、式中、R¹ は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、R² は炭素数 6 ~ 20 のアリール基もしくは炭素数 7 ~ 20 のアラールキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、R³ は炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基であり、前記と同様の基が例示される。また、このオルガノポリシロキサンには、本発明の目的を損なわない範囲で、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のケイ素原子結合アルコキシ基、あるいはケイ素原子結合水酸基を有していてもよい。

【0016】

このようなオルガノポリシロキサンを調製する方法としては、例えば、一般式 (I) :

$$R^2SiX_3$$

 で表されるシラン化合物、および一般式 (II - 1) :

$$R^1R^2R^3SiOSiR^1R^2R^3$$

 で表されるジシロキサンおよび / または一般式 (II - 2) :

$$R^1R^2R^3SiX$$

 で表されるシラン化合物を、酸もしくはアルカリの存在下、加水分解・縮合反応させる方法が挙げられる。

【0017】

一般式 (I) :

$$R^2SiX_3$$

 で表されるシラン化合物は、オルガノポリシロキサンに、式：R²SiO_{3/2} で表されるシロキサン単位を導入するための原料である。式中、R² は炭素数 6 ~ 20 のアリール基または炭素数 7 ~ 20 のアラールキル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、フェニル基またはナフチル基である。また、式中、X はアルコキシ基、アシロキシ基、ハロゲン原子、または水酸基である。X のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示される。また、X のアシロキシ基としては、アセトキシ基が例示される。また、X のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子が例示される。

【0018】

このようなシラン化合物としては、フェニルトリメトキシシラン、ナフチルトリメトキシシラン、アントラセニルトリメトキシシラン、フェナントリルトリメトキシシラン、ピレニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン、アントラセニルトリエトキシシラン、フェナントリルトリエトキシシラン、ピレニルト

10

20

30

40

50

リエトキシシラン等のアルコキシシラン；フェニルトリアセトキシシラン、ナフチルトリアセトキシシラン、アントラセニルトリアセトキシシラン、フェナントリルトリアセトキシシラン、ピレニルトリアセトキシシラン等のアシロキシシラン；フェニルトリクロロシラン、ナフチルトリクロロシラン、アントラセニルトリクロロシラン、フェナントリルトリクロロシラン、ピレニルトリクロロシラン等のハロシラン；フェニルトリヒドロキシシラン、ナフチルトリヒドロキシシラン、アントラセニルトリヒドロキシシラン、フェナントリルトリヒドロキシシラン、ピレニルトリヒドロキシシラン等のヒドロキシシランが例示される。

【0019】

一般式 (II - 1) :



で表されるジシロキサンは、オルガノポリシロキサンに、式： $R^1 R^2 R^3 Si O_{1/2}$ で表されるシロキサン単位を導入するための原料である。式中、 R^1 は炭素数1～12のアルキル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、式中、 R^2 は炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、フェニル基またはナフチル基である。また、式中、 R^3 は炭素数2～12のアルケニル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、ビニル基である。

【0020】

このようなジシロキサンとしては、1,3 - ジビニル - 1,3 - ジフェニル - 1,3 - ジメチルジシロキサンが挙げられる。

【0021】

一般式 (II - 2) :



で表されるシラン化合物も、オルガノポリシロキサンに、式： $R^1 R^2 R^3 Si O_{1/2}$ で表されるシロキサン単位を導入するための原料である。式中、 R^1 は炭素数1～12のアルキル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、式中、 R^2 は炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、フェニル基またはナフチル基である。また、式中、 R^3 は炭素数2～12のアルケニル基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、式中、Xはアルコキシ基、アシロキシ基、ハロゲン原子、または水酸基であり、前記と同様の基が例示される。

【0022】

このようなシラン化合物としては、メチルフェニルビニルメトキシシラン、メチルフェニルビニルエトキシシラン等のアルコキシシラン；メチルフェニルビニルアセトキシシラン等のアセトキシシラン；メチルフェニルビニルクロロシラン等のクロロシラン；メチルフェニルビニルヒドロキシシラン等のヒドロキシシランが例示される。

【0023】

上記の調製方法では、必要に応じて、オルガノポリシロキサンに、式： $R^4_2 Si O_{2/2}$ で表されるシロキサン単位を導入するためのシラン化合物もしくは環状シリコーン化合物、または、式： $R^1_3 Si O_{1/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $R^1 R^2_2 Si O_{1/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $R^1_2 R^2 Si O_{1/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $R^1 R^3_2 Si O_{1/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $R^1 Si O_{3/2}$ で表されるシロキサン単位、もしくは式： $Si O_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を導入するためのシラン化合物もしくはシランオリゴマーを反応させることができる。式中、 R^1 は炭素数1～12のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 R^2 は炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 R^3 は炭素数2～12のアルケニル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 R^4 は同じかまたは異なる、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、もしくはフェニル基であり、前記と同様の基が例示される。

【 0 0 2 4 】

このようなシラン化合物としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、フェニルビニルジメトキシシラン、フェニルビニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、メチルジフェニルメトキシシラン、メチルジフェニルエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン；ジメチルジアセトキシシラン、メチルフェニルジアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、メチルビニルジアセトキシシラン、フェニルビニルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン、メチルジフェニルアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、テトラアセトキシシラン等のアセトキシシラン；ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、フェニルビニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、メチルトリクロロシラン、テトラクロロシラン等のハロシラン；ジメチルジヒドロキシシラン、ジエチルジヒドロキシシラン、メチルフェニルジヒドロキシシラン、ジフェニルジヒドロキシシラン、メチルビニルジヒドロキシシラン、トリメチルヒドロキシシラン、メチルジフェニルヒドロキシシラン、メチルトリヒドロキシシラン等のヒドロキシシランが例示される。また、このような環状シリコン化合物としては、環状ジメチルシロキサンオリゴマー、環状フェニルメチルシロキサンオリゴマー、環状ジフェニルシロキサンオリゴマーが例示される。さらに、シランオリゴマーとしては、テトラメトキシシランの部分加水分解物、テトラエトキシシランの部分加水分解物が例示される。

【 0 0 2 5 】

上記の調製方法では、シラン化合物（Ⅰ）、およびジシロキサン（Ⅱ-1）および／またはシラン化合物（Ⅱ-2）、さらに必要に応じて、その他のシラン化合物、環状シリコン化合物、あるいはシランオリゴマーを、酸もしくはアルカリの存在下、加水分解・縮合反応させることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

使用できる酸としては、塩酸、酢酸、蟻酸、硝酸、シュウ酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、多価カルボン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、イオン交換樹脂が例示される。また、使用できるアルカリとしては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ；トリエチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、アミノ基を有するアルコキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン等の有機塩基化合物が例示される。

【 0 0 2 7 】

また、上記の調製方法において、有機溶剤を使用することができる。使用できる有機溶剤としては、エーテル類、ケトン類、アセテート類、芳香族あるいは脂肪族炭化水素、
- ブチロラクトン、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。好ましい有機溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテル、
- ブチロラクトン、トルエン、キシレンが例示される。

【 0 0 2 8 】

上記の調製方法では、上記各成分の加水分解・縮合反応を促進するため、水、あるいは水とアルコールの混合液を添加することが好ましい。このアルコールとしては、メタノール、エタノールが好ましい。この反応は、加熱により促進され、有機溶媒を使用する場合には、その還流温度で反応を行うことが好ましい。

【 0 0 2 9 】

(B)成分は、硬化物に柔軟性、伸張性、可撓性を付与するための任意の成分であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合水素原子を有さない直鎖状のオルガノポリシロキサンである。(B)成分中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2~12のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。(B)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、ブチル基、ペンチル基、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1~12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、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基、およびこれらのアリール基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基等の炭素数6~20のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基、ナフチルプロピル基、アントラセニルエチル基、フェナントリルエチル基、ピレニルエチル基、およびこれらのアラルキル基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基等の炭素数7~20のアラルキル基；またはクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等の炭素数1~12のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。

【0030】

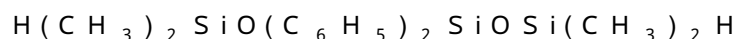
このような(B)成分としては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が例示される。

【0031】

本組成物において、(B)成分の含有量は、本組成物に対して、0~70質量%の範囲内であり、好ましくは、0~50質量%の範囲内であり、特に好ましくは、0~40質量%の範囲内である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の上限以下であると、硬化物のガス透過性を高めることなく、硬化物に柔軟性、伸張性、可撓性を付与することができ、ひいては、本組成物を用いて作製した光半導体装置の信頼性を向上できるからである。

【0032】

(C)成分は、本組成物の架橋剤であり、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ポリシロキサンであって、式：



で表されるオルガノトリシロキサンを本成分中、少なくとも80質量%有するオルガノポリシロキサンである。これは、上記のオルガノトリシロキサンを架橋剤として用いると、上記(A)成分に対して、良好な反応性を有し、本組成物を速やかに硬化することができるからである。また、上記のようなオルガノトリシロキサンは、本組成物の粘度を低下させ、本組成物の取扱作業性を向上することができる。

【0033】

(C)成分は上記のオルガノトリシロキサンを少なくとも80質量%有するものであり、その他のオルガノポリシロキサンは、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ものであれば特に限定されない。このようなオルガノポリシロキサンとしては、直鎖状、分岐状、環状、網状、一部分岐を有する直鎖状等の分子構造を有するものが例示される。また、このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合するその他の基としては、炭素数1~12のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20の

アラルキル基、および炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基が例示される。このような基としては、それぞれ前記と同様の基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。

【0034】

その他のオルガノポリシロキサンとしては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイ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・メチルハイ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ジメチルシロキサン・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共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイ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ハイドロジェン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ハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、一般式： $R'_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と一般式： $R'_2HSiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、一般式： $R'_2HSiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、一般式： $R'_HSiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位と一般式： $R'_SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位または式： $HSiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、およびこれらのオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物が例示される。なお、式中の R' は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、または炭素数 1 ~ 12 のハロゲン化アルキル基であり、それぞれ前記と同様の基が例示される。

【0035】

本組成物において、(C) 成分の含有量は、(A) 成分中および (B) 成分中のアルケニル基の合計 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 ~ 5 モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.5 ~ 2 モル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、組成物が十分に硬化するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、硬化物の耐熱性が向上し、ひいては、本組成物を用いて作製した光半導体装置の信頼性が向上するからである。

【0036】

また、(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触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示される。特に、本組成物の硬化を著しく促進できることから、(D) 成分は白金系触媒であることが好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金 - アルケニルシロキサン錯体、白金 - オレフィン錯体、白金 - カルボニル錯体が例示され、好ましくは、白金 - アルケニルシロキサン錯体である。

【0037】

また、本組成物において、(D) 成分の含有量は、本組成物の硬化を促進するために有効な量である。具体的には、(D) 成分の含有量は、本組成物の硬化反応を十分に促進できることから、本組成物に対して、質量単位で、(D) 成分中の触媒金属が 0.01 ~ 500 ppm の範囲内となる量であることが好ましく、さらには、0.01 ~ 100 ppm の範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.01 ~ 50 ppm の範囲内となる量であることが好ましい。

【0038】

本組成物には、硬化途上で接触している基材に対する硬化物の接着性を向上させるため、接着付与剤を含有してもよい。この接着付与剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも 1 個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、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メ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、ハロゲン化アルキル基等の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、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、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、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等のエポキシ基含有一価有機基；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；水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物はケイ素原子結合アルケニル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。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示される。このオルガノシロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、エポキシ基含有エチルポリシリケートが例示される。本組成物において、接着付与剤の含有量は限定されないが、上記(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して、0.01～10質量部の範囲内であることが好ましい。

【0039】

また、本組成物には、その他任意の成分として、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、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、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、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、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。本組成物において、この反応抑制剤の含有量は限定されないが、上記(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して、0.0001～5質量部の範囲内であることが好ましい。

【0040】

また、本組成物には、その他任意の成分として、蛍光材を含有することができる。この蛍光体としては、例えば、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、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、青色発光蛍光体が挙げられる。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。これらの蛍光材は、1種もしくは2種以上の混合物を用いてもよい。本組成物において、この蛍光材の含有量は特に限定されないが、本組成物中、0.1～70質量%の範囲内であり、さらには、1～20質量%の範囲内であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、シリカ、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛等の無機質充填剤；ポリメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粉末；耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤、溶剤等を含有してもよい。

【 0 0 4 2 】

本組成物は室温もしくは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熱することが好ましい。この加熱温度としては、50～200 の範囲内であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

次に、本発明の硬化物について詳細に説明する。

本発明の硬化物は、上記の硬化性シリコン組成物を硬化してなることを特徴とする。硬化物の形状は特に限定されず、例えば、シート状、フィルム状が挙げられる。硬化物は、これを単体で取り扱うこともできるが、光半導体素子等を被覆もしくは封止した状態で取り扱うことも可能である。

【 0 0 4 4 】

次に、本発明の光半導体装置について詳細に説明する。

本発明の光半導体装置は、上記の硬化性シリコン組成物の硬化物により光半導体素子を封止してなることを特徴とする。このような本発明の光半導体装置としては、発光ダイオード（LED）、フォトカプラー、CCDが例示される。また、光半導体素子としては、発光ダイオード（LED）チップ、固体撮像素子が例示される。

【 0 0 4 5 】

本発明の光半導体装置の一例である単体の表面実装型LEDの断面図を図1に示した。図1で示されるLEDは、LEDチップ1がリードフレーム2上にダイボンドされ、このLEDチップ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LEDチップ1の周囲には枠材5が設けられており、この枠材5の内側のLEDチップ1が、本発明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。

【 0 0 4 6 】

図1で示される表面実装型LEDを製造する方法としては、LEDチップ1をリードフレーム2にダイボンドし、このLEDチップ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、LEDチップ1の周囲に設けられた枠材5の内側に本発明の硬化性シリコン組成物を充填した後、50～200 で加熱することにより硬化させる方法が例示される。

【 実施例 】

【 0 0 4 7 】

本発明の硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、粘度は25 における値である。また、硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置の特性を次のようにして測定した。

【 0 0 4 8 】

〔 硬化性の評価 〕

硬化性シリコン組成物の硬化速度を、示差走査熱量計（SIIナノテクノロジー社製のDSC7000）を用いて、加熱速度10 /分で測定したときの発熱ピーク温度（ ）、およびキュラストメータ（ALPHA TECHNOLOGIES社製のRHEOMETR MDR2000）を用いて、測定温度150 、ダイの振れ角1°で測定したときの、トルク値が1 dNmに達するまでの時間（秒）により評価した。

【 0 0 4 9 】

〔 硬化物の透湿度 〕

硬化性シリコン組成物をプレスを用いて150 、2時間で硬化させ、厚み1mmの硬化フィルムを作製した。その硬化フィルムの水蒸気透過率をJIS Z0208のカップ法に準拠して、温度40 、相対湿度90%の条件で測定した。

【 0 0 5 0 】

[光半導体装置の信頼性]

硬化性シリコーン組成物を用いて、150℃、2時間加熱して、図1で示される光半導体装置を作製した。この光半導体装置を、50℃、相対湿度75%、硫化水素ガス濃度20ppmの条件下で24時間暴露試験した。光半導体装置の暴露試験前後での発光効率の変化を測定し、光半導体装置の信頼性を評価した。

【 0 0 5 1 】

[合成例1]

反応容器に、フェニルトリメトキシシラン 400g (2.02mol)、および1,3-ジビニル-1,3-ジフェニルジメチルジシロキサン 93.5g (0.30mol)を投入し、予め混合した後、トリフルオロメタンスルホン酸 1.74g (11.6mmol)を投入し、攪拌下、水 110g (6.1mol)を投入し、2時間加熱還流を行った。その後、85℃になるまで加熱常圧留去を行った。次いで、トルエン 89gおよび水酸化カリウム 1.18g (21.1mmol)を投入し、反応温度が120℃になるまで加熱常圧留去を行い、この温度で6時間反応させた。室温まで冷却し、酢酸 0.68g (11.4mmol)を投入し、中和反応を行った。生成した塩を濾別した後、得られた透明な溶液から低沸点物を加熱減圧除去し、無色透明なガム状粘稠液体 347g (収率：98%)を得た。

【 0 0 5 2 】

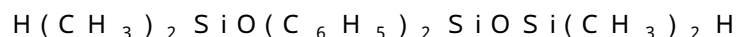
核磁気共鳴分析の結果、この液体は、平均単位式：

$[(CH_3)(C_6H_5)CH_2=CHSiO_{1/2}]_{0.23}(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.77}$
で表されるオルガノポリシロキサンであることがわかった。このオルガノポリシロキサンの質量平均分子量(Mw)は1617であり、分散度(Mw/Mn)は1.16であった。

【 0 0 5 3 】

[実施例1]

合成例1で調製したオルガノポリシロキサン 77.9質量部、式：



で表されるオルガノトリシロキサン 21.9質量部(上記オルガノポリシロキサン中のビニル基1モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1モルとなる量)、および白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の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溶液(白金を0.1質量%含有) 0.2質量部を混合して、粘度8,300mPa・sの硬化性シリコーン組成物を調製した。

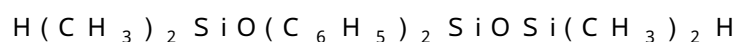
【 0 0 5 4 】

この硬化性シリコーン組成物のトルク値1dNmに達するまでの時間は36秒であり、DSCの発熱ピーク温度は122℃であった。また、硬化物の透湿度は6.7g/m²・24hであった。

【 0 0 5 5 】

[実施例2]

合成例1で調製したオルガノポリシロキサン 64.7質量部、粘度3,000mPa・sの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 15.2質量部、式：



で表されるオルガノトリシロキサン 20.0質量部(上記オルガノポリシロキサン中と上記メチルフェニルポリシロキサン中のビニル基の合計1モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1モルとなる量)、および白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の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溶液(白金を0.1質量%含有) 0.2質量部を混合して、粘度4,300mPa・sの硬化性シリコーン組成物を調製した。

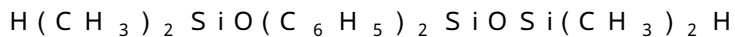
【 0 0 5 6 】

この硬化性シリコーン組成物のトルク値 1 d N m に達するまでの時間は 4 4 秒であり、D S C の発熱ピーク温度は 1 2 0 であつた。また、硬化物の透湿度は $7.8 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であつた。

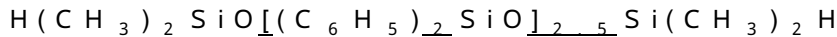
【 0 0 5 7 】

[実施例 3]

合成例 1 で調製したオルガノポリシロキサン 7 6 . 3 質量部、式：



で表されるオルガノトリシロキサン 2 0 . 0 質量部（上記オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0 . 9 モルとなる量）、平均式：



で表されるオルガノポリシロキサン 3 . 5 質量部（上記オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0 . 1 モルとなる量）、および白金 - 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体の 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溶液（白金を 0 . 1 質量% 含有） 0 . 2 質量部を混合して、粘度 1 1, 5 0 0 m P a · s の硬化性シリコーン組成物を調製した。

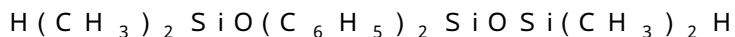
【 0 0 5 8 】

この硬化性シリコーン組成物のトルク値 1 d N m に達するまでの時間は 5 6 秒であり、D S C の発熱ピーク温度は 1 2 2 であつた。また、硬化物の透湿度は $6.5 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であつた。

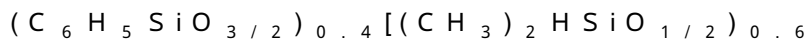
【 0 0 5 9 】

[実施例 4]

合成例 1 で調製したオルガノポリシロキサン 7 7 . 8 質量部、式：



で表されるオルガノポリシロキサン 1 8 . 7 質量部（上記オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0 . 7 2 モルとなる量）、平均単位式：



で表されるオルガノトリシロキサン 3 . 3 質量部（上記オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0 . 2 8 モルとなる量）、および白金 - 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体の 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溶液（白金を 0 . 1 質量% 含有） 0 . 2 質量部を混合して、粘度 1 0, 6 0 0 m P a · s の硬化性シリコーン組成物を調製した。

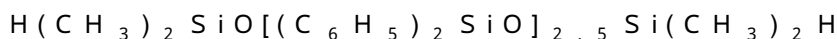
【 0 0 6 0 】

この硬化性シリコーン組成物のトルク値 1 d N m に達するまでの時間は 1 6 秒であり、D S C の発熱ピーク温度は 1 1 0 であつた。また、硬化物の透湿度は $6.6 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であつた。

【 0 0 6 1 】

[比較例 1]

合成例 1 で調製したオルガノポリシロキサン 6 5 . 2 質量部、平均式：



で表されるオルガノポリシロキサン 3 4 . 8 質量部（上記オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1 モルとなる量）、および白金 - 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体の 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溶液（白金を 0 . 1 質量% 含有） 0 . 2 質量部を混合して、粘度 2 8, 5 0 0 m P a · s の硬化性シリコーン組成物を調製した。

10

20

30

40

50

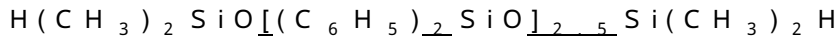
【0062】

この硬化性シリコーン組成物のトルク値 1 dNm に達するまでの時間は 166 秒であり、DSC の発熱ピーク温度は 133 であった。また、硬化物の透湿度は $6.3 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であった。

【0063】

[比較例 2]

合成例 1 で調製したオルガノポリシロキサン 53.6 質量部、粘度 $3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の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 15.2 質量部、平均式：



10

で表されるオルガノポリシロキサン 31.2 質量部（上記オルガノポリシロキサン中と上記メチルフェニルポリシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1 モルとなる量）、および白金 - 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン錯体の 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溶液（白金を 0.1 質量% 含有） 0.2 質量部を混合して、粘度 $12,300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の硬化性シリコーン組成物を調製した。

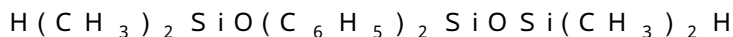
【0064】

この硬化性シリコーン組成物のトルク値 1 dNm に達するまでの時間は 211 秒であり、DSC の発熱ピーク温度は 130 であった。また、硬化物の透湿度は $7.4 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であった。

20

【0065】

実施例 1 と比較例 1 との対比、および実施例 2 と比較例 2 の対比より、架橋剤として、式：



で表されるオルガノトリシロキサンを用いると、硬化性シリコーン組成物の粘度が低下し、また、その硬化速度が速くなることがわかった。

【0066】

[実施例 5]

実施例 1 で調製した硬化性シリコーン組成物を用いて光半導体装置を作製した。この光半導体装置の信頼性を評価したところ、暴露試験前後での光半導体装置の発光効率の変化は観察されなかった。

30

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、電気・電子用の接着剤、ポッティング剤、保護剤、コーティング剤、アンダーフィル剤として使用することができ、特に、取扱作業性が優れ、高い反応性を有し、ガス透過性の低い硬化物を形成できるので、発光ダイオード（LED）等の光半導体装置における光半導体素子の封止材あるいは保護コーティング材として好適である。

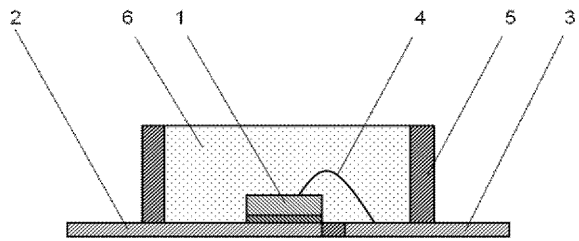
【符号の説明】

【0068】

40

- 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 枠材
- 6 硬化性シリコーン組成物の硬化物

【図 1】



フロントページの続き

審査官 大木 みのり

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 0 5 2 0 4 5 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 0 8 2 3 0 0 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 8 0 3 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 L	8 3 / 0 0	-	8 3 / 1 6
C 0 8 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
C 0 8 G	7 7 / 0 0	-	7 7 / 6 2
H 0 1 L	2 3 / 0 0	-	2 3 / 5 6
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)			