

(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1月24日(24.01.2019)



(10) 国際公開番号

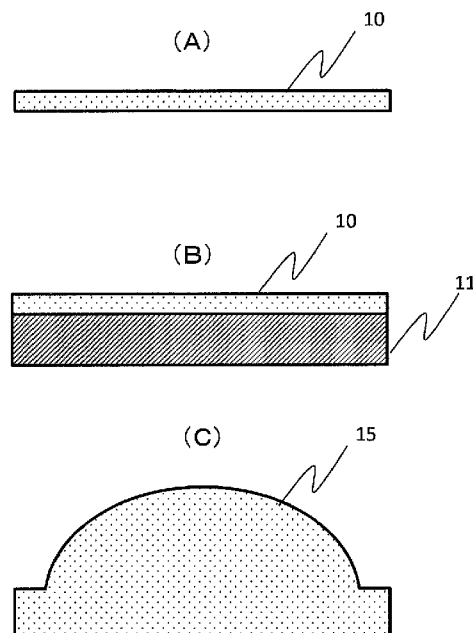
WO 2019/017332 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/50 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
C08L 83/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/026717
- (22) 国際出願日: 2018年7月17日(17.07.2018)
- (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 2017-141907 2017年7月21日(21.07.2017) JP
- (71) 出願人: スタンレー電気株式会社 (STANLEY ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP];
〒1538636 東京都目黒区中目黒 2-9-13 Tokyo (JP), 学校法人東京理科大学 (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 功三郎 (ITO, Kosaburo); 〒1538636 東京都目黒区中目黒 2-9-13 スタンレー電気株式会社内 Tokyo (JP), 多田 励起 (TADA, Reiki); 〒1538636 東京都目黒区中目黒 2-9-13 スタンレー電気株式会社内 Tokyo (JP), 郡司 天博 (GUNJI, Takahiro); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 山王坂特許事務所 (SANNOZAKA PATENT LAW FIRM); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴

(54) Title: COMPOSITION CONTAINING POLYSILSESQUOXANE-BASED COMPOUND, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SEALING MATERIAL AND FILM COMPRISING SAID COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリシルセスキオキサン系化合物を含む組成物、その製造方法、並びに当該組成物を含む封止材及びフィルム

図1



(57) Abstract: Provided is a resin composition which exhibits excellent light transmissivity in the ultraviolet to visible region and excellent moldability, and has a low coefficient of linear expansion following molding. A cage type silsesquioxane having two or more SiH groups in the molecule and a monomer having two or more hydroxyl groups in the molecule



屋 町 2 丁 目 2 6 番 地 2 第 4 安 田 ビ
ル 9 階 Kanagawa (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, 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).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

are copolymerized in the presence of a dehydrogenation catalyst. The molecular length of the monomer is preferably similar to that of the cage type silsesquioxane, and the monomer is used at a quantity of 0.5 equivalents or more relative to the cage type silsesquioxane. By adjusting the quantity of the monomer, it is possible to adjust the density and brittleness when the composition is formed into a molded article.

(57) 要約: 紫外から可視領域の光透過性に優れ、成形性に優れ、成形後の線膨張係数が低い樹脂組成物を提供する。分子内に2以上のSi-H基を持つかご型シルセスキオキサンと、分子内にヒドロキシル基を2以上持つモノマーとを脱水素触媒の存在下で共重合させる。モノマーは分子長がかご型シルセスキオキサンと同程度であることが好ましく、かご型シルセスキオキサンに対し、0.5当量以上用いる。モノマーの量を調整することで、組成物を成形品としたときの密度や脆性を調整することができる。

明 細 書

発明の名称：

ポリシルセスキオキサン系化合物を含む組成物、その製造方法、並びに当該組成物を含む封止材及びフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ＬＥＤ等の封止材料や光学材料などに好適な樹脂組成物に関し、特にポリシルセスキオキサン系化合物を含む樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、軽量化やコストの観点から各種の樹脂が光学材料として用いられている。例えば、樹脂レンズとして、軽量化やコストの観点からポリカーボネートやアクリル樹脂などの成形品が用いられている。またポリエステル（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などは、透明性を活かし光学フィルムや保護フィルムとして用いられている。さらにＬＥＤ等の発光装置では、光取出しの向上のために樹脂封止剤が用いられ、その樹脂として耐熱性の優れるエポキシ樹脂が多用されている。

[0003] 近年のＬＥＤの高出力化に伴い、上記樹脂を用いた光学材料を高出力かつ高輝度のＬＥＤに応用した場合、その光による熱エネルギー、光エネルギーによって急速に劣化が起き、製品寿命が短くなるという問題がある。このため光学材料として用いる樹脂には従来に増して耐光性の向上が求められている。

[0004] シリコン樹脂には耐光性に優れるものもあるが、一般に線膨張係数が大きく、さらにヤング率が低く、弾性率も高いため光学レンズなどの成形品やフィルムには適さない。

[0005] 一方、熱的・機械的特性の優れる機能性材料として、シルセスキオキサン（POSS）を用いた材料が開発されている（非特許文献１）。シルセスキオキサンは、主鎖骨格がSi-O結合からなるシロキサン系化合物で、骨格に種々の機能性基を導入することで、その機能を反映させた材料を得ること

が期待されている。骨格の構造としては、かご型、ハシゴ型、ランダム型などの構造が知られており、非特許文献1にはかご型POSSを特定の触媒の存在下で水等と反応させることにより、ポリマー化することが記載されている。

[0006] また特許文献1、2には、 $R^1SiO_{3/2}$ を繰り返し単位とするハシゴ型ポリシルセスキオキサン或いはそれとシリコンオリゴマーを含むLED封止用組成物が開示され、さらに特許文献3には、シルセスキオキサンとアルケニル基を含むオルガノポリシロキサンとの反応物である熱硬化型シリコン樹脂が開示されており、この樹脂を半導体装置の封止材として用いることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2016-98245号公報

特許文献2：特開2016-98246号公報

特許文献3：特開2012-102167号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：J Sol-Gel Sci Technol DOI 10.1007/s10971-016-3998-z “Syntheses of cage octasilicate polymers”

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 樹脂を光学フィルムや光学レンズ等の成形品等として用いる場合、透明性や耐光性などの性質に加えて、樹脂の熱的形状安定性、例えば線膨張係数も重要な要素となる。熱的形状安定性は、単にそれ自体の形状安定性のみならず、接触する部材との熱膨張差が小さいことが要求される。例えば、実装基板等に用いられるエポキシ樹脂やポリカーボネート等の線膨張係数は100 ($\times 10^{-6}/K$) 未満、封止材に封止される配線である金属(Cu等)の線

膨張係数はさらに低い。これに対し封止材料の線膨張係数が大きく、実装基板との熱膨張差が大きいと熱履歴を受けることにより両者の間に剥がれやすれを生じやすくなる。

[0010] しかし例えば非特許文献 1 や特許文献 1 に記載された材料ではこれらの特性について考慮されていない。また特許文献 1 ～ 3 に記載されたオルガノポリシロキサンは、封止材料としての適用性はあるものの成形品やフィルムには適していない。

[0011] 本発明は、光学特性や耐光性に優れ、且つ低線膨張係数を持つ新規な樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、分子内に 2 以上の S i H 基を持つかご型シルセスキオキサンとヒドロキシル基を 2 以上持つモノマー分子とを脱水素反応させることで得られるポリマーが、紫外・可視領域での透過特性に優れ、且つ低線膨張係数であることを見出し、なされたものである。

[0013] すなわち本発明のポリシルセスキオキサン系化合物を含む組成物は、分子内に 2 以上の S i H 基を持つかご型シルセスキオキサンとヒドロキシル基を 2 以上もつモノマー分子とを脱水素反応させることで得られる化合物を含む樹脂組成物である。

[0014] ヒドロキシル基を持つモノマーをシルセスキオキサンの S i - H 基と反応させることで、シルセスキオキサンがモノマーを介してつながった共重合体を形成する。耐光性がありかつ耐熱性を持ち剛直なかご型シルセスキオキサンを用い、ポリマー分子内に取り込むことで、より多くの量の剛直構造を取り込み、ポリマーとしての耐熱性、耐光性、低熱膨張性の効果をえることができる。

[0015] かご型シルセスキオキサンを単にフィラーとしてポリマーに混ぜ込むだけでは、高濃度に添加することが難しく、溶媒やポリマーとの相溶性もあるため凝集により添加の効果が得られにくく、また屈折率差による散乱といった問題が起こりうるが、本発明はかご型シルセスキオキサンをポリマー化する

ことで、このような問題を解決することができる。

[0016] またモノマーの分子構造は光学特性に影響を与えるが、本発明では、特定のモノマーを用いることで、光学材料に適した組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1] (A) ~ (C) は、本発明のシルセスキオキサンポリマー含有組成物からなる成形品の例を示す図。

[図2] (A)、(B) は、本発明のシルセスキオキサンポリマー含有組成物を封止材或いは接着剤として用いた発光装置の一例を示す図。

[図3] アルカンジオールの炭素数と線膨張係数との関係を示すグラフ。

[図4] 実施例の透過光スペクトルを示す図。

[図5] 機械的強度を測定する方法を説明する図。

[図6] 実施例の透過光スペクトルを示す図。

[図7] 実施例の透過光スペクトルを示す図。

発明を実施するための形態

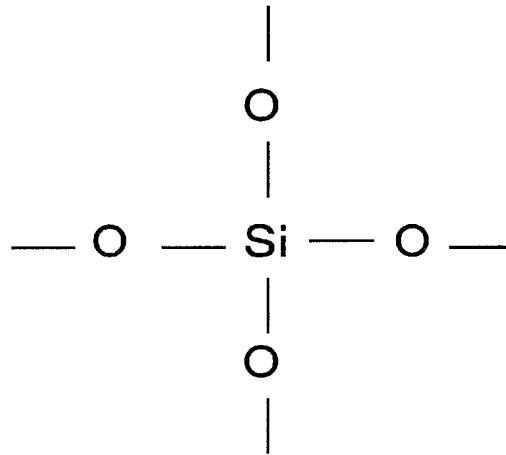
[0018] 以下、本発明の組成物とその製造方法の実施形態を説明する。

本発明の組成物は、主として、かご型シルセスキオキサンと分子中にヒドロキシ基を2以上もつモノマーとを脱水素反応により共重合したシルセスキオキサン系ポリマーを含み、脱水素反応の触媒や反応に使われなかったかご型シルセスキオキサンやモノマーの少量を含んでいてもよい。また未反応の官能基を終端させる終端剤を添加した場合には、終端剤を含んでいてもよい。

[0019] 以下、本発明の組成物に含まれる化合物とその材料となる物質について説明する。

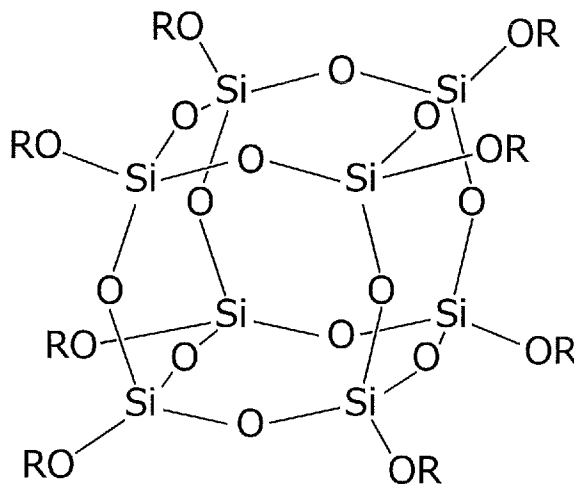
[0020] 本発明で用いるかご型シルセスキオキサンは、基本構成単位が式(1)で表されるQ単位のシルセスキオキサンである。

[化1]



Q単位のシルセスキオキサンには、ブロックを構成するSi原子の数によって、Q8、Q10、Q12が知られており、これらのいずれを用いてもよい。以下の説明では、代表としてQ8を例に説明する。本発明で用いるQ8のシルセスキオキサンは、式(2)で表され、分子中にSi-H基を2つ以上有するものを用いる。

[0021] [化2]



[0022] 具体的には、オクタキスジメチルシロキシオクタシルセスキオキサン、オクタキスジエチルシロキシオクタシルセスキオキサン、オクタキスメチルエチルシロキシオクタシルセスキオキサンなどが挙げられる。

[0023] 分子中にSi-H基が2つ以上存在することで、後述するジオールを介し

て、シルセスキオキサンと結合しポリマーを形成することができる。

[0024] なおシルセスキオキサンの一部を、シルセスキオキサン以外のシロキサンで置換してもよい。シルセスキオキサン以外のシロキサンとして、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 3, 5-トリメチルシクロトリシロキサン、2, 4, 6, 8-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 4, 6, 8, 10-ペンタメチルシクロペンタシロキサンなどが挙げられる。シルセスキオキサンの一部をこのようなシロキサンで置換することにより、組成物の脆性が強くなるのを抑制することができる。シルセスキオキサンを置換するシロキサンの量は、シルセスキオキサンに対するモル比で4以下、好ましくは1以下とする。

[0025] 分子中にヒドロキシル基を2以上もつモノマーは、そのヒドロキシル基が上述したシルセスキオキサンのSiH基と脱水素結合して、ポリマー化するモノマーであり、具体的には1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール等の脂肪族系ジオール（アルカンジオール）、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 3-アダマンタンジオール等の脂環式ジオール、1, 4-ジヒドロキシベンゼン、1, 4-ベンゼンジメタノール、ビスフェノールM、ビスフェノールP、2, 6-ナフタレンジオール等の芳香族系ジオール、シロキサン系ジオールなどのジオール類、さらに低分子量のポリエチレングリコール等のオリゴマーも用いることができる。ただし、ヒドロキシル基を2もつジオール類に限らず、トリオール類といった3以上もつモノマーでもよい。なお、水もジオールモノマーとして利用可能であるが、分子長が短いことから、ポリマーとして脆性の低い組成物が得られにくい。

[0026] このうち、特に直鎖炭素鎖のアルカンジオールは近紫外域での光の吸収が少なく、近紫外域での高い透過率を得ることができる。ただし直鎖炭素鎖のアルカンジオール以外のモノマーであっても、青色や紫外光の影響による劣

化が少ない分子構造のモノマーであれば同様に高い透過率を実現できる。またこれらモノマーは分子中にフッ素を含有していてもよい。さらにモノマーに含む官能基（ヒドロキシル基）の数は2つ以上でもよい。

[0027] モノマーの分子構造や分子の長さは、生成するポリマーの熱膨張率及びポリマー密度に大きな影響を持つ。例えば、モノマーの分子長が長くなるほど、モノマーの影響により熱膨張係数が大きくなる。また、分子長が短いほど低熱膨張化しやすくなるが、シルセスキオキサンにより脆性が強くなる。アルカンジオールの場合、分子の長さを変えた際にドデカンジオールに相当する部分で最も熱膨張係数を下げることができる。これは、シルセスキオキサン（Q8）の分子長がドデカンジオール（炭素数12）に近いので、ポリマー分子が互いに密になっていることによる効果と思われる。

[0028] 従ってモノマーはその分子長が、炭素数7～20、好適には炭素数10～16のアルカンジオールモノマーに相当する分子長であることが好ましい。

炭素数を7以上とすることにより、ポリマー化して得られる化合物の脆性が抑制され、成形品やフィルムに加工する際に割れたり、亀裂が入ったりすることがなく、また変形応力に対し強い耐性を示す。また炭素数を20以下とすることにより、熱的な形状安定性が増し、線膨張率係数を低く抑えることができる。

[0029] モノマーは、シルセスキオキサン1分子に対し、0.5当量以上が好ましい。モノマー分子の量を0.5当量以上とすることで、組成物中に単独で存在するモノマー分子やシルセスキオキサンを減らし、成型後に成形品やフィルムとしての形状を保つ組成物が得られる。但し、モノマーの量（モル比）が0.5未満では架橋が不足し、シルセスキオキサンが平均で2点以上架橋できない部分が多くなり、組成物の強度が低下する。また、モル比がより大きくなると、架橋密度は高くなるが組成物の脆性が強くなり、更に増えると未反応のヒドロキシ基をもつモノマーが増える。従ってモル比は0.5～ $n/2$ が好ましく、脆性を抑えるためには1～2が最も好ましい。

[0030] 具体的には、シルセスキオキサン（SS）に対するモノマーのヒドロキシ

ル基の比で、

$$SS : OH基 = 1 : 1 \sim n$$

である。ここで、 n はシルセスキオキサンの SiH 基の数（但し、 n は2以上でシルセスキオキサンの頂点の数以下の整数）である。

[0031] また終端剤として、分子中にヒドロキシル基を1個持つアルコール等を添加する場合を考慮すると、

$$SS : OH基 = 1 : 1 \sim (3/2)n \quad \text{但し、} (3/2)n \geq n+2$$

である。好ましくは、 $SS : OH基 = 1 : 2 \sim n+2$ 、より好ましくは $SS : OH基 = 1 : 2 \sim 4$ である。 $SS : OH基$ を1:2以上とすることにより、フィルムの架橋密度を上げ、熱的及び機械的特性を向上することができる。また $SS : OH基$ を1:4以下とすることで、架橋密度が高すぎて脆性が強くなるのを防止することができる。

[0032] 上述した範囲において、シルセスキオキサンに対するモノマーのモル比を調整することにより、架橋密度を調整することができ、それにより最終的な用途に合わせた組成物を得ることができる。

[0033] シルセスキオキサンとモノマー分子を脱水素反応させる触媒としては、ジエチルヒドロキシルアミン、白金系触媒など公知の脱水素反応触媒を用いることができる。組成物をそのまま例えば光学材料の封止材や成形品に利用する場合には、ジエチルヒドロキシルアミンが好適である。

[0034] 脱水素反応において反応端であるヒドロキシル基を終端させるための終端剤としては、上述したモノマー分子と同様の骨格を有し官能基が1つのモノマーを用いてもよいし、メタノールやエタノールなどの分子量が比較的小さいアルコール類を用いてもよい。更には、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザンといったシラザン類を用いてもよい。なお終端剤は反応の最終段階で添加される。

[0035] 次に本発明のシルセスキオキサンとモノマー分子との反応生成物であるポリマーを含む組成物の製造方法を説明する。

[0036] 本発明の組成物は、上述したシルセスキオキサン及びモノマー分子を所定

の割合で反応容器に投入するとともに脱水素反応触媒と溶媒を加え、加温下で攪拌しながら反応を行わせることにより製造する。

[0037] 溶媒としては、シルセスキオキサン及びモノマー分子の少なくとも一方が溶解性を持つ溶媒であればよい。例えばシルセスキオキサンの溶解性が高い溶媒として、テトラヒドロフラン、トルエン、クロロホルムなどが挙げられる。

[0038] 反応温度は反応溶媒の沸点より高い温度が好ましいが、テトラヒドロフランにおいては65～75℃が好ましく、また空気中の水分子と反応してしまうためAr等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。反応時間は特に限定されないが、1～100時間程度、保温と攪拌を継続することにより脱水素反応が進行する。反応は、一段階で行ってもよいし、多段階で行ってもよい。多段階の場合、第一段階の反応では投入すべきシルセスキオキサンの一部のみを反応させ、第一段階の反応終了後にシルセスキオキサンを追加投入する。

[0039] その後、終端剤を添加し、モノマー分子のヒドロキシル基を終端する。最後に必要に応じて溶媒を適宜、蒸発除去し、本発明の樹脂組成物を得る。

[0040] 本発明の樹脂組成物の主な特性は、以下のとおりである。

300nm～380nmの紫外域の光透過率：90%以上

線膨張係数（硬化後）：170ppm/K以下

なお光透過率は、本発明の樹脂組成物を厚み100μmのフィルムとしたときに、このフィルムを透過する光を分光光度計（島津製作所製：UV-3100）で測定した透過光スペクトル（250nm～800nm）から得た値である。また線膨張係数は、同フィルムを試料幅5mm、測定長20mmとして熱機械分析装置（島津製作所製：TMA-60）で測定した値である。

[0041] このようにして得られる本発明の樹脂組成物は、溶媒を除去しない前の状態では、粘性のある液状であり、成形後溶媒を加熱除去することにより硬化し、例えば、図1（A）～（C）に示すような光学フィルム10や光学レン

ズ15に成形することができる。例えばフィルムの場合、溶媒除去前の組成物を基材11に塗布し、薄膜状にした後、加熱乾燥して溶媒を除去することでフィルムを製造することができる。このようなフィルムは、基材11に対する保護フィルムとして機能することも可能であるし（図1（A））、剥離性表面を持つ基材を用いた場合には、基材から剥離し、シルセスキオキサンのポリマーを主成分とするフィルム（図1（B））を得ることも可能である。

[0042] 本発明のフィルム或いは光学レンズは、紫外域から可視光まで高い光透過率を有しているので、光の損失がなく、従来の光透過性材料と同様の用途に用いることができ、しかも耐熱性に優れ、高出力且つ高輝度LEDを光源とする光学装置に好適である。

[0043] また本発明の樹脂組成物は、粘度を調整し、LED等光学部品の封止材として用いることが可能である。例えば図2（A）に示すような発光装置20のLED素子21の封止材として用いることができる。この発光装置20は、基板25の上にLED素子21を搭載し、基板25に形成された電極パッドとLED素子21の電極とを金や銅などの金属製線材でボンディングし、LED素子21の周囲に光反射面を持つ壁部材23を配置した構造を持つ。壁部材23で囲まれた空間をポッティング等の手法により封止材22で充填した後、封止材22を硬化させる。封止材には、必要に応じて蛍光体粉末等の波長変換材料を含有せしめてもよい。

[0044] この発光装置20では、封止材22として用いた本発明のポリシルセスキオキサン含有組成物がLED素子の発光波長である紫外域の吸収がないので、LEDからの光を有効に利用することができる。また、ポリシルセスキオキサンの線膨張係数とワイヤボンディングの金属材料やLED発光素子の線膨張係数との差が小さいので、封止材の剥がれ落ちを抑制できる。

また図2（B）に示すように、LED素子21の上を蛍光体板24などで覆った形状の発光装置200では、壁部材23と蛍光体板24とを接着する接着剤26として、本発明のポリシルセスキオキサン含有組成物を用いるこ

とも可能である。なお図2に示す発光装置は、それぞれ一例であって、本発明の樹脂組成物は種々の形態の発光装置において封止材や接着剤として用いることができる。

[0045] さらに本発明の樹脂組成物は、低線膨張係数の特性を生かし、上述した用途の他に、実装基材や実装基材を覆う絶縁コーティング材料、塗料など従来の樹脂に代わる材料として使用することができる。またその用途に応じて、種々の添加物や顔料などを加えて利用することが可能である。

実施例

[0046] <実施例1>

50 mLの二口ナスフラスコに、オクタキスジメチルシロキシオクタシルセスキオキサン0.5 g (4.91×10^{-4} モル)、1, 10-デカンジオール0.175 g (9.82×10^{-4} モル)、及び溶媒としてテトラヒドロフラン5 mLを投入した。二口ナスフラスコに冷却管とArガス導入管を接続しAr環境下にて圧力を大気圧に保ち、二口ナスフラスコをオイルバスにて70℃に温め、撹拌子にてスターラーで700 rpmで保温、撹拌を実施した。保温と撹拌が定常状態に達した後、触媒としてジエチルヒドロキシルアミンを25 μ L (2.44×10^{-4} モル)投入し、1時間反応させた。その後、上記と同量のオクタキスジメチルシロキシオクタシルセスキオキサン、テトラヒドロフラン、及びジエチルヒドロキシルアミンを投入し、更に2時間反応させた。反応後、ロータリーエバポレーターにて濃縮を行い、濃縮液を基材(PTFEフィルム:厚さ0.1 mm)に塗布し、バーコーターにて厚みが一定になるよう薄膜状に広げ、150℃まで昇温し90分間放置し、厚み100 μ mのフィルムを作成した。

[0047] <実施例2、3、比較例1>

実施例1の1, 10-デカンジオールの代わりに、表1のアルカンジオールモノマー(9.82×10^{-4} モル)を用い、モノマーに応じて、触媒であるジエチルヒドロキシルアミンの量を表1記載のように変えて、それ以外は実施例1と同様にして、厚み100 μ mのフィルムを作成した。

[表1]

	モノマー	触媒の量 (10^{-4} mol)	線膨張係数 (ppm/K)
実施例 1	1, 10-デカンジオール	2.44	167.8
実施例 2	1, 12-ドデカンジオール	2.44	156.8
実施例 3	1, 16-ヘキサデカンジオール	4.89	169.7
比較例 1	1, 6-ヘキサジオール	2.44	測定不能

[0048] [線膨張係数の測定]

実施例 1～3 のフィルムに対し、熱機械分析装置（島津製作所製：TMA-60）を用いて線膨張係数を測定した。結果を図 3 のグラフに示す。同グラフにおいて横軸はアルカンジオールモノマーの炭素数、縦軸は線膨張係数（ppm/K）である。

[0049] このグラフからわかるように、実施例 1～3 の線膨張係数はいずれも 170 ppm/K 以下の値を示し、一般的なシリコン樹脂の線膨張係数 250～400 ppm/K に比べ十分低い線膨張係数であった。また本来は、炭素数が長くなるほど直鎖分子部分の分子運動がしやすく、線膨張係数が増加をすると考えられるが、このシルセスキオキサンポリマーでは、炭素数 12 の 1, 12-ドデカンジオールとシルセスキオキサンとの共重合体において最も線膨張係数が低下した。これは、線膨張係数にはシルセスキオキサンの大きさも影響しており、シルセスキオキサンと同等の分子長であるジオールモノマーを用いることで、線膨張係数の増大を抑制できるためと考えられる。なお炭素数 6 の 1, 6-ヘキサジオールを用いた比較例 1 のポリマーは脆性が強く、フィルム状に成形するとガラスライクな性質が強く、フィルムの線膨張係数を測ることができなかった。これはジオールモノマーの分子長が短いほど、シルセスキオキサンの性質が強くなり、脆性が強くなるためと考えられる。

[0050] <実施例 4>

50 mL の二口ナスフラスコに、オクタキシジメチルシロキシオクタシルセスキオキサン 0.5 g (4.91×10^{-4} モル)、1, 10-デカンジオール

ール0.175 g (9.82×10^{-4} モル、オクタキスジメチルシロキシオクタシルセスキオキサンに対するモル比（以下単にモル比という）＝2）、及びテトラヒドロフラン5 mLを投入した。二口ナスフラスコに冷却管とArガス導入管を接続しAr環境下にて圧力を大気圧に保ち、二口ナスフラスコをオイルバスにて70℃に温め、攪拌子にてスターラーで700 rpmで保温、攪拌を実施した。保温と攪拌が定常状態に達した後、触媒としてジエチルヒドロキシルアミンを5 μ L (4.89×10^{-5} モル)投入し、6時間反応させた。6時間反応させた後に、上記と同量のオクタキスジメチルシロキシオクタシルセスキオキサン)とテトラヒドロフラン、及びジエチルヒドロキシルアミンを投入し、更に12時間反応させた。反応後、ロータリーエバポレーターにて濃縮を行い、濃縮液を基材（PTFEフィルム：厚さ0.1 mm）に塗布し、バーコーターにて厚みが一定になるよう薄膜状に広げ、150℃まで昇温し90分間放置し、厚み100 μ mのフィルムを作成した。

[0051] <実施例5～8、比較例2>

実施例4の1, 10-デカンジオールの代わりに、表2のアルカンジオールモノマー (9.82×10^{-4} モル)を用い、モノマーに応じて、触媒であるジエチルヒドロキシルアミンの量を表2記載のように変えて、それ以外は実施例4と同様にして、厚み100 μ mのフィルムを作成した。

[表2]

	モノマー	触媒の量 (10^{-5} mol)	機械的強度
実施例4	1, 10-デカンジオール	4.89	○
実施例5	1, 12-ドデカンジオール	4.89	○
実施例6	1, 2, 6-ヘキサントリオール	4.89	○
実施例7	1, 4-ベンゼンジメタノール	4.89	○
実施例8	ポリジメチルシロキサン (*)	4.89	○
比較例2	1, 6-ヘキサンジオール	4.89	×

*両末端ヒドロキシル基ポリジメチルシロキサン（信越シリコーン製：X21-5841）

[0052] [透過スペクトルの測定]

得られたフィルムの透過率スペクトルを分光光度計（島津製作所製：UV-3100）により測定した。結果を図4に示す。図4のスペクトルからわかるように、実施例4～8のフィルムは、いずれも380nm以下の紫外域において250nmまで高い透過率を得ることができた。またモノマーの炭素数の違いによる吸収波長帯の変化はほとんどなく、ベンゼン環を含むベンゼンジメタノールを用いた実施例7においてはベンゼン環を含むにも関わらず一定の紫外域においても高い透過率をもつ組成物を得ることができた。さらにヒドロキシ基を3つ持つアルカントリオールを用いた実施例6においても、アルカンジオールと変わらない透過率をもつ組成物を得ることができた。また、直鎖シロキサン構造をもつモノマーを用いた実施例8においてもシロキサン由来の紫外域における高い透過率を得ることができた。このように直鎖のアルカンジオール、トリオールを用いた場合にもシロキサンと変わらない高い透過率を得ることが確認された。

[0053] [機械的強度の測定]

実施例4～実施例8及び比較例2の各フィルムについて、以下の方法で機械的強度（脆性）を評価した。

[0054] 線膨張係数の測定に使用した金属固定治具を用い、図5に示すようにフィルム両端をつまみ幅が20mmになるように固定した。治具で挟まれた試料は5mm×20mm×0.1mmの大きさとなる。フィルムが垂直になるように片方の治具を持ち上げ、引張測定が可能な位置に移動できるかを評価した。結果を表2に示す。表2において、垂直な位置に持ち上げられた場合を「○」、垂直に持ち上げる前に割れた場合を「×」とした（以下、同じ）。

[0055] 表2に示すように、モノマーとして1,6-ヘキサジオールを用いた比較例2のポリマーは10mm程度で簡単に割れてしまい、引張測定を実施することができなかった。割れた比較例2のフィルムは破断面が劈開されたような断面で脆性破壊が優位なものと考えられる。他の実施例4～実施例8は、いずれも20mmまで持ち上げることができた。但し、フィルムが脆性を持っているため引張測定までは実施できなかった。

[0056] <実施例 9～実施例 12、参考例 3>

モノマーの量や種類を表 3 のように変更し、それ以外は実施例 4 と同様に
して厚み $100\text{ }\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。

[表3]

	モノマー	モノマー量 (10^{-4}mol)	機 械 的 強 度	光 透 過 度
実施例 9	1, 10-デカンジオール	14.7	○	○
実施例 10	1, 10-デカンジオール	19.7	○	○
参考例 3	1, 10-デカンジオール	4.91	△	○
実施例 11	1, 10-デカンジオール	4.91	○	○
	1, 6-ヘキサジオール	4.91		
実施例 12	1, 10-デカンジオール	4.91	○	○
	1, 6-ヘキサントリオール	4.91		

[0057] [透過スペクトルの測定]

実施例 9～実施例 12 のフィルムについても実施例 4 と同様に透過率スペクトルを測定し。結果を、比較例 2 の結果と共に図 6 に示す。図 6 のスペクトルからわかるように、実施例 9～12 のフィルムは、いずれも 380 nm 以下の紫外域において 250 nm まで高い透過率を得ることができた。

[0058] [機械的強度の測定]

実施例 9～実施例 12 の各フィルムについて、機械的強度（脆性）を実施例 4 と同様の方法で測定した。その結果を表 3 に示す。モノマー量が 5×10^{-4} モルに満たない参考例 3 のフィルムでは、ポリマーの架橋密度が低いためフィルムそのものの引張強度が低いため、フィルムには適していないことがわかった。但し、フィルム以外の用途に適用することは可能である。

[0059] <実施例 13>

実施例 4 では、シロキサン化合物としてオクタキスジメチルシロキシオクタシルセスキオキサン (4.91×10^{-4} モル) のみを用いたが、実施例 13 では、その代わりに、オクタキスジメチルシロキシオクタシルセスキオキサン 0.25 g (2.46×10^{-4} モル) と 1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.059 g (2.46×10^{-4} モル) とを用い

、それ以外は実施例4と同様にして厚み100 μ mのフィルムを作成した。

[0060] [透過スペクトルの測定]

得られたフィルムの透過率スペクトルを測定した。結果を、比較例2の結果と共に図7に示す。図7のスペクトルからわかるように、実施例13のフィルムは、いずれも380nm以下の紫外域において250nmまで高い透過率を得ることができた。シルセスキオキサンの一部代替としてシロキサン構造をもつ環状シロキサンモノマーを導入しても、シロキサン由来の紫外域における高い透過率を得ることができた。このようにシルセスキオキサンの一部代替としてシロキサン構造を導入した場合にも高い透過率を得ることが確認された。

[0061] [機械的強度の測定]

シルセスキオキサンの一部代替としてシロキサン構造をもつ環状シロキサンモノマーを導入した場合の機械的強度（脆性）を実施例4と同様の方法で測定した。その結果、割れることなく20mmまで持ち上げることができた。シルセスキオキサンの一部をシロキサン構造に置き換えることで、フィルムとして曲げ耐性が向上していることが確認された。但し、フィルムが脆性を持っているため引張測定までは実施できなかった。

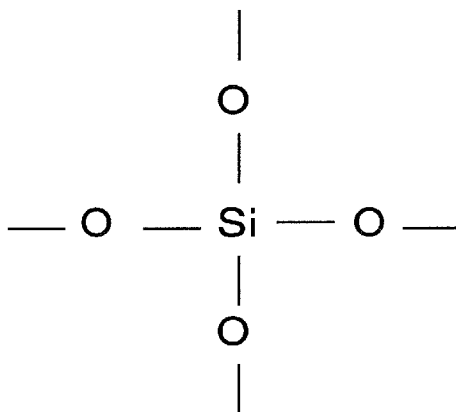
符号の説明

[0062] 10・・・フィルム、15・・・光学レンズ、20・・・発光装置、21・・・LED素子、22・・・封止剤、23・・・壁部材、25・・・基板、26・・・接着剤

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に2以上のSiH基を持つかご型シルセスキオキサンと、分子内にヒドロキシル基を2以上持つモノマーとを共重合させてなるポリシルセスキオキサン系化合物を含む組成物。
- [請求項2] 請求項1記載の組成物であって、
前記モノマーが、炭素数7以上20以下のアルカンジオールであることを特徴とする組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の組成物であって、
前記モノマーが、複数種のモノマーからなることを特徴とする組成物。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか一項に記載の組成物であって、
前記かご型シルセスキオキサンが、式(1)の構造単位を持つシルセスキオキサンであることを特徴とする組成物。

[化1]



- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか一項に記載の組成物であって、
前記かご型シルセスキオキサンと前記モノマーのヒドロキシル基とのモル比は、前記かご型シルセスキオキサンのSiH基の数を n （但し、 n はかご型シルセスキオキサンの頂点の数を m とするとき、 $2 \leq n \leq m$ を満たす数である）とするとき、 $1 : 1 \sim 1.5n$ であることを特徴とする組成物。

[請求項6] 分子内に2以上のS i H基を持つかご型シルセスキオキサンと、分子内にヒドロキシル基を2以上持つモノマーとを所定のモル比に調整し、前記シルセスキオキサン及び前記モノマーの少なくとも一方が溶解性を持つ溶媒中に混合拡散し、脱水素触媒の存在下で脱水素反応させて共重合するステップを含むポリシルセスキオキサン系化合物の製造方法。

[請求項7] 請求項6に記載のポリシルセスキオキサン系化合物の製造方法であって、

製造に用いる前記シルセスキオキサンの量より少ない量の前記シルセスキオキサンと、前記モノマーとを、脱水素触媒の存在下で脱水素反応させる第一のステップと、

前記第一のステップの後に、前記シルセスキオキサンの残量と溶媒及び脱水素触媒とを追加して、さらに脱水素反応を進行させて共重合するステップと、を含むポリシルセスキオキサン系化合物の製造方法。

[請求項8] 請求項6又は7に記載のポリシルセスキオキサン系化合物の製造方法であって、

反応終了前後において、前記シルセスキオキサンの未反応のS i H基を終端する終端剤を添加するステップをさらに含むことを特徴とするポリシルセスキオキサン系化合物の製造方法。

[請求項9] 請求項6ないし8のいずれか一項に記載のポリシルセスキオキサン系化合物の製造方法であって、

反応終了前後において、前記モノマーの未反応のヒドロキシル基を終端する終端剤を添加するステップをさらに含むことを特徴とするポリシルセスキオキサン系化合物の製造方法。

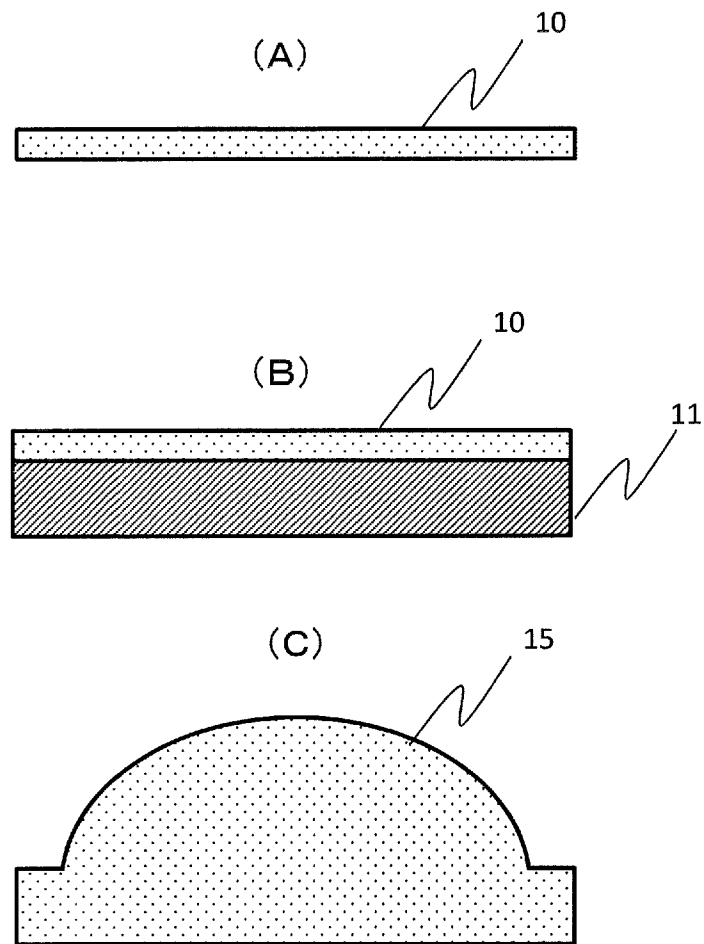
[請求項10] 請求項1ないし5のいずれか一項に記載の組成物を成形してなるフィルム。

[請求項11] 発光素子を封止する封止材であって、請求項1ないし5のいずれか

一項に記載の組成物からなる封止材。

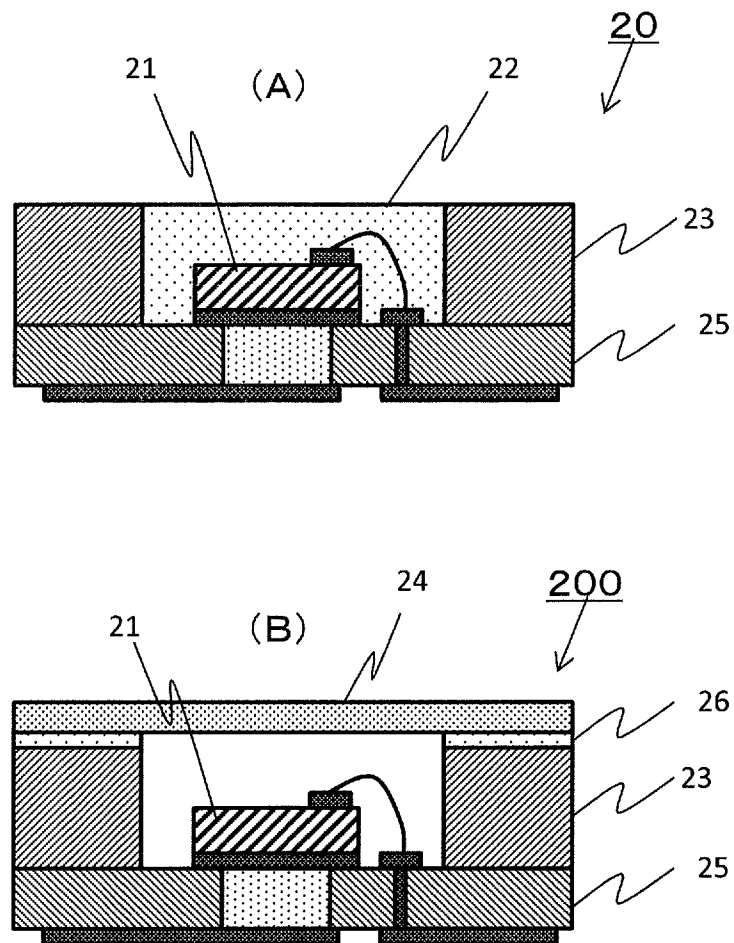
[図1]

図1



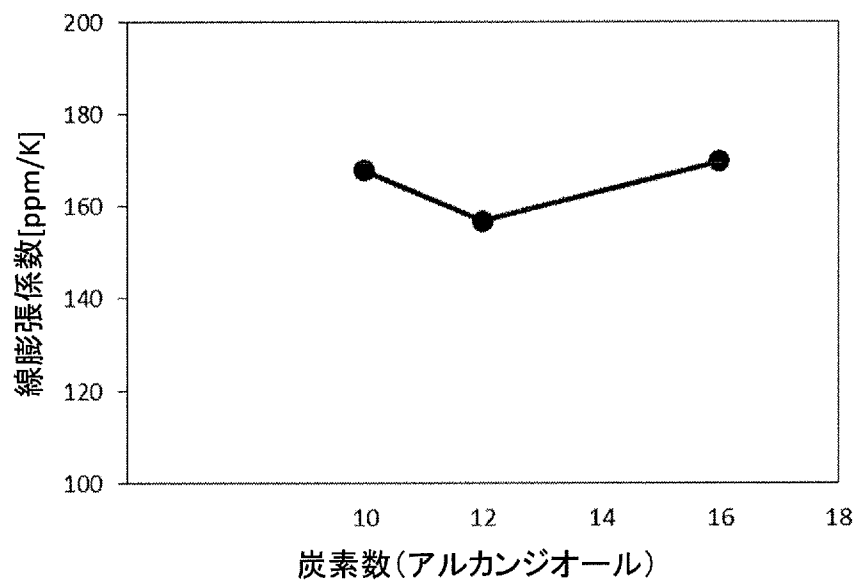
[図2]

図2



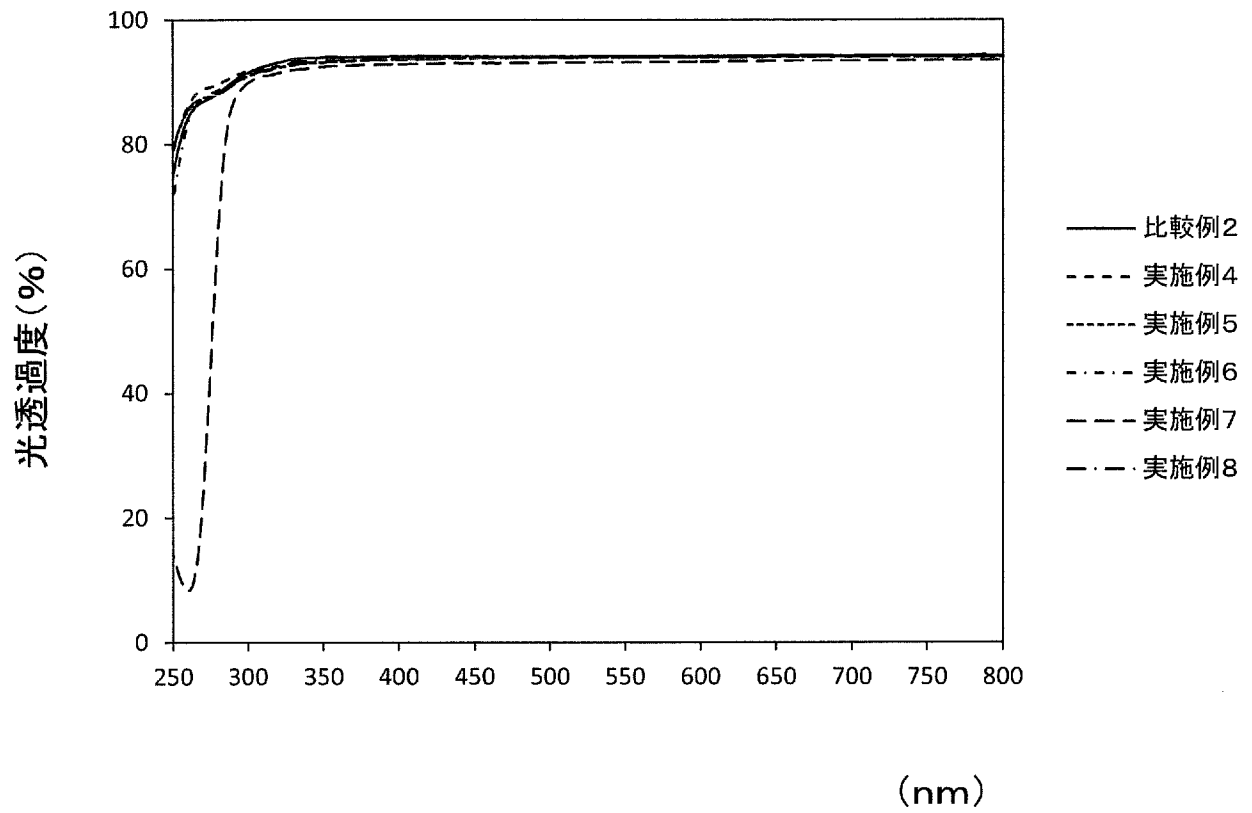
[図3]

図3



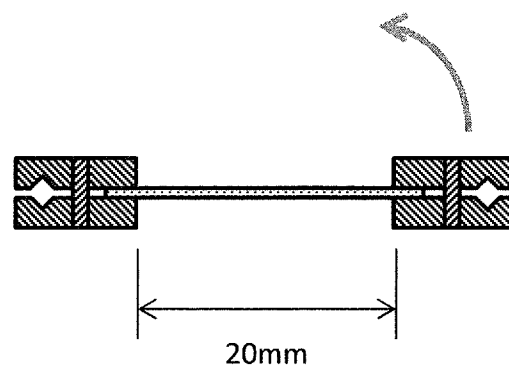
[図4]

図4



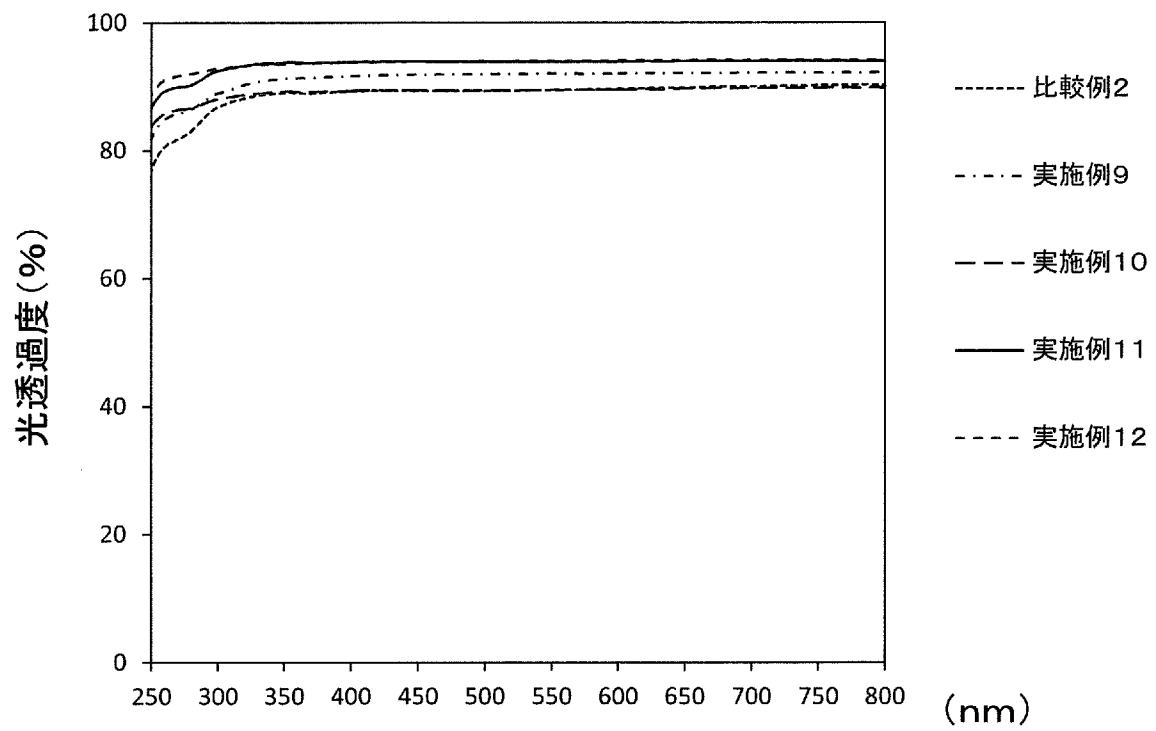
[図5]

図5



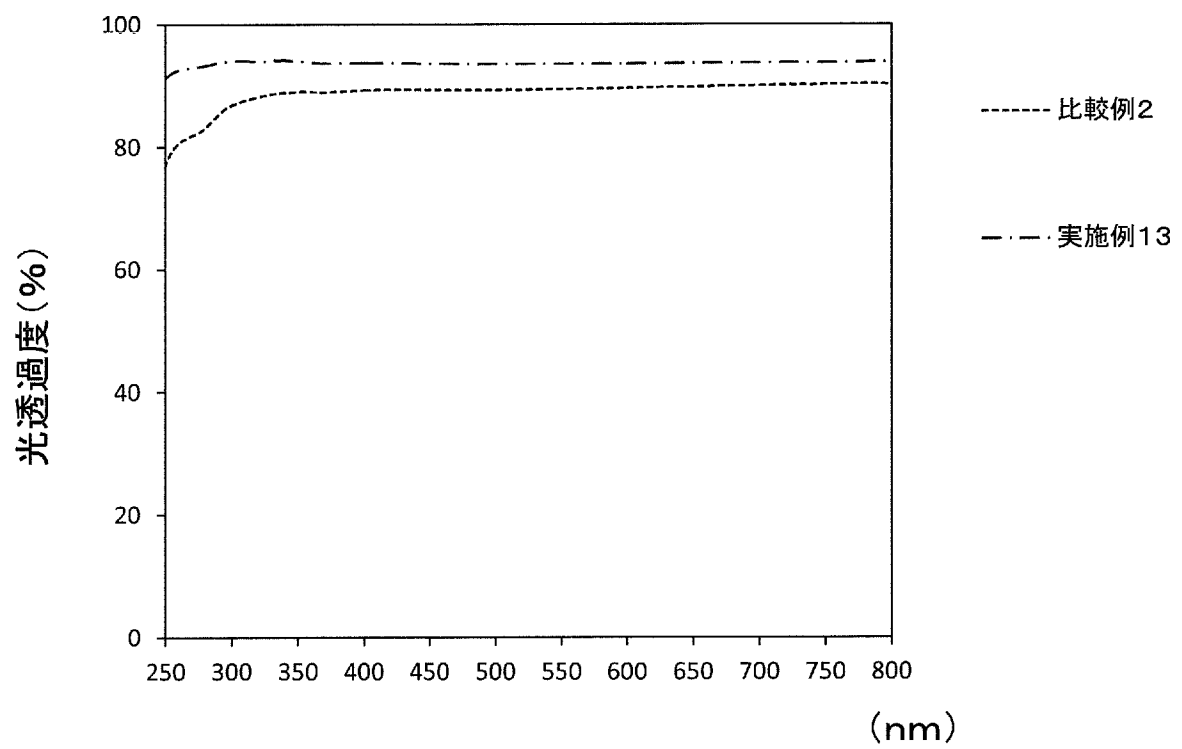
[図6]

図6



[図7]

図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/026717

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G77/50 (2006.01)i, C08L83/14 (2006.01)i, H01L33/56 (2010.01)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. C08G77/50, C08L83/14, H01L33/56

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), 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 Y A	郡司天博, ゴルーゲル法による POSS を利用した元素ブロック高分子の合成, セラミックス, 01 November 2016, vol. 51, no. 11, pp. 765-769, (GUNJI Takahiro, "Synthesis of Element-block Polymers from POSS Based on the Solgel Method", Ceramics Japan)	1, 3, 4, 6-10 11 2, 5
X Y A	JP 2002-69191 A (DOW CORNING ASIA LTD.) 08 March 2002, claims 1, 2, paragraphs [0016], [0021], [0022], [0033]-[0036] (Family: none)	1, 3, 5, 6, 8-10 11 4, 7
Y	JP 2007-291273 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 08 November 2007, claims 1, 5, paragraphs [0021], [0022] (Family: none)	11

☐ 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

"I" 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
11 October 2018 (11.10.2018)

Date of mailing of the international search report
23 October 2018 (23.10.2018)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G77/50(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)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 (IPC))

Int.Cl. C08G77/50, C08L83/14, H01L33/56

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), Cplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X Y A	郡司天博, ゴルーゲル法によるPOSSを利用した元素ブロック高分子の合成, セラミックス, 2016. 11. 01, Vol. 51, No. 11, p. 765-769	1, 3, 4, 6-10 11 2, 5
X Y A	JP 2002-69191 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 2002. 03. 08, [請求項 1], [請求項 2], 段落[0016], [0021], [0022], [0033]-[0036] (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8-10 11 4, 7

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

11. 10. 2018

国際調査報告の発送日

23. 10. 2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
Y	JP 2007-291273 A (旭化成株式会社) 2007. 11. 08, [請求項 1], [請求項 5], 段落[0021], [0022] (ファミリーなし)	11