

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4563977号
(P4563977)

(45) 発行日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(24) 登録日 平成22年8月6日(2010.8.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C08F 299/08	(2006.01)	C08F 299/08
H01L 33/56	(2010.01)	H01L 33/00 424
C08L 83/07	(2006.01)	C08L 83/07
C08G 77/50	(2006.01)	C08G 77/50

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-256581 (P2006-256581)
(22) 出願日	平成18年9月22日 (2006.9.22)
(65) 公開番号	特開2008-74982 (P2008-74982A)
(43) 公開日	平成20年4月3日 (2008.4.3)
審査請求日	平成20年8月26日 (2008.8.26)

(73) 特許権者	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(74) 代理人	100084308 弁理士 岩見谷 周志
(72) 発明者	小村 利之 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越 化学工業株式会社 シリコーン電子材料技 術研究所内

審査官 村上 駒見高

最終頁に続く

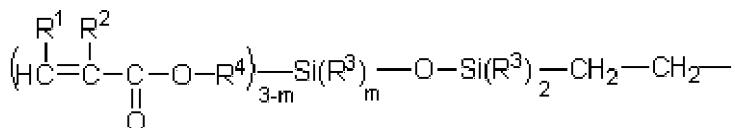
(54) 【発明の名称】加熱硬化型シリコーン組成物及びそれを用いた発光ダイオード素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) ケイ素原子に結合する一般式(2) :

【化1】



(2)

(式中、mは0、1又は2の整数、R¹は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、R²は水素原子又はメチル基、R³は1価の同一又は異なるてもよい炭素原子数1~10の、非置換の炭化水素基又は該炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子又はシアノ基で置換された炭化水素基、R⁴は2価の同一又は異なるてもよい炭素原子数1~10の、非置換の炭化水素基又は該炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子又はシアノ基で置換された炭化水素基である。)

で表される構造を分子中に少なくとも1つ有するオルガノポリシロキサン、及び、

(B) 硬化触媒として有効量の有機過酸化物

を含有してなる加熱硬化型シリコーン組成物。

【請求項 2】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンが、全シロキサン単位に対してSiO₂単位を平

10

20

均で0.1mol%以上有する請求項1に係る組成物。

【請求項3】

請求項1又は2に記載の加熱硬化型シリコーン組成物の硬化物からなる部材を備える発光ダイオード素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、加熱硬化型シリコーン組成物、及び該組成物を保護、接着、波長変更・調整、レンズ材料に用いた発光ダイオード素子に関する。

【背景技術】

10

【0002】

従来、発光ダイオード素子の封止材料としては、一般的にエポキシ樹脂が用いられている。シリコーン樹脂を発光ダイオード素子の材料に使用することは、特許文献1、特許文献2などにレンズ材料として、特許文献3には波長調整用コーティングとして試みが記載されているが、実際の使用例は少ない。

【0003】

一方、白色LEDが注目される中で、エポキシ樹脂系封止材は実際の使用中に紫外線などにより黄変が起ったり、小型化に伴う発熱量の増加によりクラックが発生しやすくなるなどの問題が発生しており、対応が急務となっている。また上記組成物には白金触媒存在下による付加反応によって硬化させる組成物もあり、LED中の硬化阻害物質により組成物が硬化しないことも起こっている

20

【0004】

【特許文献1】特開平10-228249号公報

【特許文献2】特開平10-242513号公報

【特許文献3】特開2000-123981号公報

【特許文献4】特開平11-1619号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、透明性に優れ、経時による変色の少ない硬化物を与える加熱硬化型シリコーン樹脂組成物、及び該組成物を用いた発光ダイオード素子を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

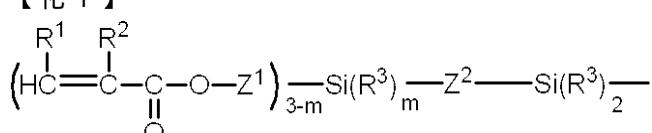
そこで本発明者らは鋭意検討を行った結果、上記の課題が特定の加熱硬化型シリコーン樹脂組成物により解決できることを見出した。

即ち、本発明は、

(A)一般式(1)：

【0007】

【化1】



40

(1)

【0008】

(式中、mは0、1又は2の整数、R¹は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、R²は水素原子又はメチル基、R³は1価の同一又は異なるてもよい炭素原子数1~10の有機基、Z¹は-R⁴-、-R⁴O-、又は、-R⁴(CH₃)₂SiO-（ここで、R⁴は2価の同一又は異なるてもよい炭素原子数1~10の有機基）で表される2価の基、Z²は酸素原子、又は、2価の同

50

一若しくは異なってもよい炭素原子数1~10の有機基である。)

で表される構造を分子中に少なくとも1つ有するオルガノポリシロキサン、及び、

【0009】

(B) 硬化触媒として有効量の有機過酸化物

を含有してなる加熱硬化型シリコーン組成物を提供するものである。

また、本発明は、上記の加熱硬化型シリコーン組成物の硬化物からなる部材を備える発光ダイオード素子を提供する。

【発明の効果】

【0010】

即ち、上記組成物は、硬化により耐熱性、耐変色性に優れた透明硬化物を与える。したがって、この組成物は発光ダイオード素子用として好適であり、該素子の保護(封止)、接着、波長変更・調整の材料、及びレンズ材料として有用である。10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。なお、以下の説明において、ポリスチレン換算の重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにて測定したものである。20

【0012】

[加熱硬化型シリコーン組成物]

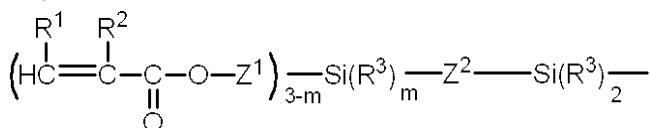
以下、本発明に係る加熱硬化型シリコーン組成物を順を追って説明する。20

- (A) 成分 -

(A) 成分としては、一般式(1)：

【0013】

【化2】



(1)

【0014】

(式中、mは0、1又は2の整数、R¹は水素原子、フェニル基又はハロゲン化フェニル基、R²は水素原子又はメチル基、R³は1価の同一又は異なる炭素原子数1~10の有機基、Z¹は-R⁴-、-R⁴O-、又は、-R⁴(CH₃)₂SiO- (ここで、R⁴は2価の同一又は異なる炭素原子数1~10の有機基)で表される2価の基、Z²は酸素原子、又は、2価の同一若しくは異なる炭素原子数1~10の有機基である。)

で表される構造を分子中に少なくとも1つ有するオルガノポリシロキサンが使用される。

【0015】

一般式(1)において、R³で示される炭素原子1~10の一価有機基としては、通常炭素原子数1~10、好ましくは1~8程度のものが挙げられ、具体的にはメチル基、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、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基などの炭化水素基；これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換した置換炭化水素基、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロブロピル基等のハロゲン置換アルキル基、シアノエチル基等が挙げられ、さらにこれらの置換または非置換の炭化水素基において炭化水素鎖の一部にエーテル結合(エーテル性酸素原子)、アミド結合などを含むものも含まれる。40

50

【0016】

R^4 又は Z^2 表される 2 倍の炭素原子数 1~10 の有機基の例としては、2 倍の置換または非置換の炭化水素基、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基等のアルキレン基等が挙げられ、これらの炭化水素基の水素原子の一部又は全部はフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換されてもよく、さらに、これらの炭化水素鎖中にエーテル結合、アミド結合等を含むものも包含される。

【0017】

上記一般式(1)においては、

Z^1 が $-R^4-$ で表される 2 倍の有機基であるときは、 Z^2 は酸素原子であることが好ましく、

Z^1 が $-R^4O-$ 又は $-R^4(CH_3)_2SiO-$ で表される 2 倍の基であるときは、 Z^2 は 2 倍の同一又は異なるてもよい炭素原子数 1~10 の有機基であることが好ましい。

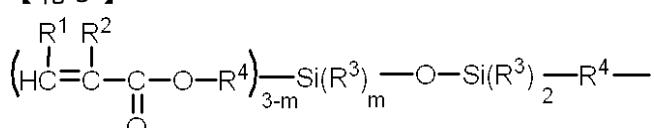
【0018】

上記一般式(1)で表される構造は、好ましい一実施形態において、下記一般式(2)

:

【0019】

【化3】



10

20

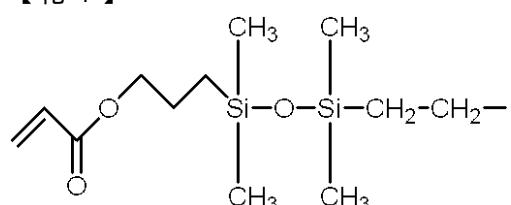
(2)

(式中、 m 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は一般式(1)に関して定義の通りである。)

で表される構造中にその一部として存在する。この一般式(2)の具体例としては、

【0020】

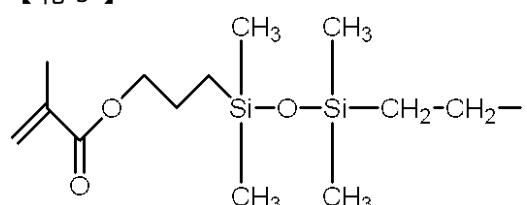
【化4】



30

【0021】

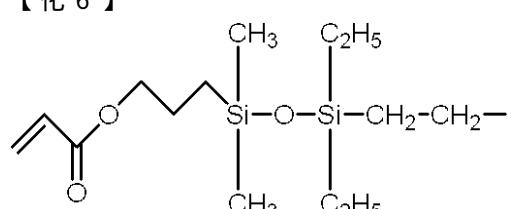
【化5】



40

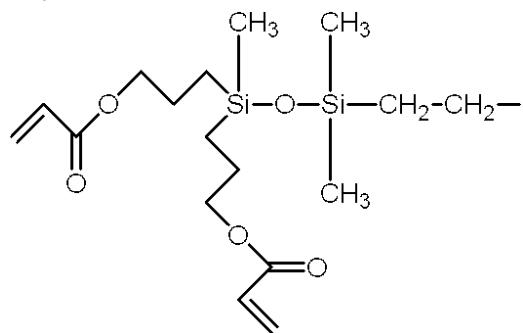
【0022】

【化6】



【0023】

【化7】



10

等が挙げられる。

【0024】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは、分子中に存在する全シロキサン単位に対してSiO₂単位を平均で0.1mol%以上であることが好ましく、1~50mol%であることがより好ましい。

【0025】

以下に(A)成分のオルガノポリシロキサンを例示する。

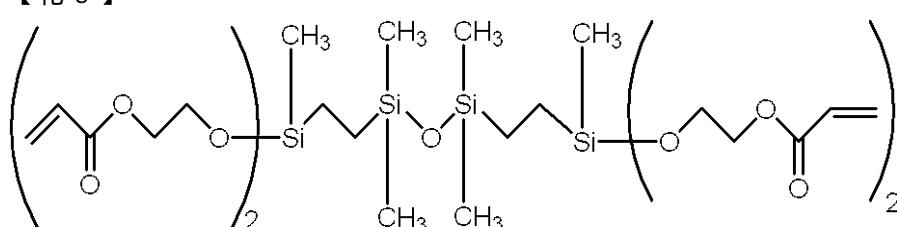
【0026】

(a-1)

20

【0027】

【化8】



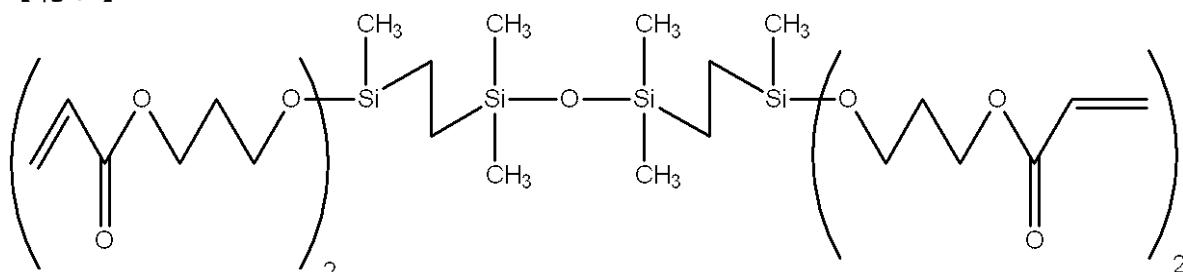
【0028】

(a-2)

30

【0029】

【化9】



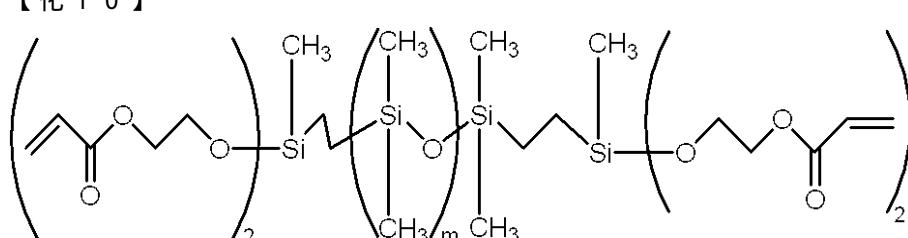
40

【0030】

(a-3)

【0031】

【化10】



50

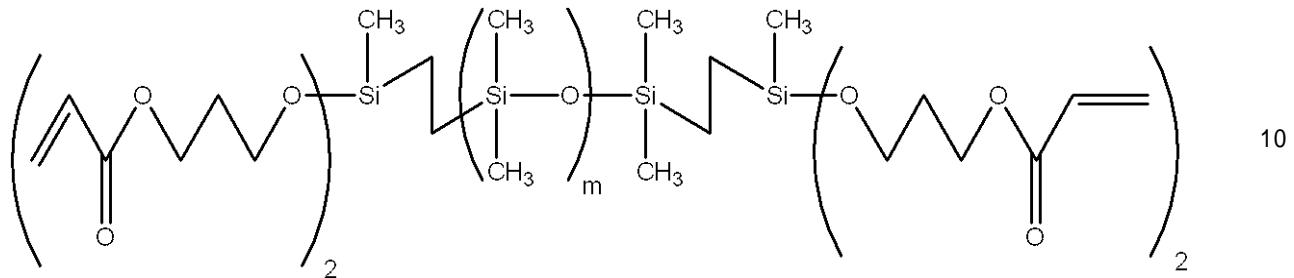
(但し、mは2～150の整数を示す)

【0032】

(a-4)

【0033】

【化11】



(但し、mは2～150の整数を示す)

【0034】

(a-5)

【0035】

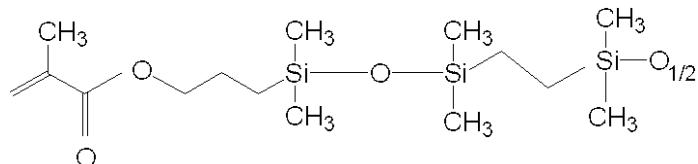
下記のMA単位とM単位とQ単位とからなり、これら単位のモル比がMA:M:Q=1:4:6であって、ポリスチレン換算の重量平均分子量が5000であるオルガノポリシロキサン。

20

・MA単位：

【0036】

【化12】

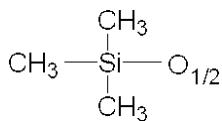


30

・M単位：

【0037】

【化13】



・Q単位：

【0038】

SiO₄/2

【0039】

(a-6)

【0040】

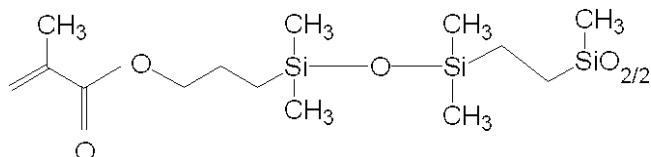
下記のMA-D単位とD単位とT単位とからなり、モル比がMA-D:D:T=2:6:7であって、ポリスチレン換算の重量平均分子量が3500であるオルガノポリシロキサン。

40

・MA-D単位：

【0041】

【化14】



・D単位：

【0042】

 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$

10

・T単位：

【0043】

 $\text{CH}_3-\text{SiO}_{3/2}$

【0044】

これらのオルガノポリシロキサンは(A)成分として一種単独でも二種以上組合わせて使用することもできる。

【0045】

- (B)成分 -

(B)成分の有機過酸化物は、硬化剤(触媒)として作用し、本発明のシリコーン組成物を硬化させてシリコーンゴムまたは樹脂に転化させるものである。

20

【0046】

有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾエート、o-メチルベンゾイルパーオキサイド、p-メチルベンゾイルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン、1,6-ビス(p-トルオイルパーオキシカルボニルオキシ)ヘキサン、ジ(4-メチルベンゾイルパーオキシ)ヘキサメチレンビスカーボネート等が挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0047】

30

該(B)成分の添加量は触媒としての有効量でよい。通常、(A)成分のオルガノポリシロキサン合計量100質量部に対して0.01~5質量部が好ましく、特に0.05~3質量部を配合することが好ましい。

【0048】

- その他の成分 -

本発明の組成物には、必要に応じて、本発明の目的、効果を害さない範囲でその他の成分を配合することができる。

【0049】

・反応性希釈材：

組成物の粘度や硬化物の硬度を調整する等の目的で、シリコーンを含む反応性希釈剤や、シリコーンを含まない反応性希釈剤を添加することが出来る。

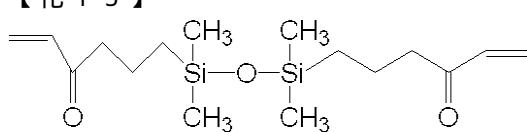
40

【0050】

シリコーンを含む反応性希釈剤としては、以下の化学式で例示されるオルガノポリシロキサンが挙げられ、1種単独でも二種以上を組合わせて使用することができる。

【0051】

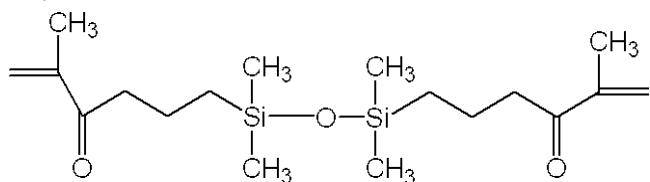
【化15】



【0052】

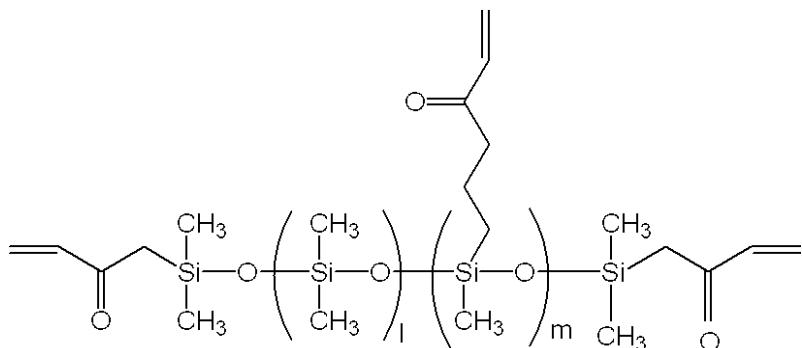
50

【化16】



【0053】

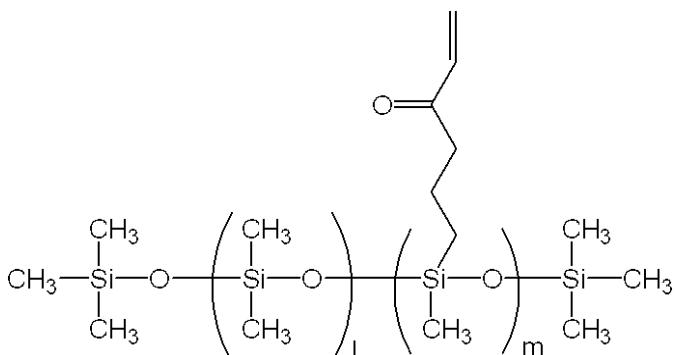
【化17】



(式中、I=18、m=180)、

【0054】

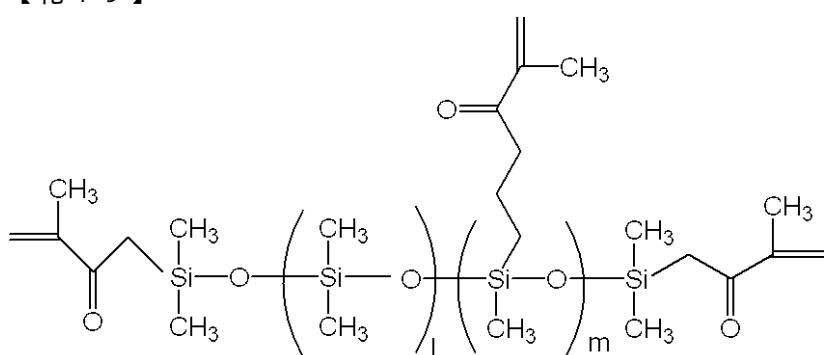
【化18】



(式中、I=20、m=180)、

【0055】

【化19】



(式中、I=18、m=180)

【0056】

シリコーンを含まない反応性希釈剤としては、 $H_2C=CGCO_2R^5$ によって示されるような(メタ)アクリレート類があり、上記式中、Gは、水素、ハロゲン、または炭素原子数1~約4個のアルキルであり； R^5 は、炭素原子数1~約16個のアルキル、シクロアルキル、アルケニル、シクロアルケニル、アルカリル、アラルキルまたはアリール基から選ばれ、これらのいずれかは、必要に応じ、シラン、ケイ素、酸素、ハロゲン、カルボニル、ヒドロキシル、エステル、カルボン酸、尿素、ウレタン、カルバメート、アミン、アミド、イオウ、

10

20

30

40

50

スルホネート、スルホン等で置換または封鎖し得る。

【0057】

反応性希釈剤としてとりわけ望ましい(メタ)アクリレート類のより具体的な例としては、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノール-A(メタ)アクリレート(“EBIPA”または“EBIPMA”)のようなビスフェノール-Aジ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフラン(メタ)アクリレートおよびジ(メタ)アクリレート、シトロネリルアクリレートおよびシトロネリルメタクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート(“HDDA”または“HDDM A”)、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラヒドロジシクロペニタジエニル(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート(“ETTA”)、トリエチレングリコールジアクリレートおよびトリエチレングリコールジメタクリレート(“TRIEGMA”)、イソボルニルアクリレートおよびイソボルニルメタクリレート等がある。10

もちろん、これらの(メタ)アクリレート類の二種以上の組合せも反応性希釈剤として使用できる。

【0058】

上記反応性希釈剤は、必要に応じて配合してもよい任意成分であり、その配合量は、通常、(A)成分100質量部に対して約30質量部以下(即ち、0~約30質量部)程度とされるものであるが、反応性希釈剤を使用する場合には(A)成分100質量部に対して約0.01~約30質量部の範囲内で、例えば約0.05~約10質量部配合すればよい。20

【0059】

- ・改質剤：

本発明の組成物は、特定の用途において所望されるような硬化または未硬化特性を改变させる他の成分も含ませ得る。例えば、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、トリアルキル-またはトリアリル-イソシアヌレート、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等のような接着促進剤を、約20質量%までの量で含ませ得る。

【0060】

また、約30重量%までの量で非(メタ)アクリルシリコーン希釈剤または可塑剤を添加することができる。非(メタ)アクリルシリコーン類としては、25において100~500mPa·sの粘度を有するトリメチルシリル末端化オイル、およびシリコーンゴムである。非(メタ)アクリルシリコーン類は、ビニル基のような共重合性基を含んでもよい。30

【0061】

- ・無機充填剤：

この組成物には、目的とする透明性を失わない量の無機充填剤を添加しても良い。すなわち、ヒュームドシリカのような補強用シリカ類であってもよいし、それは未処理のまま(親水性)でも、処理して疎水性にしたものでもよい。いずれの補強用ヒュームドシリカも使用できる。

- ・酸化防止剤：

この組成物には、透明性を維持するために、ブチルヒドロキシトルエン・P-メトキシフェノール等の酸化防止剤を添加してもよい。40

【0062】

- 調製及び硬化 -

本発明は、組成物の調製方法も提供し、その方法の各工程は、上述の各成分を使用し、一緒に混合することを含む。本発明の組成物は通常80~200、特に100~180において加熱することにより硬化させることができる。

本発明の組成物から得られる硬化物の物理特性は、一般式(1)の反応性シリコーンの分子量、使用する硬化方法に依存する。一般に、反応性シリコーンの分子量が大きいほど、より軟質の硬化反応生成物を与える。50

【0063】

【発光ダイオード素子】

本発明の発光ダイオード素子は、上記加熱硬化型シリコーン組成物の硬化物からなる部材を、例えば、該素子の保護（封止）、接着、波長変更・調整のために、被覆、封止体として、又はレンズとして備える。本発明の組成物は、通常 $3,000 \sim 8,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、特には $4,000 \sim 6,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の低粘度の液状で、なおかつ、チキソ性もなく、通常のポッティングが可能な材料であるため、上記の各用途に適用する際には、一般的に封止又は被覆したいヶ所に本願組成物を注型して硬化させることにより容易に行うことができる。

【実施例】

10

【0064】

以下、本発明の実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【実施例1～3】

【0065】

下記(A)成分および(B)成分を用意し、表1に示す組成のシリコーン組成物を調製した。得られた組成物をシート状に成形し、150℃で4時間の加熱という硬化条件で硬化させ、厚さ2mmの硬化物シートを作製した。その硬化物の硬さ・透過率を下記方法で評価した。結果を表2に示す。

【0066】

20

硬さ：JIS6249の規定に順じて、島津製作所製デュロメータタイプAにより測定した。

【0067】

光透過率：作成した硬化物の試料の光透過率を分光光度計（日立製作所製U-3310）を用いて400nmの波長で測定し初期値とした。次にその試料を150℃の乾燥機内に暴露した状態で500時間処理後の光透過率を測定した。

【0068】

【(A)成分】

(A-1)

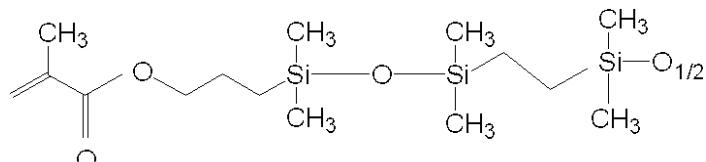
下記のMA単位とM単位とQ単位とからなり、これら単位のモル比がMA:M:Q=1:4:6であって、ポリスチレン換算の重量平均分子量が5000であるオルガノポリシロキサン、

30

・MA単位：

【0069】

【化20】



40

・M単位：

【0070】

$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

・Q単位：

【0071】

$\text{SiO}_{4/2}$

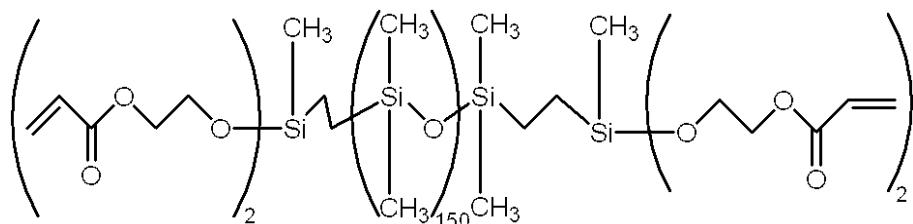
【0072】

(A-2)

【0073】

50

【化21】



【0074】

(A-3)

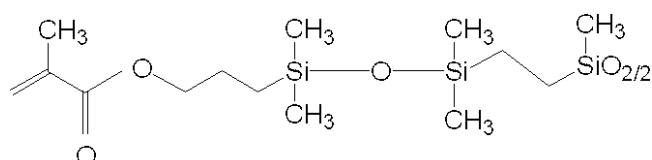
下記のMA-D単位とD単位とT単位とからなり、モル比がMA-D:D:T=2:6:7であ
って、ポリスチレン換算の重量平均分子量が3500であるオルガノポリシロキサン。

10

・MA-D単位:

【0075】

【化22】



20

・D単位:

【0076】

(CH₃)₂SiO_{2/2}

・T単位:

【0077】

CH₃-SiO_{3/2}

〔(B)成分〕

(B) 1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン(商品名:パーへキサC、日本油脂株式会社製)

【0078】

30

【表1】

	実施例1	実施例2	実施-3
(A-1)	80	70	
(A-2)	20	30	40
(A-3)			60
(B)	1	1	1

【0079】

40

[比較例1]

(C₆H₅)SiO_{3/2}単位、(CH₂=CH)(CH₃)SiO_{2/2}単位及び(C₆H₅)₂SiO_{2/2}単位からなり、平均組成が、

(CH₃)_{0.65}(C₆H₅)_{0.55}(CH₂=CH)_{0.25}SiO_{1.28}

で示されるオルガノポリシロキサン樹脂共重合体(シリコーンレジン)100質量部

に対して、ケイ素原子に結合したメチル基、フェニル基、水素原子(SiH基)の合計に
てフェニル基を20モル%有する水素ガス発生量が150ml/gである25において粘度10mPa·sのフェニルメチルハイドロジェンシロキサンを20質量部、

エチニルシクロヘキサノールを0.2質量部、この混合物に白金触媒を白金原子として
20ppm添加して組成物を調製した。この組成物をガラス板で組んだ型の中に3mm厚

50

になるよう流し込み、120°で30分加熱して硬化させた。得られた硬化物を型より脱型後、180°の乾燥機内で2時間ポストキュアを行い、サンプルを得た。

【0080】

【比較例2】

$(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位、 $(CH_2=CH)(CH_3)SiO_{2/2}$ 単位及び $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 単位からなり、平均組成が、

$(CH_3)_{0.65}(C_6H_5)_{0.55}(CH_2=CH)_{0.25}SiO_{1.28}$

で示されるオルガノポリシロキサン樹脂共重合体（シリコーンレジン）の100質量部に対して、ケイ素原子に結合したメチル基、フェニル基、水素原子（SiH基）の合計に対してフェニル基を20モル%有する水素ガス発生量が150ml/gである25において粘度10mPa·sのフェニルメチルハイドロジェンシロキサンを20質量部、ケイ素原子に結合したメチル基、フェニル基、水素原子（SiH基）の合計に対してフェニル基を10モル%有する水素ガス発生量が120ml/gである25において粘度20mPa·sのフェニルメチルハイドロジェンシロキサンを10質量部、エチニルシクロヘキサノールを0.2質量部、白金触媒を白金原子として20ppm添加して組成物を調製した。この組成物を比較例1と同様の型に流し込み、120°で30分加熱して硬化させた。得られた硬化物を型より脱型後、180°の乾燥機内で2時間ポストキュアを行い、サンプルを得た。

【比較例3】

一般的に砲弾型LEDに使用されている透明エポキシ材料入手し、実施例1と同様に型に流し込み、150°で8時間の硬化を行い、サンプルを得た。

【0081】

比較例1～3で得られた硬化物について、実施例1～3と同様にして硬さ、透過率（初期値及び150°C×500時間加熱処理後）を測定した。結果を表2に示す。

【0082】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
硬さ	70	60	80	90	90	85
透過率 (%)	88	87	88	88	88	90
150°C×500時間後						
透過率 (%)	87	87	87	72	70	65

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明の加熱硬化型シリコーン組成物は、発光ダイオード素子の保護、接着、波長変更・調整、レンズ材料に好適に使用することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭58-173174(JP,A)
特開昭63-186719(JP,A)
特開平01-304108(JP,A)
特開昭62-119141(JP,A)
特開平03-166262(JP,A)
特開2007-314758(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 F	2 9 0 / 0 0	-	2 9 0 / 1 4
C 08 F	2 9 9 / 0 0	-	2 9 9 / 0 8