

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5621819号
(P5621819)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl. F I
 CO8L 83/07 (2006.01) CO8L 83/07
 CO8L 83/05 (2006.01) CO8L 83/05
 CO8K 5/01 (2006.01) CO8K 5/01
 HO1L 33/48 (2010.01) HO1L 33/00 400

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-184135 (P2012-184135)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成24年8月23日 (2012.8.23)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2013-147633 (P2013-147633A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成25年8月1日 (2013.8.1)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成25年5月21日 (2013.5.21)		特許業務法人SSINPAT
(31) 優先権主張番号	特願2011-278160 (P2011-278160)	(72) 発明者	野村 博幸
(32) 優先日	平成23年12月20日 (2011.12.20)		東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	中西 康二
早期審査対象出願			東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
前置審査		(72) 発明者	根本 哲也
			東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、硬化物および光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルケニル基を有するポリシロキサン(A)、メチルシクロヘキサンおよび1分子当たり少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するポリシロキサン(D)を含有し、前記ポリシロキサン(A)がアリール基を有し、前記ポリシロキサン(A)に含まれるアリール基の含有量が、ポリシロキサン(A)中に含まれる全Si原子の数を100モル%とするとき30~120モル%であり、メチルシクロヘキサンの含有割合が、0.1~1000ppmwであるLED用硬化性組成物。

【請求項2】

請求項1に記載のLED用硬化性組成物を硬化することにより得られる硬化物を有するLED。

10

【請求項3】

半導体発光素子と、該半導体発光素子を被覆する前記硬化物とを有する、請求項2に記載のLED。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、硬化物および光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

20

付加硬化型シリコンゴム組成物は、耐候性、耐熱性、硬度、伸び等のゴムの性質に優れた硬化物を形成することからLEDのパッケージ封止剤等の種々の用途に使用されている。しかし、その硬化物の表面にタックがあるため埃が付着し、また、製品の選別に使うパーツフィダーで、パッケージ同士が粘着する等の問題がある。

【0003】

タックをなくすためには、硬質シリコン樹脂を用いればよいが、その硬化物は耐衝撃性が低く、特に熱衝撃によりクラックが発生し易いという問題がある。

そこで、両者の特性を利用して、付加硬化型のシリコンゴム組成物にレジン状のオルガノポリシロキサンを配合することにより硬化物の強度を向上させる方法、および付加硬化型のシリコンゴム組成物の硬化物の上にレジンを被覆する方法などが提案されている

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-99835号公報

【特許文献2】特開2007-103494号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、タックが低減された硬化物を得ることができる硬化性組成物、および該硬化性組成物から得られる硬化物、該硬化物を有する光半導体装置を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記目的を達成する本発明は以下のとおりである。

[1] アルケニル基を有するポリシロキサン(A)、飽和炭化水素化合物(B)および1分子当たり少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するポリシロキサン(D)を含有する硬化性組成物。

[2] 飽和炭化水素化合物(B)の沸点が、1気圧下、50 ~ 150 である前記[1]に記載の硬化性組成物。

30

[3] 飽和炭化水素化合物(B)の含有割合が、0.1 ~ 5000 ppmである前記[1]または[2]に記載の硬化性組成物。

[4] 飽和炭化水素化合物(B)が、飽和脂環式炭化水素化合物である前記[1] ~ [3]のいずれかに記載の硬化性組成物。

【0007】

[5] アルケニル基を有するポリシロキサン(A)が、アリアル基を有するポリシロキサンである前記[1] ~ [4]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[6] アルケニル基を有するポリシロキサン(A)、飽和炭化水素化合物(B)および1分子当たり少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するポリシロキサン(D)を含有する硬化性組成物の製造方法であって、前記ポリシロキサン(A)およびポリシロキサン(D)の少なくともいずれか一方を、前記飽和炭化水素化合物(B)を合成溶媒として用いて合成し、得られたポリシロキサン含有合成溶液の濃縮物を用いることを特徴とする硬化性組成物の製造方法。

40

[7] 前記[1] ~ [5]のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化することにより得られる硬化物。

[8] 半導体発光素子と、該半導体発光素子を被覆する、前記[7]に記載の硬化物とを有する光半導体装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明の硬化性組成物は、タックが十分に低減された硬化物を形成することができる。

50

本発明の硬化性組成物から形成された硬化物を封止材等として有する光半導体装置は、硬化物の表面に埃等が付着するおそれが小さく、また、製品の選別に使うパーツフィダーで、パッケージ同士が粘着する等の問題が生じるおそれが小さい。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、光半導体装置の一具体例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、アルケニル基を有するポリシロキサン(A)、飽和炭化水素化合物(B)および1分子当たり少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するポリシロキサン(D)を含有する。本発明の硬化性組成物は、その他、ヒドロシリル化反応用触媒(C)や添加剤を含有することができる。

なお、本発明において「ポリシロキサン」とは、シロキサン単位(Si-O)が2個以上結合した分子骨格を有する化合物を意味する。

【0011】

ポリシロキサン(A)

ポリシロキサン(A)は、アルケニル基を有するポリシロキサンである。ポリシロキサン(A)は本組成物の主成分であり、ポリシロキサン(D)とのヒドロシリル化反応により硬化し、硬化物の主体となる。

【0012】

ポリシロキサン(A)は、ポリシロキサン(D)とのヒドロシリル化反応により硬化しうる限り特に制限はない。

ポリシロキサン(A)は、ポリシロキサン(D)と同一の化合物であってもよい。すなわち、ポリシロキサン(A)およびポリシロキサン(D)は、同一分子内にアルケニル基と少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子とを有するポリシロキサンであってもよい。このようなポリシロキサンは、本組成物の主剤であると同時に架橋剤として機能する。

【0013】

ポリシロキサン(A)が有するアルケニル基としては、たとえば、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、イソブテニル基、ペンテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基およびシクロヘキセニル基等が挙げられる。これらの中でも、ビニル基、アリル基およびヘキセニル基が好ましい。

【0014】

ポリシロキサン(A)におけるアルケニル基の含有量は、ポリシロキサン(A)中に含まれる全Si原子の数を100モル%とするとき、3~50モル%であることが好ましく、より好ましくは5~40モル%であり、さらに好ましくは10~30モル%である。アルケニル基の含有量が前記範囲内であると、ポリシロキサン(A)とポリシロキサン(D)とのヒドロシリル化反応が好適に進み、強度の強い硬化物を得られる。

【0015】

ポリシロキサン(A)は、アリール基を有するポリシロキサンであることが好ましい。ポリシロキサン(A)がアリール基を有すると、LED封止材として用いた時に高い輝度を得られるという特性が発現する。ポリシロキサン(A)中に含まれる全Si原子の数を100モル%とするとき、ポリシロキサン(A)に含まれるアリール基の含有量は30~120モル%であることが好ましく、より好ましくは50~110モル%、さらに好ましくは70~100モル%である。アリール基の含有量が30~120モル%の範囲内にあるとき、本組成物から輝度が高く、屈折率の高い硬化膜が得られる。前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0016】

ポリシロキサン(A)は、下記式(1)で示されるポリシロキサンであることが好ましい。ポリシロキサン(A)が、このようにポリシロキサン鎖を構成する同一のケイ素原子

10

20

30

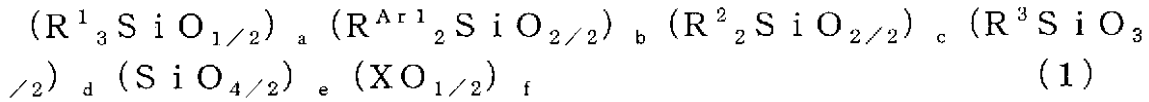
40

50

に2個のアリール基が結合しているシロキサン単位を有すると、本願の硬化性組成物から得られる硬化物の耐湿性が高くなる。

【0017】

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはグリシドキシアルキル基を示す。 R^{Ar1} はアリール基を示す。Xは水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。a、c、eおよびfはそれぞれ独立に0以上の整数を示す。bおよびdはそれぞれ独立に1以上の整数を示す。)

10

【0018】

式(1)中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基またはグリシドキシアルキル基を示す。すなわち、符号aが付された1つのシロキサン単位(構造単位)については、3個存在する R^1 は、それぞれ独立に、アルキル基であっても、アルケニル基であっても、アリール基であっても、グリシドキシアルキルであってもよい。たとえば3個の R^1 のうち2個以上の R^1 がアルキル基である場合、そのアルキル基は同じアルキル基であっても、異なるアルキル基であってもよい。符号aが2以上の整数である場合、符号aが付された各シロキサン単位は同じであっても異なってもよい。 R^2 および R^3 についても R^1 と同様である。

20

【0019】

ただし、符号aが付されたシロキサン単位に存在する R^1 、符号cが付されたシロキサン単位に存在する R^2 および符号dが付されたシロキサン単位に存在する R^3 のうち少なくとも2つはアルケニル基であり、上記式(1)で示されるポリシロキサン(A)1分子の中に少なくとも2つのアルケニル基が存在する。たとえば、符号aが付された1つのシロキサン単位に存在する3個の R^1 のうち1個がアルケニル基であり、そのシロキサン単位が2個以上存在してもよい。符号aが付された1つのシロキサン単位に存在する3個の R^1 のうち2個以上がアルケニル基であり、そのシロキサン単位が1個以上存在してもよい。符号aが付された1つのシロキサン単位に存在する3個の R^1 のうち1個がアルケニル基であり、そのシロキサン単位が1個存在し、符号cが付された1つのシロキサン単位に存在する2個の R^2 のうち1個がアルケニル基であり、そのシロキサン単位が1個以上存在してもよい。

30

【0020】

また、符号cが付されたシロキサン単位については、同一のケイ素原子に結合する2つの R^2 のうち、一方の R^2 がアリール基である場合には、他方の R^2 はアリール基ではない。

【0021】

前記アルキル基としては、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、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ボルニル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等を挙げることができる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

40

【0022】

前記アルケニル基としては、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、イソブテニル基、ペンテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基およびシクロヘキセニル基等を挙げることができる。これらの中でも、ビニル基、アリル基およびヘキセニル基が好ましい。

【0023】

前記アリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等を挙げることができる。これらの中でも、フェニル基が好ましい。

前記グリシドキシアルキル基としては、グリシドキシプロピル等を挙げることができる

50

。

【0024】

式(1)中、 R^{Ar1} はアリアル基を示す。 R^{Ar1} が表わすアリアル基は、前記 R^1 、 R^2 および R^3 が表わすアリアル基と同様である。

式(1)中、 X は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。

【0025】

式(1)中、 a 、 c 、 e および f はそれぞれ独立に0以上の整数を示す。 b および d はそれぞれ独立に1以上の整数を示す。

ポリシロキサン(A)が、符号 b が付されたシロキサン単位、すなわちポリシロキサン鎖を構成する同一のケイ素原子に2個のアリアル基が結合しているシロキサン単位を有することにより、本硬化性組成物から得られる硬化物の耐湿性が向上する。

10

【0026】

a 、 b 、 c 、 d 、 e および f の合計を100%とした場合、 a の割合は、好ましくは0~70%、より好ましくは0~40%である。 b の割合は、好ましくは1~70%、より好ましくは1~40%である。 c の割合は、好ましくは0~70%、より好ましくは0~40%である。 d の割合は、好ましくは1~80%、より好ましくは30~70%である。 e の割合は、好ましくは0~50%、より好ましくは0~20%である。 f の割合は、好ましくは0~40%、より好ましくは0~10%である。

【0027】

ポリシロキサン(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が100~50000の範囲にあることが好ましく、500~5000の範囲にあることがより好ましい。ポリシロキサン(A)の重量平均分子量が前記範囲内にあると、本組成物を用いて封止材を製造する際に取扱いやすく、また本組成物から得られる硬化物は光半導体封止材として十分な強度を有する。

20

【0028】

ポリシロキサン(A)の製造方法としては、特開平6-9659号公報、特開2003-183582号公報、特開2007-008996号公報、特開2007-106798号公報、特開2007-169427号公報および特開2010-059359号公報等に記載された公知の方法、たとえば、適当な合成溶媒中で各単位源となるクロロシランやアルコキシシランを共加水分解する方法や、共加水分解物をアルカリ金属触媒などにより平衡化反応する方法などが挙げられる。合成溶媒として飽和炭化水素化合物(B)を用いてポリシロキサン(A)を合成すると、得られたポリシロキサン(A)含有合成溶液には飽和炭化水素化合物(B)が含有されているので、その濃縮物を用いて硬化性組成物を調製すれば、飽和炭化水素化合物(B)を添加する操作を省略することができる。

30

【0029】

飽和炭化水素化合物(B)

本発明の硬化性組成物は、ポリシロキサン(A)およびポリシロキサン(D)とともに飽和炭化水素化合物(B)を含有することにより、タックが十分に低減された硬化物を形成することができる。

【0030】

飽和炭化水素化合物(B)としては、 n -ペンタン(36)、 n -ヘキサン(69)、 n -ヘプタン(98)、 n -オクタン(126)、等の飽和脂肪族炭化水素化合物；メチルシクロヘキサン(101)、シクロヘキサン(81)、エチルシクロヘキサン(130)、ジメチルシクロヘキサン(124)、シクロヘプタン(118)、シクロオクタン(149)、等の飽和脂環式炭化水素化合物；を挙げることができる(括弧内は1気圧下での沸点を示す)。これらの中でも飽和脂環式炭化水素化合物が、硬化物のタックをより効果的に低減することができることから好ましい。

40

【0031】

飽和炭化水素化合物(B)の沸点は、1気圧下で50~150であることが好ましく、より好ましくは70~140、さらに好ましくは80~130である。飽和炭化

50

水素化合物 (B) の沸点が 1 気圧下で 50 ~ 150 であると、硬化物のタックをより低減できる。

【0032】

本発明の硬化性組成物において、飽和炭化水素化合物 (B) の含有割合は、0.1 ~ 5000 ppm であることが好ましく、より好ましくは 0.1 ~ 1000 ppm、さらに好ましくは 0.1 ~ 100 ppm である。飽和炭化水素化合物 (B) の含有割合が前記範囲内であると、硬化物のタックをより効果的に低減することができる。

【0033】

ポリシロキサン (D)

ポリシロキサン (D) は、1 分子当たり少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するポリシロキサンである。すなわちポリシロキサン (D) は、1 分子当たり少なくとも 2 個の Si-H 基 (ヒドロシリル基) を有する。ポリシロキサン (D) はポリシロキサン (A) に対する架橋剤であり、ポリシロキサン (A) とのヒドロシリル化反応により硬化物を形成する。

10

【0034】

ポリシロキサン (D) としては、従来のヒドロシリル系ポリシロキサン組成物において架橋剤として使用されている、1 分子当たり少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するポリシロキサンであればよい。

【0035】

前述のとおり、ポリシロキサン (D) はポリシロキサン (A) と同一の化合物であってもよい。

20

ポリシロキサン (D) の具体例としては、特許文献 1 ~ 2 に記載されたオルガノハイドロジェンポリシロキサンなどを挙げるができる。

【0036】

ポリシロキサン (D) は、たとえば、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシランと、1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンなどのハイドロジェンシロキサンとを公知の方法により適当な合成溶媒中で反応させることにより得ることができる。合成溶媒として飽和炭化水素化合物 (B) を用いてポリシロキサン (D) を合成すると、得られたポリシロキサン (D) 含有合成溶液には飽和炭化水素化合物 (B) が含有されているので、その濃縮物を用いて硬化性組成物を調製すれば、飽和炭化水素化合物 (B) を添加する操作を省略することができる。

30

【0037】

本発明の硬化性組成物におけるポリシロキサン (D) の含有量としては、ポリシロキサン (A) 中のアルケニル基量に対するポリシロキサン (D) 中のケイ素原子結合水素原子量のモル比が 0.1 ~ 5 となる量であることが好ましく、より好ましくは 0.5 ~ 2、さらに好ましくは 0.7 ~ 1.4 となる量である。ポリシロキサン (D) の含有量が前記範囲内であると、組成物の硬化は十分に進行し、また、得られる硬化物は十分な耐熱性を有する。

【0038】

ヒドロシリル化反応用触媒 (C)

ヒドロシリル化反応用触媒 (C) は、ヒドロシリル化反応を促進するための触媒である。

40

ヒドロシリル化反応用触媒 (C) としては、従来のヒドロシリル系ポリシロキサン組成物においてヒドロシリル化反応用触媒として使用されている触媒であれば特に制限されることなく使用することができる。

【0039】

ヒドロシリル化反応用触媒 (C) の具体例としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒を挙げるができる。これらの中で、本組成物の硬化促進の観点から白金系触媒が好ましい。白金系触媒としては、白金 - アルケニルシロキサン錯体等が挙げられる。アルケニルシロキサンとしては、たとえば、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テト

50

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等が挙げられる。特に、錯体の安定性の観点から、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトララメチルジシロキサンが好ましい。

【0040】

本発明の硬化性組成物におけるヒドロシリル化反応用触媒(C)は、ポリシロキサン(A)とポリシロキサン(D)とのヒドロシリル化反応が現実的に進行する量、たとえば硬化性組成物中0.01ppm~10000ppmを用いる。

【0041】

添加剤

本発明の硬化性組成物は、本発明の目的が達成されるかぎり、必要に応じて、たとえば、フュームドシリカ、石英粉末等の微粒子状シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機充填剤、エチニルシクロヘキサノール、シクロ-テトラメチルテトラビニルテトラシロキサン等の反応遅延剤、ジフェニルビス(ジメチルビニルシロキシ)シラン、フェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン、ジフェニルビス(ジメチルヒドロキシシロキシ)シラン等の希釈剤、顔料、難燃剤、耐熱剤、酸化防止剤等の添加剤を含有することができる。

【0042】

組成物の製造方法

本発明の硬化性組成物は、前記各成分、すなわちポリシロキサン(A)、飽和炭化水素化合物(B)、ポリシロキサン(D)、必要に応じてヒドロシリル化反応用触媒(C)および添加剤をミキサー等公知の方法により均一に混合することによって製造することができる。

【0043】

また、ポリシロキサン(A)やポリシロキサン(D)などのポリシロキサンを、飽和炭化水素化合物(B)を合成溶媒として用いて合成し、得られたポリシロキサン含有合成溶液の濃縮物を、ヒドロシリル化反応用触媒(C)などの他の成分に混合することによって製造することもできる。

【0044】

本発明の硬化性組成物の25における粘度としては、好ましくは1~1000000mPa·sであり、より好ましくは10~10000mPa·sである。粘度がこの範囲内であると、本組成物の操作性が向上する。

【0045】

本発明の硬化性組成物は、1液として調製することもできるし、2液に分けて調製し、使用時に2液を混合して使用することもできる。必要に応じて、アセチレンアルコール等の硬化抑制剤を少量添加してもよい。

【0046】

<硬化物>

本発明の硬化性組成物を硬化することにより硬化物を得られる。

本発明の硬化性組成物を硬化する方法としては、たとえば、硬化性組成物を基板上に塗布した後、100~180で1~13時間加熱する方法を挙げられる。

【0047】

<光半導体装置>

本発明の光半導体装置は、半導体発光素子と、該半導体発光素子を被覆する前記硬化物とを有する。本発明の光半導体装置は、半導体発光素子に前記硬化性組成物を被覆し、その組成物を硬化することによって得られる。硬化性組成物を硬化する方法は上述のとおりである。

【0048】

光半導体装置としては、LED(Light Emitting Diode、発光ダイオード)およびLD(Laser Diode)等が挙げられる。

図1は、本発明の光半導体装置の一具体例の模式図である。光半導体装置1は、電極6と、電極6上に設置され、ワイヤー7により電極6と電気的に接続された半導体発光素子

10

20

30

40

50

2と、半導体発光素子2を収容するように配置されたリフレクター3と、リフレクター3内に充填され、半導体発光素子2を封止する封止材4を有する。封止材4は、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる。封止材4中には、シリカや蛍光体などの粒子5が分散している。

【0049】

前述のとおり、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる封止材(硬化物)のタックは小さいので、封止材に埃等が付着するおそれが小さく、また、製品の選別に使うパーツフィダーで、パッケージ同士が粘着するおそれは小さい。

【実施例】

【0050】

1. ポリシロキサンの合成

1-1. 構造解析

ポリシロキサンの構造は、 ^{29}Si NMRおよび ^{13}C NMRにて解析した。

【0051】

1-2. 重量平均分子量

重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により下記条件で測定し、ポリスチレン換算値として求めた。

装置: HLC-8120C(東ソー社製)

カラム: TSK-gel Multipore HXL-M(東ソー社製)

溶離液: THF、流量0.5 mL/min、負荷量5.0%、100 μL

【0052】

1-3. ポリシロキサンの合成

[合成例1] ポリシロキサン(A-1)の合成

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン37.3 g、フェニルトリメトキシシラン234 g、ジフェニルジメトキシシラン97.7 g、水55 g、トリフルオロメタンスルホン酸0.3 gおよび重合溶媒であるメチルシクロヘキサン146 gを投入して混合し、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離除去し、上層であるメチルシクロヘキサン溶液層を水洗した。水洗したメチルシクロヘキサン溶液層に水30 gと水酸化カリウム0.3 gと3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン4.4 gとを加え1時間加熱還流した。続いて、メタノールを留去し、過剰の水を共沸脱水で除いた。続いて4時間加熱還流した。反応後のメチルシクロヘキサン溶液は冷却後、酢酸0.3 gで中和し水洗した。水除去後、メチルシクロヘキサンを減圧下に留去し、メチルシクロヘキサン溶液を濃縮して、平均単位式が、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{20} (\text{PhSiO}_{3/2})_{59} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{20} (\text{EpMeSiO}_{2/2})_1$ (Viはビニル基、Meはメチル基、Phはフェニル基、Epはグリシドキシプロピル基を示す。)で示されるポリシロキサン(A-1)を含有するメチルシクロヘキサン溶液を得た。このポリシロキサン(A-1)の重量平均分子量は1600であった。

【0053】

[合成例2] ポリシロキサン(A-2)の合成

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコに1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン37.3 g、フェニルトリメトキシシラン234 g、ジフェニルジメトキシシラン97.7 g、水55 g、トリフルオロメタンスルホン酸0.3 gおよび重合溶媒であるトルエン146 gを投入して混合し、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離除去し、上層であるトルエン溶液層を水洗した。水洗したトルエン溶液層に水30 gと水酸化カリウム0.3 gと3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン4.4 gとを加え1時間加熱還流した。続いて、メタノールを留去し、過剰の水を共沸脱水で除いた。続いて4時間加熱還流した。反応後のトルエン溶液は冷却後、酢酸0.3 gで中和し水洗した。水除去後、トルエンを減圧下に留去し、トルエン溶液を濃縮して、平均単位式が、 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{20} (\text{PhSiO}_{3/2})_{59} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{20} (\text{EpMeSiO}_{2/2})_1$ (Viはビニル基、Meはメチル基、Phはフェニル基、Epはグリシドキシプロピル基を示す。

10

20

30

40

50

)で示されるポリシロキサン(A-2)を含有するトルエン溶液を得た。このポリシロキサン(A-2)の重量平均分子量は1600であった。

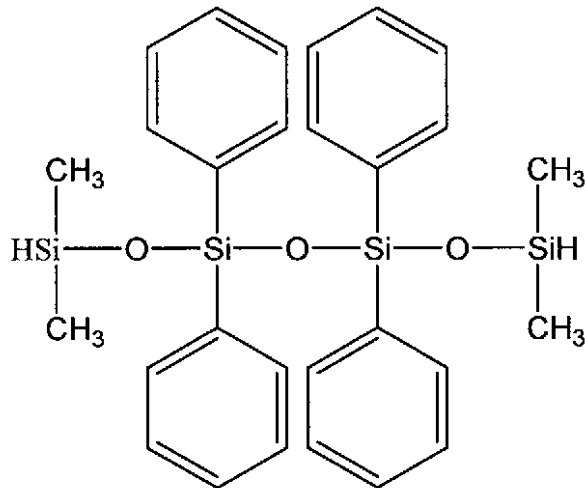
【0054】

[合成例3] ポリシロキサン(D-1)の合成

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにジフェニルジメトキシシラン220gとトリフルオロメタンスルホン酸0.6gを投入して混合し、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン60.5gを加え、攪拌しつつ酢酸108gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、混合液を攪拌しながら50に昇温して3時間反応させた。次いで、80まで昇温し2時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却した後、トルエンと水を加え、良く混合して静置し、水層を分離除去した。上層であるトルエン溶液層を3回水洗した後、減圧濃縮して、下記式(2)に示すポリシロキサン(D-1)を得た。

【0055】

【化2】



(2)

【0056】

[合成例4] ポリシロキサン(A-3)の合成

攪拌機、還流冷却管、投入口、温度計付き四口フラスコにジフェニルジメトキシシラン81gとトリフルオロメタンスルホン酸0.2gを投入して混合し、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン62gを加え、攪拌しつつ酢酸60gを30分間かけて滴下した。滴下終了後、混合液を攪拌しつつ50に昇温して3時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却した後、トルエンと水を加え、良く混合して静置し、水層を分離除去した。上層であるトルエン溶液層を3回水洗した後、減圧濃縮して、ジフェニルビス(ジメチルビニルシロキシ)シラン(以下ポリシロキサン(A-3)と記す。)を得た。

【0057】

2. 硬化性組成物の調製

2-1. メチルシクロヘキサンの含有割合

メチルシクロヘキサンおよびトルエンの含有割合は、ガスクロマトグラフィー(GC)により下記条件で測定した。

装置: Agilent Technologies 7890A

カラム: DB-1701

検出器: FID.

【0058】

2-2. 硬化性組成物の調製

[実施例1]

合成例1で得たポリシロキサン(A-1)のメチルシクロヘキサン溶液を濃縮し、ポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(1)を得た。ポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(

10

20

30

40

50

1)、ポリシロキサン(A-3)、下記C-1、上記D-1および下記E-1成分を下記表1に示す割合で混合し、実施例1の硬化性組成物を得た。硬化性組成物中に含まれるメチルシクロヘキサン(B成分)は、合成例1の重合溶媒由来である。

【0059】

[実施例2および3]

合成例1で得たポリシロキサン(A-1)のメチルシクロヘキサン溶液を濃縮し、実施例1のポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(1)より濃縮度の高いポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(2)と、さらに濃縮度の高いポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(3)とを得た。ポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(1)の代わりにポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(2)を用いたこと以外は実施例1と同様の手順にて、下記表1に示す割合で各成分を混合し、実施例2の硬化性組成物を得た。ポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(1)の代わりにポリシロキサン(A-1)含有濃縮液(3)を用いたこと以外は実施例1と同様の手順にて、下記表1に示す割合で各成分を混合し、実施例3の硬化性組成物を得た。各硬化性組成物中に含まれるメチルシクロヘキサン(B成分)は、合成例1の重合溶媒由来である。

【0060】

[比較例1]

合成例2で得たポリシロキサン(A-2)のトルエン溶液からトルエンを留去し、ポリシロキサン(A-2)を得た。下記表1に示す割合で各成分を混合し、メチルシクロヘキサン(B成分)を含有しない比較例1の硬化性組成物を得た。

表1中の各成分の詳細は以下の通りである。

【0061】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
A-1	70部	70部	70部	
A-2				70部
A-3	1部	1部	1部	1部
C-1	0.01部	0.01部	0.01部	0.01部
D-1	28部	28部	28部	28部
E-1	0.01部	0.01部	0.01部	0.01部
組成物中に含まれるメチルシクロヘキサンの含有量	1000ppm	100ppm	1ppm	0ppm
組成物中に含まれるトルエンの含有量	<1ppm	<1ppm	<1ppm	1000ppm
粘度	5000mPa·s	5200mPa·s	5500mPa·s	5000mPa·s
硬度	70Hs	70Hs	70Hs	70Hs
タック(触診による評価)	A	A	A	C
タック(タック試験装置による評価)	0Pa-1200Pa	0Pa-1200Pa	0Pa-600Pa	1500Pa-25000Pa

C-1:白金と1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属量4質量%)

E-1:エチニルシクロヘキサノール

【0062】

3. 硬化性組成物の評価

実施例1~3および比較例1の硬化性組成物について、下記、3-1~3-3の手法にて、評価した。評価結果を前記表1に示す。

【0063】

3-1. 粘度

硬化性組成物の粘度を、E型粘度計を用いて25において測定した。

【0064】

3-2. 硬度

硬化性組成物をテフロン製の平板に2mm厚の枠をはめ枠の高さになるように塗布して、150の熱風循環式オーブンで5時間加熱することにより縦50mm、横50mm、高さ1mmの硬化物を作製した。この硬化物の硬さをJIS K6253に規定されたタイプDデュロメータにより測定した。

【0065】

10

20

30

40

50

3 - 3 - 1 . タック (触診による評価)

硬化性組成物をテフロン (商標名) の平板に 2 mm 厚の枠をはめ、枠の高さになるように塗布して、150 の熱風循環式オーブンで5時間加熱することにより縦50mm、横50mm、高さ1mmの硬化物を作製した。この硬化物の表面を指で触ってそのタックについて、下記に示す基準で評価した。

A : ベトツキなし

C : ベトツキあり

【 0 0 6 6 】

3 - 3 - 2 . タック (タック試験装置による評価)

硬化性組成物を平滑基板に 100 μm 厚になるように塗布して、150 の熱風循環式オーブンで5時間加熱することにより、硬化物を作製した。得られた硬化物のタックをタック試験装置にて測定した。測定方法の詳細は以下の通りである。

装置名 : T A C - 1 0 0 0 (株式会社レスカ製)

端子 : S U S 製 1 0 mm

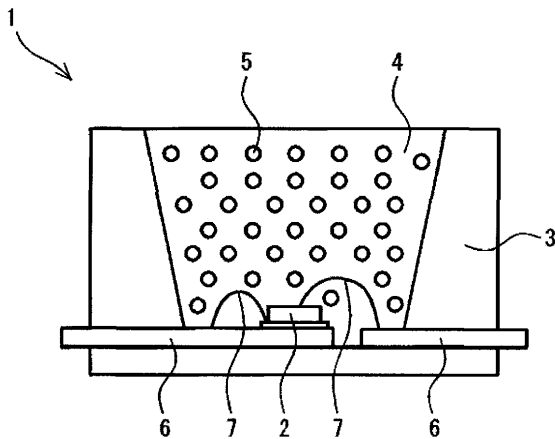
端子温度 : 2 5

押し込み圧 : 0 . 0 5 M P a

押し込み時間 : 6 0 秒間

10

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 後藤 佑太
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 玉木 研太郎
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開平10-130508(JP,A)
特開2003-292781(JP,A)
特開2009-209230(JP,A)
特開2010-150399(JP,A)
特開平11-100551(JP,A)
特開2009-298930(JP,A)
特開2009-173759(JP,A)
国際公開第2008/133138(WO,A1)
特開平05-209088(JP,A)
特開2009-046617(JP,A)
特開昭56-167755(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16
C08G 77/00 - 77/62
H01L 23/00 - 23/66
H01L 33/00 - 33/64
CAplus/REGISTRY(STN)