

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/077216

発行日 平成29年1月5日 (2017.1.5)

(43) 国際公開日 平成26年5月22日 (2014.5.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	4J002
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	5F142
CO8K 5/5425 (2006.01)	CO8K 5/5425	
CO8K 5/1515 (2006.01)	CO8K 5/1515	
CO8L 63/10 (2006.01)	CO8L 63/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 44 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願2014-546974 (P2014-546974)	(71) 出願人 311002067 JNC株式会社 東京都千代田区大手町二丁目2番1号
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/080448	
(22) 国際出願日 平成25年11月11日 (2013.11.11)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-249311 (P2012-249311)	(74) 代理人 110002000 特許業務法人栄光特許事務所
(32) 優先日 平成24年11月13日 (2012.11.13)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 田島 晶夫 熊本県水俣市野口町1-1 JNC株式会社 水俣研究所内
	(72) 発明者 松尾 孝志 熊本県水俣市野口町1-1 JNC株式会社 水俣研究所内
	(72) 発明者 川畑 毅一 熊本県水俣市野口町1-1 JNC株式会社 水俣研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

本発明は、本発明は、耐熱性、耐UV性および高屈折率を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物であり、高密着性であり、吸湿リフロー耐性およびヒートサイクル耐性、さらには、耐イオウ性を改善した、LED用封止剤としての信頼性に優れる熱硬化性樹脂組成物を提供することを課題とする。

本発明は、以下の(A)~(D)を含有する熱硬化性樹脂組成物に関する。

(A) SiH基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を2個有するオルガノポリシロキサンとの反応物であって、SiH基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂

(B) SiH基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を2個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、SiH基を有する熱硬化性樹脂

(C) 片末端にのみSiH基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物

(D) Pt触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の (A) ~ (D) を含有する熱硬化性樹脂組成物。

(A) SiH基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を2個有するオルガノポリシロキサンとの反応物であって、SiH基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂

(B) SiH基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を2個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、SiH基を有する熱硬化性樹脂

(C) 片末端にのみSiH基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物

(D) Pt触媒

10

【請求項 2】

前記シルセスキオキサンがダブルデッカー型シルセスキオキサンである請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

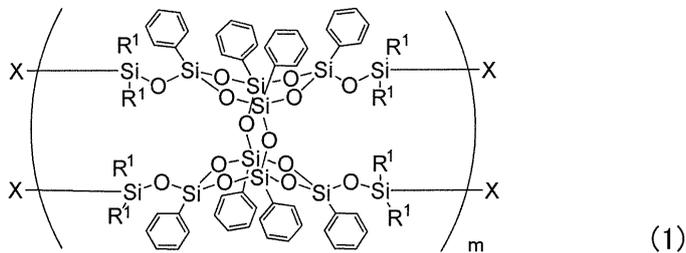
必要に応じて (E) アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン化合物を含む請求項 1 または 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記熱硬化性樹脂 (A) が、下記式 (1) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】

20



30

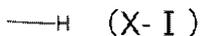
式 (1) において、X はそれぞれ独立して、

下記式 (X-I)、式 (X-II) または式 (X-III) で表される基であり、式 (1) で表される化合物 1 分子あたり [該化合物が式 (X-I) で表される基と式 (X-II) で表される基と式 (X-III) で表される基の割合が異なる化合物の混合物である場合は該化合物 1 分子平均] の式 (X-I) で表される基の数を a、式 (X-II) で表される基の数を b、式 (X-III) で表される基の数を c とした場合に、 $a + 2b + c = 4$ であり、 $0 < a \leq 3$ であり、 $0 \leq b \leq 1$ であり、 $0 < c \leq 3$ である。

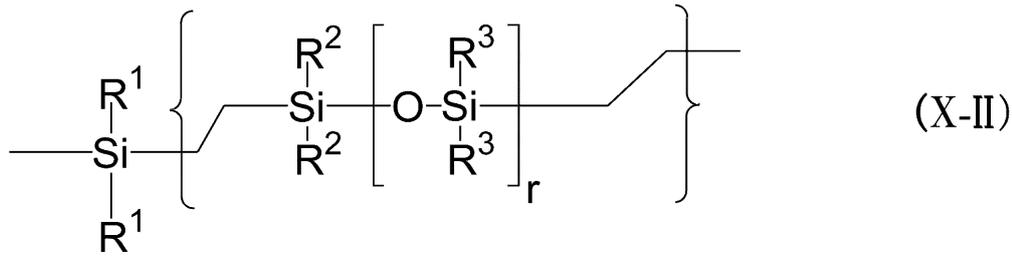
R¹ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、m は 1 ~ 100 を満たす平均値である。

【化 2】

40



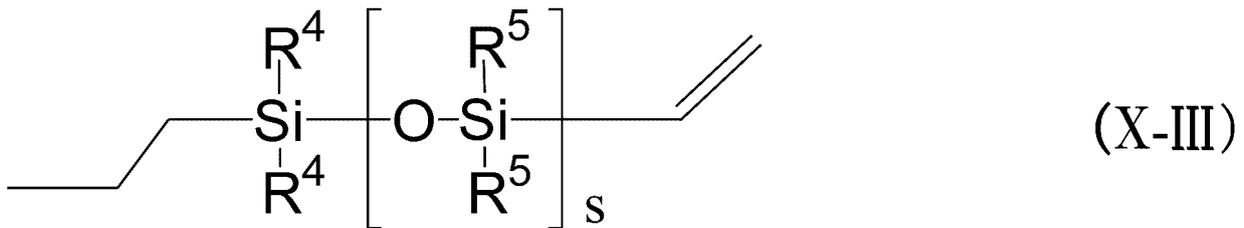
【化 3】



10

式 (X - I I) において、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 r は $-O-Si(R^3)_2-$ の繰り返しの数であり、 r は、2 ~ 20 を満たす平均値である。

【化 4】



20

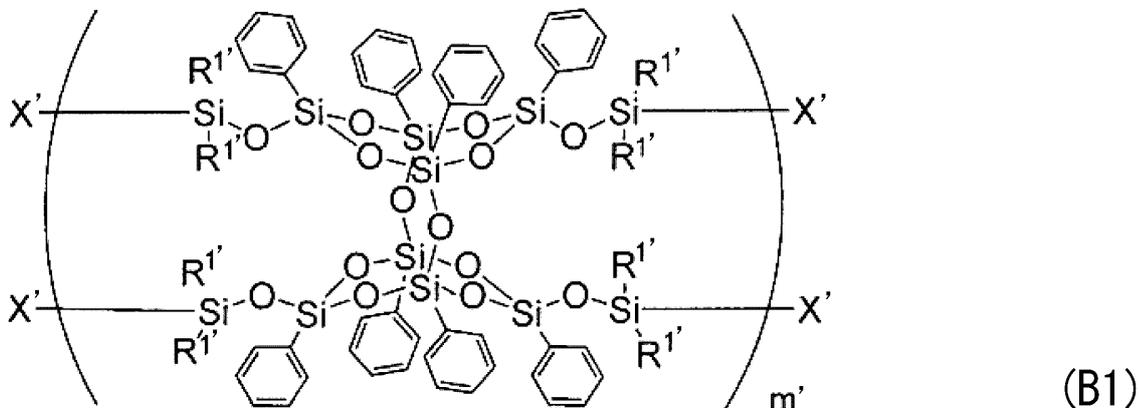
式 (X - I I I) において、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 s は $-O-Si(R^5)_2-$ の繰り返しの数であり、 s は、2 ~ 20 を満たす平均値である。

【請求項 5】

前記熱硬化性樹脂 (B) が、下記式 (B 1) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

30

【化 5】



40

式 (B 1) において、 X' はそれぞれ独立して、下記式 (a)、式 (b)、式 (c - i)、式 (c - ii)、式 (c - iii)、式 (d - i)、式 (d - ii) または式 (d - iii) で表される基であり、式 (1) で表される化合物 1 分子あたり [該化合物が式 (a) で表される基と式 (b) ~ 式 (d - iii) で表される基の割合が異なる化合物の混

50

合物である場合は該化合物 1 分子平均] の、

式 (a) で表される基の数を A、

式 (b) で表される基の数を B、

式 (c - i)、式 (c - ii) または式 (c - iii) で表される基の数を C、

式 (d - i)、式 (d - ii) または式 (d - iii) で表される基の数を D とした場合

に、 $A + 2B + C + D = 4$ であり、 $0.5 \leq A \leq 3.0$ であり、 $0.5 \leq 2B \leq 2.0$ であり、 $0.1 \leq C \leq 2$ であり、 $0 \leq D \leq 1.0$ である。

$R^{1'}$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、 m' は 1 ~ 100 を満たす平均値である。

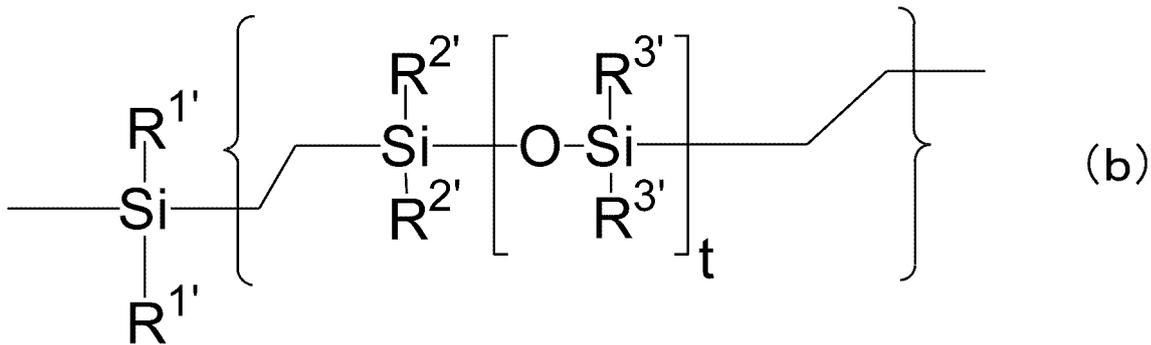
【化 6】

10



【化 7】

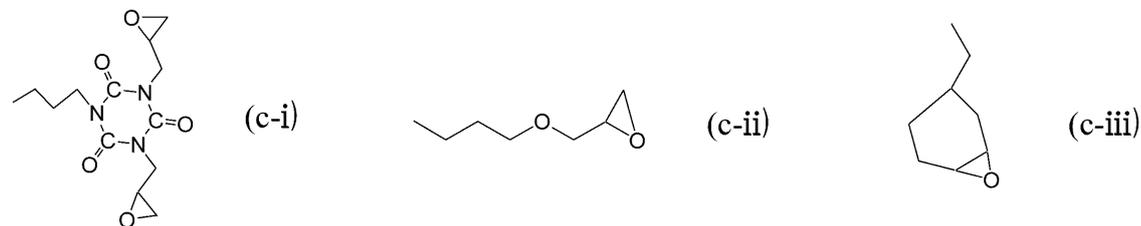
20



式 (b) において、 $R^{2'}$ 及び $R^{3'}$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 t は $-\text{O}-\text{Si}(R^{3'})_2-$ の繰り返しの数であり、1 ~ 20 を満たす平均値である。

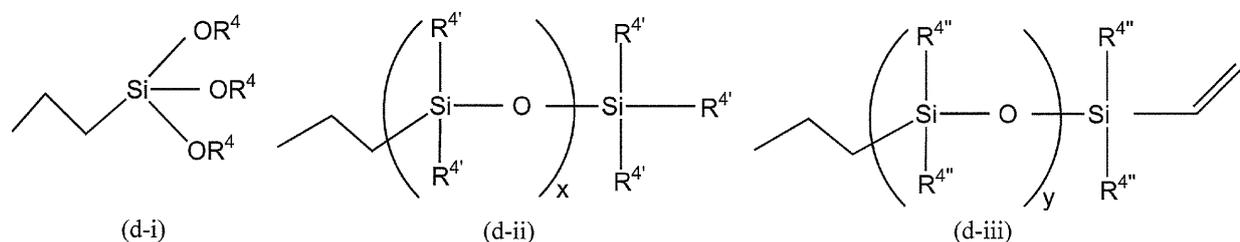
30

【化 8】



40

【化 9】



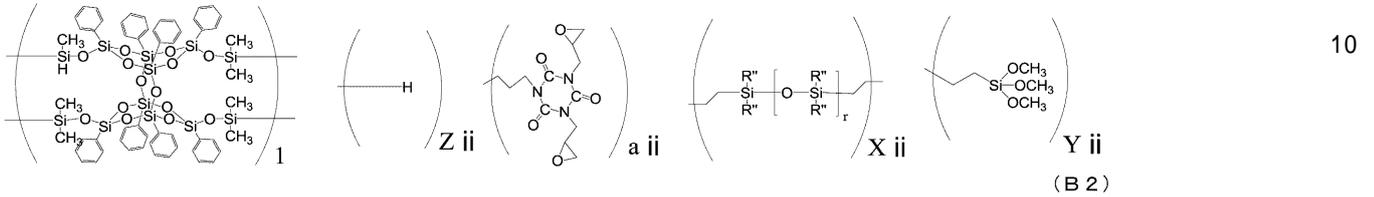
50

式 (d - i) ~ (d - i i i) において、 R^4 、 R^4' および R^4'' はそれぞれ独立して、メチル、エチル、ブチルおよびイソプロピルから選択される基である。 x は $-OSi(R^4')$ ₂ - の繰り返しの数であり、 $1 \sim 20$ を満たす平均値である。 y は $-OSi(R^4'')$ ₂ - の繰り返しの数であり、 $1 \sim 10$ を満たす平均値である。

【請求項 6】

前記熱硬化性樹脂 (B) が、下記式 (B 2) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1 0】

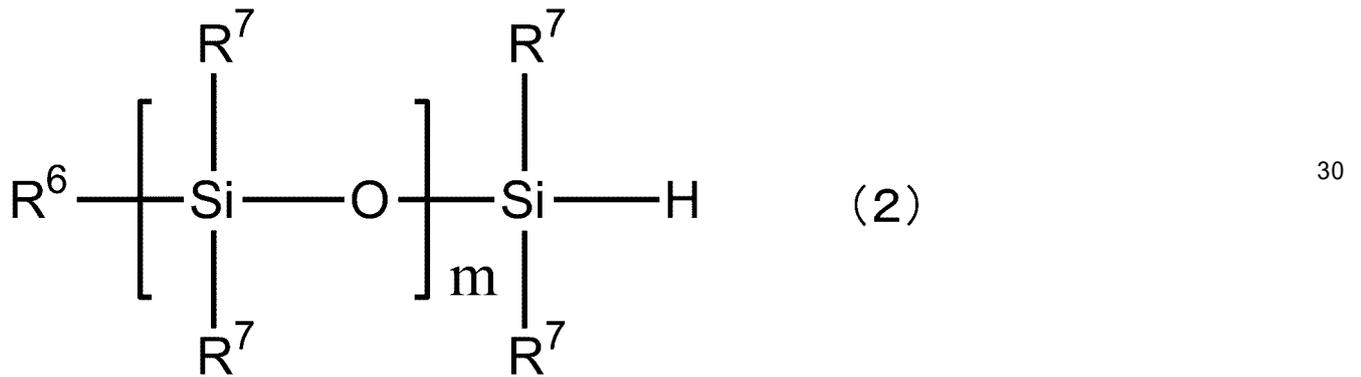


式 (B 2) において、 R'' はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 r は $0 \sim 100$ の整数である。 a_{ii} は、 $0.1 \sim 3.5$ 、 X_{ii} は、 $0.2 \sim 2.0$ 、 Y_{ii} は、 $0.3 \sim 3.0$ 、 Z_{ii} は、 $0.1 \sim 3.5$ である。

【請求項 7】

前記片末端にのみ SiH 基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物 (C) が下記式 (2) で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1 1】

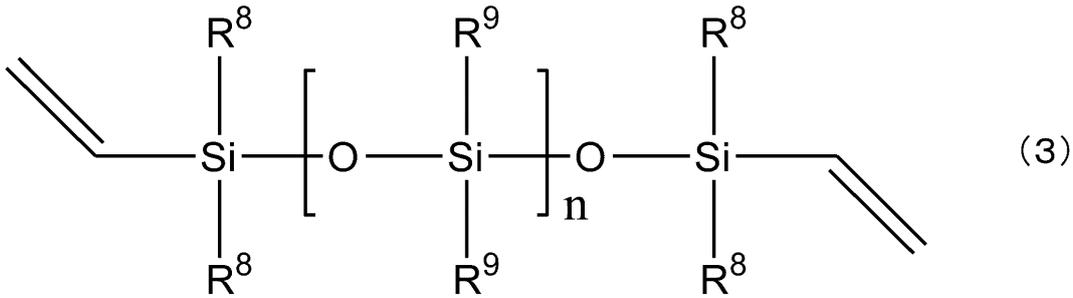


R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、 m は $-OSi(R^7)$ ₂ - の繰り返しの数であり、 $1 \sim 20$ を満たす平均値である。

【請求項 8】

前記アルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサン化合物 (E) が式 (3) で示される化合物であることを特徴とする請求項 3 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 1 2】



10

式(3)において、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 n は、 $-\text{OSi}(R^9)_2-$ の繰り返しの数であり、1~50を満たす平均値である。

【請求項9】

熱硬化性樹脂組成物全量基準で、前記熱硬化性樹脂(A)の配合割合が50~95質量%、前記熱硬化性樹脂(B)の配合割合が1~50質量%、前記化合物(C)の配合割合が2~20質量%である請求項1~8のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項10】

20

必要に応じて前記熱硬化性樹脂(E)を1~10質量%の割合で含有する請求項3~9のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項11】

さらにシリカ及び蛍光体の少なくとも一方が分散された請求項1~10のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項12】

請求項1~11のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

【請求項13】

請求項1~11のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有する光半導体用組成物。

30

【請求項14】

請求項13に記載の光半導体用組成物を封止剤として含む光半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性と高屈折率とを兼ね備えたシルセスキオキサンとオルガノポリシロキサンからなる熱硬化性樹脂を含む熱硬化性樹脂組成物であって、該熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物、該熱硬化性樹脂組成物を含有する光半導体用組成物および該光半導体用組成物を含む光半導体素子を提供する。

40

【背景技術】

【0002】

白色LEDが照明等の用途に用いられてきているが、大出力化に伴いLEDパッケージの発熱が問題となっている。また、エポキシ樹脂を封止材料に用いた場合には、その発熱による黄変が避けられなくなっているため、エポキシ樹脂に変わってシリコン樹脂が白色LEDの封止材料に用いられてきている。LEDに用いられるシリコン樹脂はフェニルシリコン樹脂とメチルシリコン樹脂との2種類に大きく分けられる。

【0003】

一般的に用いられているフェニルシリコン樹脂は、屈折率が高く光の取り出し効率が良い。さらにはガスバリア性も高く、パッケージとの密着性も良いため、吸湿リフロー耐

50

性またはヒートサイクル耐性等の信頼性に優れる。しかし、耐熱黄変性についてはエポキシ樹脂よりは優れているもの、LEDの大出力化に対応するには十分ではない。

【0004】

メチルシリコン樹脂は、耐熱黄変性は非常に優れているが、屈折率が低いためLEDの光取り出し効率がよくない。またメチルシリコン樹脂は、主にジメチルシリコンで構成されているためガスバリア性が低く、またパッケージとの密着力が劣り、吸湿リフロー時に剥離しやすいという問題があった。剥離が発生するとLEDから発生する光の輝度が低下するので好ましくない。

【0005】

さらに、ハイパワーなLEDが出現し、特にパッケージサイズが小さい場合、局所的に樹脂部に熱がこもり、クラックを引き起こす問題が出てきている。ハイパワーなLEDによる高温通電試験においては、樹脂部の温度は200以上の高温領域に達するとも言われ、より高温領域での長期信頼性が求められてきている。

10

【0006】

前記高温領域においては、一般的に用いられているフェニルシリコン樹脂においては、黄変による輝度劣化が激しいばかりか、樹脂劣化により、クラックが発生する。ジメチルシリコン樹脂は、黄変による輝度劣化は少ないものの、前記高温領域においては、樹脂の劣化が進み、クラックが発生し輝度劣化し、前記ハイパワーなLED用途には適用できない場合がある。

【0007】

上記のように、LED用封止剤に対する要求特性は益々厳しくなっている。そのため、白色LEDの大出力化に対応できる、高屈折率と、耐熱性とを兼ね備えた封止材料、尚且つ、耐吸湿リフローまたは耐ヒートサイクル等すべてのバランスを兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物が切望されていた。

20

【0008】

耐熱性および耐UV性に優れるシルセスキオキサン材料が注目され、該材料を用いたLED用封止剤が報告されてきている。

【0009】

特許文献1には、カゴ型オクタシルセスキオキサンにSiH基を導入した熱硬化性樹脂とアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンとの熱硬化性樹脂組成物によるLED用封止剤が開示されている。

30

【0010】

特許文献2には、通称ダブルデッカー型と呼ばれる不完全カゴ型シルセスキオキサンを用いた熱硬化性樹脂組成物が開示されている。該シルセスキオキサンは、フェニルトリメトキシシランの加水分解縮合により得られる構造制御された化合物であり、Si-Ph基の位置がランダムではなく構造制御されているため高屈折率でありながら耐熱性と耐光性に優れる。

【0011】

特許文献2には、不完全カゴ型構造のシルセスキオキサンのシラノール基部にSiH基を修飾した化合物とアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンとの反応から得られるSiH基とビニル基とを含む熱硬化性樹脂が開示されている。そして、この熱硬化性樹脂を硬化させたものは、高屈折率でありながら耐熱性が高く、さらにLEDのパッケージ材質であるポリフタルアミド樹脂基材または銀基材との密着性が良いことが示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0012】

【特許文献1】日本国特開2012-102167号公報

【特許文献2】国際公開第2011/145638号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 3 】

特許文献 1 には、熱硬化性樹脂組成物の 2 0 0 での耐熱性に関して記載されているのみであり、基材との密着性、ヒートサイクル耐性、吸湿リフロー耐性等の LED 用封止剤に必要な特性の記載がない。また、該組成物は、基本的に Me_2Si-O のユニットで構成されているため屈折率は高くない。さらに、該組成物の性状は、常温で固体であり、モールディング方式による LED の封止には適用できるが、ディスペンサー方式の LED の封止には適用できない。

【 0 0 1 4 】

特許文献 2 に記載の SiH 基を 4 つ有するダブルデッカー型シルセスキオキサンとビニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサンとの反応から得られる SiH 基とビニル基とを含む熱硬化性樹脂を用いた硬化物は、ダブルデッカー型シルセスキオキサン含有量が少ない場合、密着性能が悪くなるという問題がある。

10

【 0 0 1 5 】

また、一方シルセスキオキサン含有量が多い場合、密着性能は高くなるものの、樹脂が硬くなりすぎてしまうことがある。その結果、応力を緩和できずに、ヒートサイクル試験等の熱衝撃試験において LED パッケージからの剥離が起きてしまう問題がある。さらに、ワイヤボンディングタイプのパッケージ方式においては、ワイヤ切断を起こしやすくなるという問題がある。

【 0 0 1 6 】

また、LED 照明の使用環境に存在する含イオウガスが、LED 封止樹脂を透過することにより、LED パッケージの基板であるリードフレームの銀メッキ表面が硫化され硫化銀に変化する。その結果、銀メッキ表面が黒化し、輝度劣化してしまうという問題が生じている。

20

【 0 0 1 7 】

本発明は、耐熱性、耐 UV 性および高屈折率を兼ね備えた熱硬化性樹脂組成物であり、高密着性であり、吸湿リフロー耐性およびヒートサイクル耐性、さらには、耐イオウ性を改善した、LED 用封止剤としての信頼性に優れた熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 8 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、SiH 基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサンとの反応から得られる SiH 基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂と、SiH 基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサンとアルケニル基を有するエポキシ化合物とアルケニル基を有するシリル化合物とを反応させることにより得られる SiH 基を有する熱硬化性樹脂、片末端にのみ SiH 基を有するオルガノポリシロキサンおよび Pt 触媒を熱硬化性樹脂組成物に含有させることにより、上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

30

【 0 0 1 9 】

すなわち、本発明は以下の通りである。

1. 以下の (A) ~ (D) を含有する熱硬化性樹脂組成物。
 - (A) SiH 基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサンとの反応物であって、SiH 基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂
 - (B) SiH 基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、SiH 基を有する熱硬化性樹脂
 - (C) 片末端にのみ SiH 基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物
 - (D) Pt 触媒
2. 前記シルセスキオキサンがダブルデッカー型シルセスキオキサンである前項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。
3. 必要に応じて (E) アルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサン化合物を

40

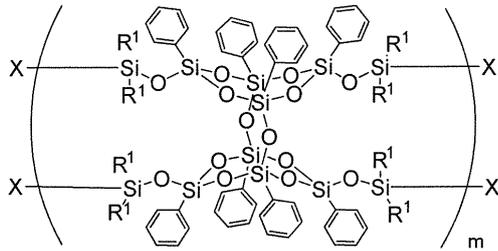
50

含む前項 1 また 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

4. 前記熱硬化性樹脂 (A) が、下記式 (1) で示される化合物であることを特徴とする前項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【0020】

【化1】



(1)

10

【0021】

式 (1) において、X はそれぞれ独立して、

下記式 (X-I)、式 (X-II) または式 (X-III) で表される基であり、式 (1) で表される化合物 1 分子あたり [該化合物が式 (X-I) で表される基と式 (X-II) で表される基と式 (X-III) で表される基の割合が異なる化合物の混合物である場合は該化合物 1 分子平均] の式 (X-I) で表される基の数を a、式 (X-II) で表される基の数を b、式 (X-III) で表される基の数を c とした場合に、

20

a + 2b + c = 4 であり、0 < a ≤ 3 であり、0 ≤ b ≤ 1 であり、0 < c ≤ 3 である。

R¹ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、m は 1 ~ 100 を満たす平均値である。

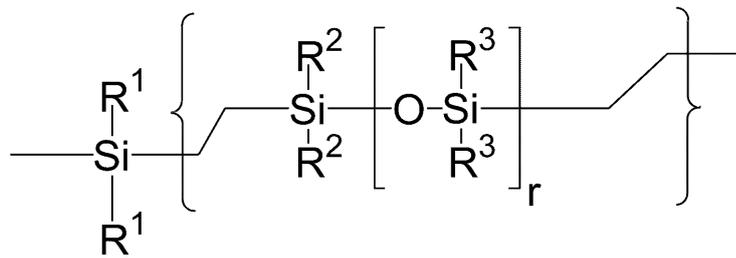
【0022】

【化2】

—H (X-I)

【0023】

【化3】



(X-II)

30

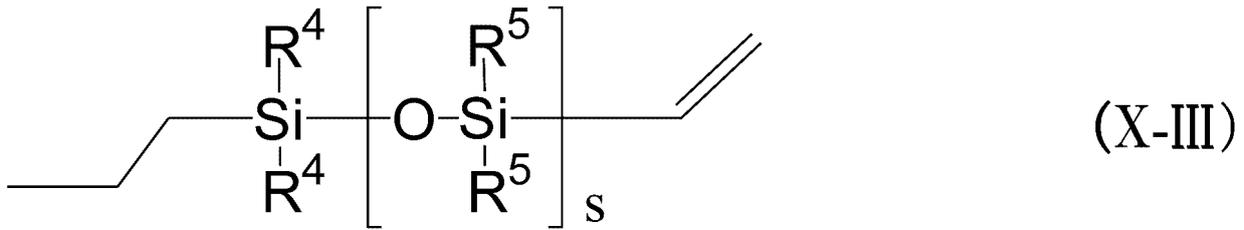
【0024】

式 (X-II) において、R² 及び R³ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、r は -OSi(R³)₂- の繰り返しの数であり、r は、2 ~ 20 を満たす平均値である。

40

【0025】

【化4】



10

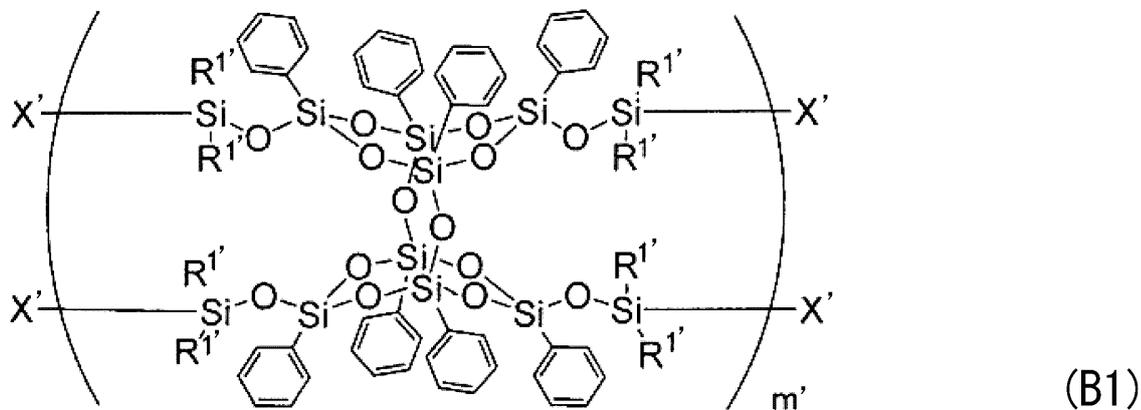
【0026】

式(X-III)において、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 s は $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}^5)_2-$ の繰り返しの数であり、 s は、2~20を満たす平均値である。

5. 前記熱硬化性樹脂(B)が、下記式(B1)で示される化合物であることを特徴とする前項1~4のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【0027】

【化5】



20

30

【0028】

式(B1)において、 X' はそれぞれ独立して、下記式(a)、式(b)、式(c-i)、式(c-ii)、式(c-iii)、式(d-i)、式(d-ii)または式(d-iii)で表される基であり、式(1)で表される化合物1分子あたり[該化合物が式(a)で表される基と式(b)~式(d-iii)で表される基の割合が異なる化合物の混合物である場合は該化合物1分子平均]の、

式(a)で表される基の数をA、

式(b)で表される基の数をB、

式(c-i)、式(c-ii)または式(c-iii)で表される基の数をC、

式(d-i)、式(d-ii)または式(d-iii)で表される基の数をDとした場合に、 $A + 2B + C + D = 4$ であり、 $0.5 \leq A \leq 3.0$ であり、 $0.5 \leq 2B \leq 2.0$ であり、 $0.1 \leq C \leq 2$ であり、 $0 \leq D \leq 1.0$ である。

40

$R^{1'}$ はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、 m' は1~100を満たす平均値である。

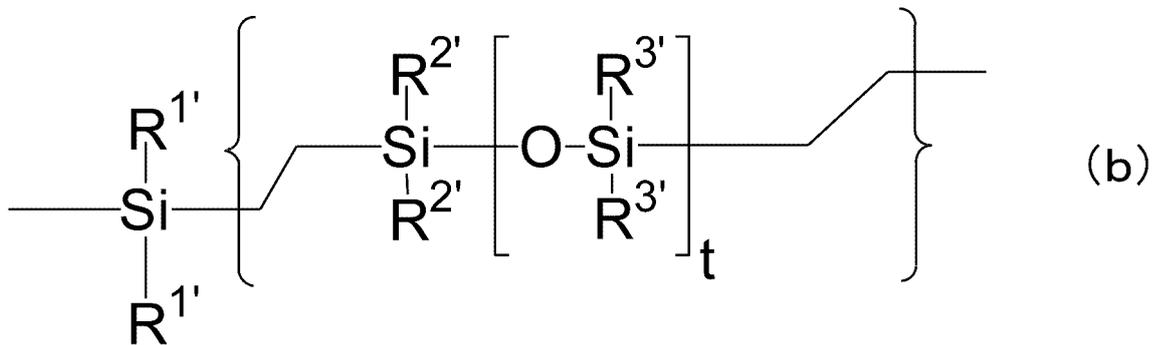
【0029】

【化 6】



【 0 0 3 0】

【化 7】



10

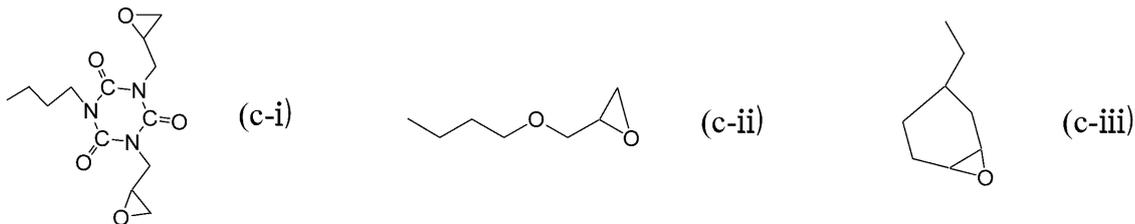
【 0 0 3 1】

式 (b) において、 $\text{R}^{2'}$ 及び $\text{R}^{3'}$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 t は $\text{---OSi}(\text{R}^{3'})_2\text{---}$ の繰り返しの数であり、1 ~ 20 を満たす平均値である。

20

【 0 0 3 2】

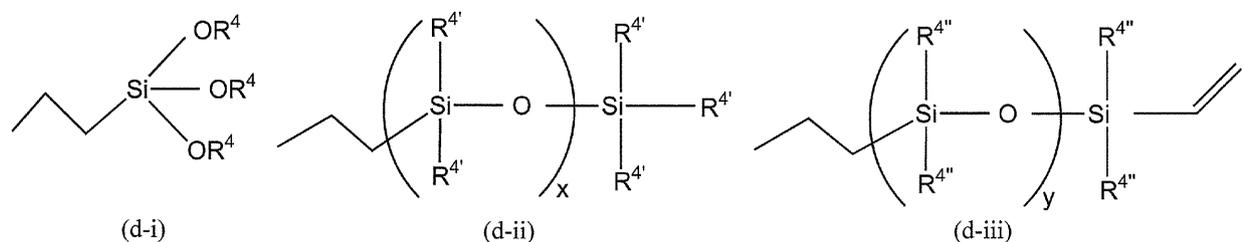
【化 8】



30

【 0 0 3 3】

【化 9】



40

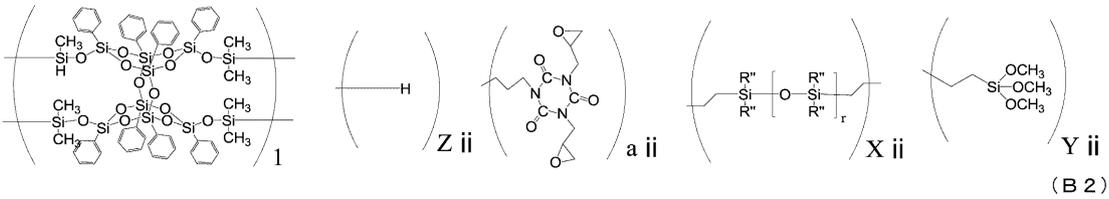
【 0 0 3 4】

式 (d-i) ~ (d-iii) において、 R^4 、 $\text{R}^{4'}$ および $\text{R}^{4''}$ はそれぞれ独立して、メチル、エチル、ブチルおよびイソプロピルから選択される基である。 x は $\text{---OSi}(\text{R}^{4'})_2\text{---}$ の繰り返しの数であり、1 ~ 20 を満たす平均値である。 y は $\text{---OSi}(\text{R}^{4''})_2\text{---}$ の繰り返しの数であり、1 ~ 10 を満たす平均値である。

6. 前記熱硬化性樹脂 (B) が、下記式 (B2) で示される化合物であることを特徴とする前項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【 0 0 3 5】

【化10】



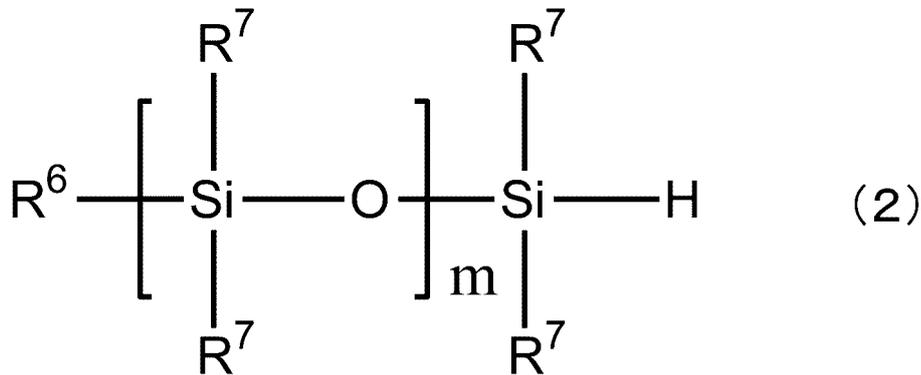
【0036】

式(B2)において、R'はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、rは0~100の整数である。a iiは、0.1 a ii 3.5、X iiは、0.2 X ii 2.0、Y iiは、0.1 Y ii 3.0、Z iiは、0.1 Z ii 3.5である。

7. 前記片末端にのみSiH基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物(C)が下記式(2)で示される化合物であることを特徴とする前項1~6のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【0037】

【化11】



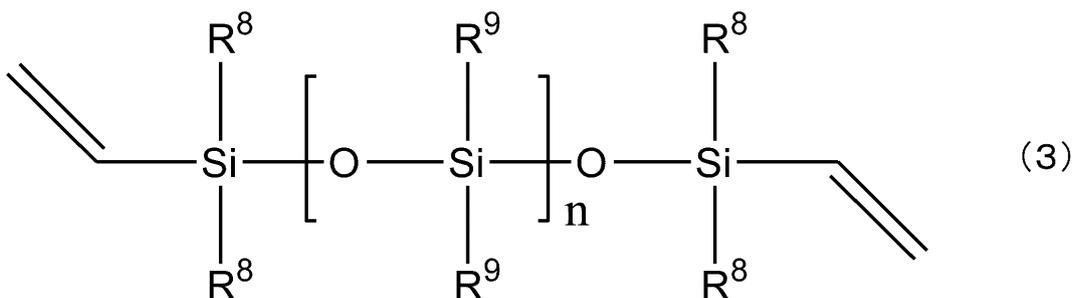
【0038】

R⁶及びR⁷はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、mは-O Si(R⁷)₂-の繰り返しの数であり、1~20を満たす平均値である。

8. 前記アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサン化合物(E)が式(3)で示される化合物であることを特徴とする前項3~7のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【0039】

【化12】



【0040】

式(3)において、R⁸及びR⁹はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、nは、-O Si(

R⁹)₂ - の繰り返しの数であり、1 ~ 50 を満たす平均値である。

9 . 熱硬化性樹脂組成物全量基準で、前記熱硬化性樹脂 (A) の配合割合が 50 ~ 95 質量 %、前記熱硬化性樹脂 (B) の配合割合が 1 ~ 50 質量 %、前記化合物 (C) の配合割合が 2 ~ 20 質量 % である前項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

10 . 必要に応じて前記熱硬化性樹脂 (E) を 1 ~ 10 質量 % の割合で含有する前項 3 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

11 . さらにシリカ及び蛍光体の少なくとも一方が分散された前項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

12 . 前項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

13 . 前項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂組成物を含有する光半導体用組成物。

14 . 前項 13 に記載の光半導体用組成物を封止剤として含む光半導体素子。

【発明の効果】

【0041】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られた硬化物は、高屈折率且つ高耐熱性であり、密着性に優れるという利点を保持しながら、硬化物の硬度も低くすることができる。そのため、本発明の熱硬化性樹脂組成物により封止された硬化物は応力緩和能力に優れ、該熱硬化性樹脂組成物を用いて作成された光半導体装置は、厳しい信頼性試験に耐える光半導体装置となり得る。さらには、低硬度でありながら表面タック性が低く、ダイシング可能であり成形性にも優れる光半導体装置となりうる。

【0042】

本発明の熱硬化性樹脂組成物はシルセスキオキサン骨格が主成分であるので、その硬化物は耐熱性に優れるとともに、耐 UV 性にも優れる。さらには、ポリフタルアミド樹脂、銀またはセラミックス等のハウジング基材に対する優れた接着性を示し、吸湿リフローまたはヒートサイクル試験、さらには耐イオウ試験等の厳しい信頼性試験にも耐える。

【0043】

本発明の熱硬化性樹脂組成物の優れた特性は、片末端にのみ SiH 基を有するオルガノポリシロキサン化合物が、主剤である SiH 基とアルケニル基を有するシルセスキオキサンの熱硬化性樹脂のアルケニル基と反応することにより、架橋密度を抑えることができ、その結果、応力緩和が可能な低硬度なものとなること、さらに片末端にのみ SiH 基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物は、オルガノポリシロキサンの片末端のみが結合し、自由度が高く、硬化樹脂そのものの物性を変化させないことに起因していると考えられる。

【0044】

さらに本発明の熱硬化性樹脂組成物の優れた特性は、SiH 基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、SiH 基を有する熱硬化性樹脂が、LED 用のハウジング基材界面との密着性を向上させていることに起因していると考えられる。

【発明を実施するための形態】

【0045】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0046】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、以下の (A) ~ (D) を含有することを特徴とする。
 (A) SiH 基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサンとの反応物であって、SiH 基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂
 (B) SiH 基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、SiH 基を有する熱硬化性樹脂

(C) 片末端にのみ SiH 基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物

(D) Pt 触媒

以下、各成分について説明する。

【0047】

(A) SiH 基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサンとの反応物であって、SiH 基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂

熱硬化性樹脂 (A) は、SiH 基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサンとの反応物である。SiH 基を有するシルセスキオキサンとしては、ダブルデッカー型シルセスキオキサンおよび T8 構造のカゴ型シルセスキオキサンが挙げられる。T8 構造のカゴ型シルセスキオキサンは 8 個の官能基を有しているのに対して、本発明で用いているダブルデッカー型シルセスキオキサンは 4 つの官能基しか有しておらず、構造の制御が行いやすい。また完全縮合型のカゴ型シルセスキオキサンと違い、本発明で好適に用いているダブルデッカー型シルセスキオキサンは不完全縮合型であり、分子の自由度が比較的高く、柔軟性に優れる。このような観点からダブルデッカー型シルセスキオキサンが好ましい。

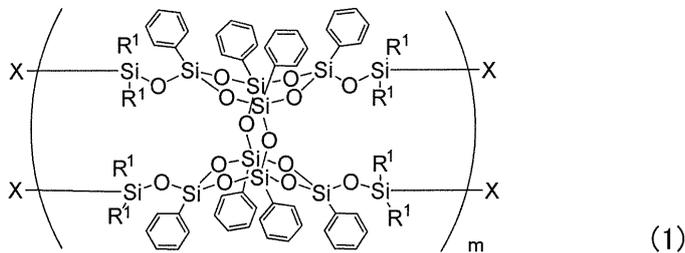
10

【0048】

熱硬化性樹脂 (A) としては、例えば、下記式 (1) で表される化合物が挙げられる。

【0049】

【化 13】



20

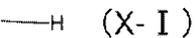
【0050】

式 (1) において、X はそれぞれ独立して、下記式 (X-I)、式 (X-II) または式 (X-III) で表される基である。R¹ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチルおよびシクロヘキシルから選択される基であり、m は 1 ~ 100 を満たす平均値である。その中でも、m は 1 が好ましい。

30

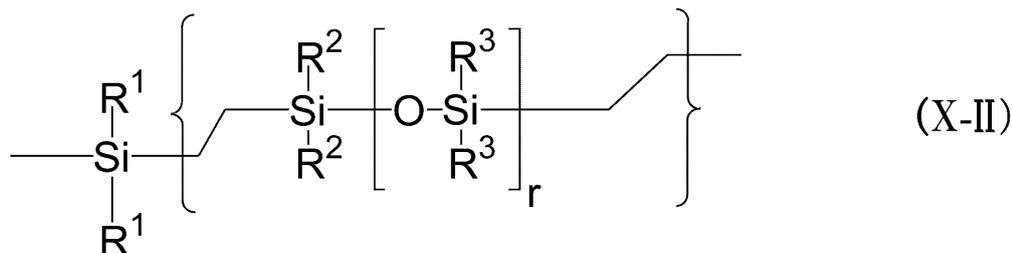
【0051】

【化 14】



【0052】

【化 15】



40

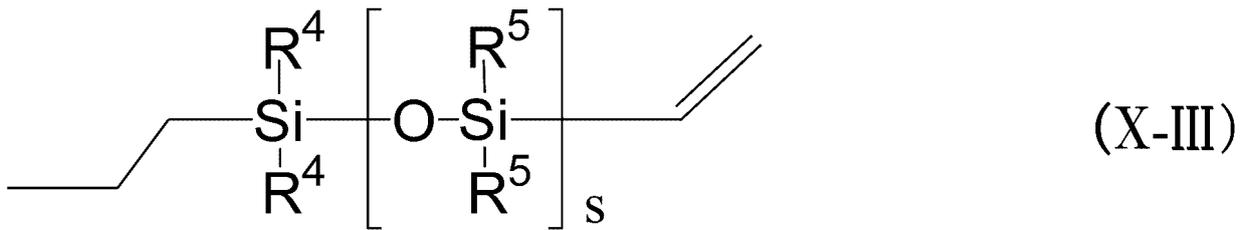
【0053】

式 (X-II) において、R² 及び R³ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、r は -OSi(R³)₂- の繰り返しの数であり、r は、2 ~ 20 を満たす平均値である。r は、2 ~ 10 が好ましい。R¹ は式 (1) における R¹ と同様である。

50

【 0 0 5 4 】

【 化 1 6 】



10

【 0 0 5 5 】

式 (X - I I I) において、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 s は $-O-Si(R^5)_2-$ の繰り返しの数であり、 s は、2 ~ 20 を満たす平均値である。 s は、2 ~ 10 が好ましく、2 ~ 4 がより好ましい。

【 0 0 5 6 】

式 (1) で表される化合物 1 分子あたり [該化合物が式 (X - I) で表される基と式 (X - I I) で表される基と式 (X - I I I) で表される基の割合が異なる化合物の混合物である場合は該化合物 1 分子平均] の式 (X - I) で表される基の数を a 、式 (X - I I) で表される基の数を b 、式 (X - I I I) で表される基の数を c とした場合に、 $a + 2b + c = 4$ であり、 $0 < a \leq 3$ であり、 $0 \leq b \leq 1$ であり、 $0 < c \leq 3$ である。

20

【 0 0 5 7 】

本発明において、 $a + 2b + c = 4$ であり、 $0 < a \leq 3$ であり、 $0 \leq b \leq 1$ であり、 $0 < c \leq 3$ を満たす範囲の化合物について説明する。

【 0 0 5 8 】

$a > c$ であれば、一般式 (1) で表される前記化合物は、平均的にビニル基より SiH 基の数の方が多く、いわゆる SiH 基型の熱硬化性樹脂と定義できる。

【 0 0 5 9 】

前記熱硬化性樹脂 (A) としては、 SiH 基型の熱硬化性樹脂を用いることが好ましい。前記 a は、硬化物とした際の優れた特性を顕著とさせる観点から、 a が 1 . 0 ~ 3 . 0 であることが好ましく、1 . 5 ~ 2 . 5 であることがより好ましい。一般式 (1) で表される上記化合物中の、 a 、 b 、 c は、発明者の任意により、例えば、国際公開第 2 0 1 1 / 1 4 5 6 3 8 号に記載の製造方法に準拠することにより調整できる。

30

【 0 0 6 0 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物全量基準で、前記熱硬化性樹脂 (A) を 5 0 ~ 9 5 質量% 含有することが好ましく、8 0 ~ 9 0 質量% 含有することがより好ましい。熱硬化性樹脂 (A) の配合割合を 8 0 質量% 以上とすることにより、ダブルデッカー型シルセスキオキサンが保有する特性、すなわち耐熱性、耐 UV 性、高屈折率等の特性を保持させることが可能である。また、熱硬化性樹脂 (A) の配合割合を 9 5 質量% 以下とすることにより、硬化物の硬度を D 4 5 以下にすることが可能である。

40

【 0 0 6 1 】

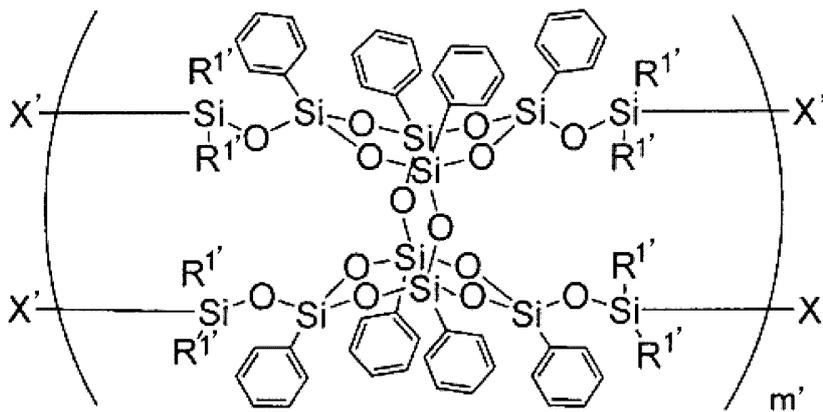
(B) SiH 基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、 SiH 基を有する熱硬化性樹脂

SiH 基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、 SiH 基を有する熱硬化性樹脂 (B) としては、例えば、下記式 (B 1) で表される化合物が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

50

【化17】



(B1)

【0063】

式(B1)において、X'はそれぞれ独立して、下記式(a)、式(b)、式(c-i)、式(c-ii)、式(c-iii)、式(d-i)、式(d-ii)または式(d-iii)で表される基であり、式(1)で表される化合物1分子あたり[該化合物が式(a)で表される基と式(b)~式(d-iii)で表される基の割合が異なる化合物の混合物である場合は該化合物1分子平均]の、

式(a)で表される基の数をA、

式(b)で表される基の数をB、

式(c-i)、式(c-ii)または式(c-iii)で表される基の数をC、

式(d-i)、式(d-ii)または式(d-iii)で表される基の数をDとした場合に、 $A + 2B + C + D = 4$ であり、 $0.5 \leq A \leq 3.0$ であり、 $0.5 \leq 2B \leq 2.0$ であり、 $0.1 \leq C \leq 2$ であり、 $0 \leq D \leq 1.0$ である。

【0064】

R^{1'}はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、m'は1~100を満たす平均値である。

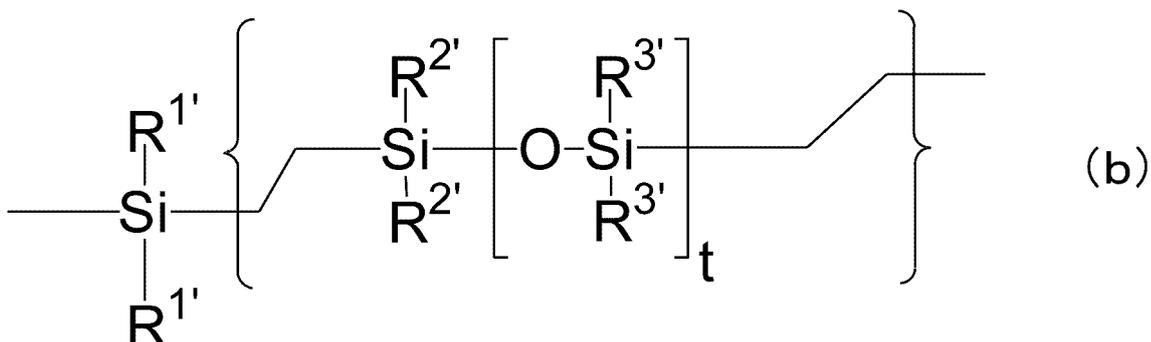
【0065】

【化18】



【0066】

【化19】



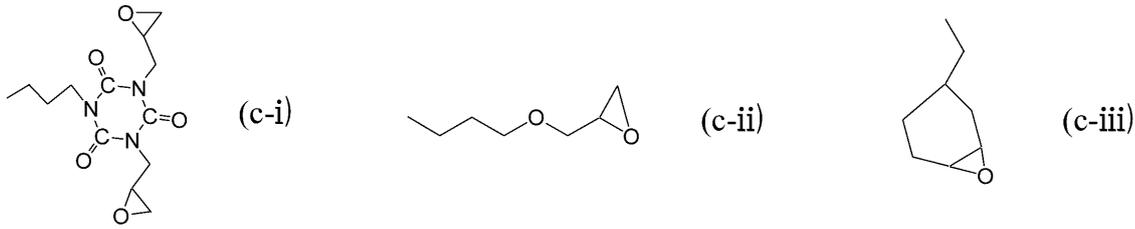
【0067】

50

式 (b) において、 $R^{2'}$ 及び $R^{3'}$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 t は $-OSi(R^{3'})_2-$ の繰り返しの数であり、1 ~ 20 を満たす平均値である。

【0068】

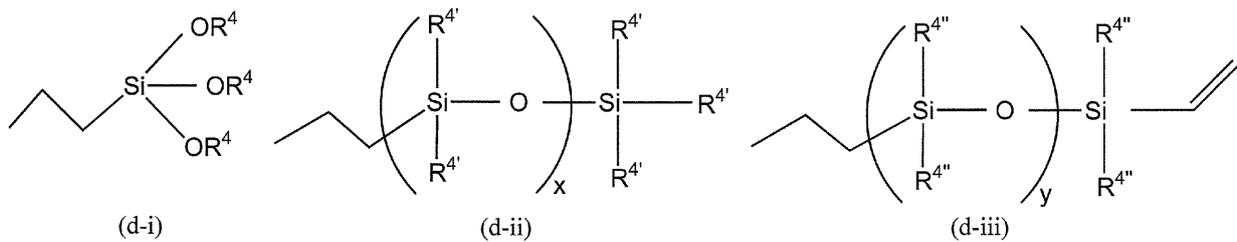
【化20】



10

【0069】

【化21】



20

【0070】

式 (d-i) ~ (d-iii) において、 R^4 、 $R^{4'}$ および $R^{4''}$ はそれぞれ独立して、メチル、エチル、ブチルおよびイソプロピルから選択される基である。 x は $-OSi(R^{4'})_2-$ の繰り返しの数であり、1 ~ 20 を満たす平均値である。 y は $-OSi(R^{4''})_2-$ の繰り返しの数であり、1 ~ 10 を満たす平均値である。

【0071】

前記式 (a) で表される基は、前記 SiH 基を有するシルセスキオキサン由来の基であり、前記式 (b) で表される基に相当する化合物と、式 (c-i) ~ (c-iii) で表される基に相当するエポキシ誘導体、必要に応じて用いられる式 (d-i) ~ 式 (d-iii) で表される基に相当する化合物とが反応した後の SiH 基残基である。したがって、前記式 (a) で表される基は、本発明の化合物を密着付与材として適用するシルセスキオキサンとオルガノポリシロキサンとの反応物である熱硬化性樹脂と反応し得るため、本発明の化合物の密着付与材としての機能を強化する役割を持つ。

30

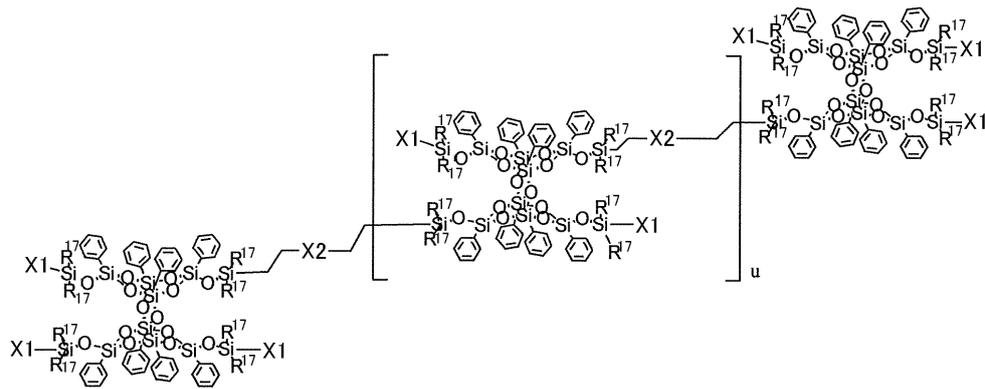
【0072】

前記式 (b) で表される基は、シルセスキオキサンの架橋成分であり、本発明の化合物に柔軟性を与えることができる。具体的には、例えば、下記式 (1-1) で表される化合物のように、ポリマー構造をとる。

【0073】

40

【化 2 2】



10

【0074】

式(1-1)において、X1およびX2はそれぞれ独立して、前記式(a)、式(b)~式(d-iii)で表される基である。R¹⁷はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチルおよびシクロヘキシルから選択される基であり、メチルであることが好ましい。uは0~1000を満たす平均値である。

【0075】

式(b)で表される基の数であるBの値が大きくなればなるほど、分子同士の架橋成分が多くなり、本発明の化合物は高分子量の化合物になる。B=0であれば、架橋成分が全く無い状態である。0<B<1の範囲では、Bの値が大きくなるにつれて架橋成分が増加し、分子量は増加する。B>1の範囲では、分子同士の架橋が非常に進行した状態であり、ゲル状となるため熱硬化性樹脂として使用できない。Bの値を0<B<1の範囲内で変えることによって、本発明の化合物の分子量を調整することが出来る。

20

【0076】

式(c-i)~(c-iii)で表される基は、前記シルセスキオキサンとオルガノポリシロキサンの架橋体中のSiH残基に結合したエポキシ基であり、LED用ハウジング基材との密着性を高める役割を持つ。(c-i)の成分は、エポキシ基に加えイソシアヌル環骨格を有する基であり、金属との密着性も高める役割を有する。

30

【0077】

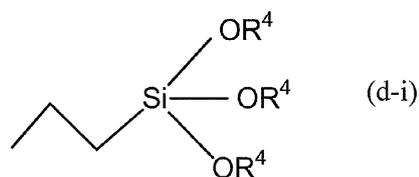
式(d-i)~式(d-iii)で表される基は、前記シルセスキオキサンとオルガノポリシロキサンの架橋体中のSiH残基に結合したアルコキシシリル基またはトリアルキルシリル基またはビニルシリル基である。

【0078】

下記式(d-i)で表される基は、前記(B)由来の基であり、任意の成分である。式(d-i)で表される基は、金属との密着を向上する目的や、樹脂との相溶性を向上する目的で用いられる。

【0079】

【化 2 3】



【0080】

式(d-i)において、R⁴はそれぞれ独立して、メチル、エチル、ブチルおよびイソプロピルから選択される基である。

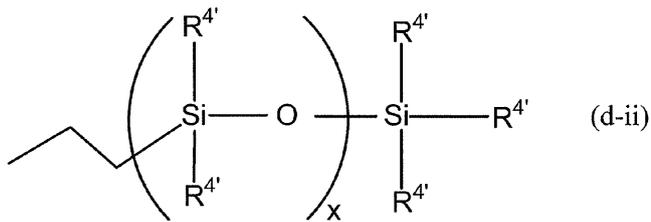
【0081】

50

下記式 (d - i i) で表される基は、前記 (B) 由来の基であり、任意の成分である。式 (d - i i) で表される基は、樹脂との相溶性を向上する目的、粘度を調整する目的、または硬化性樹脂組成物を硬化させた後の硬度を調整する目的で用いられる。

【0082】

【化24】



10

【0083】

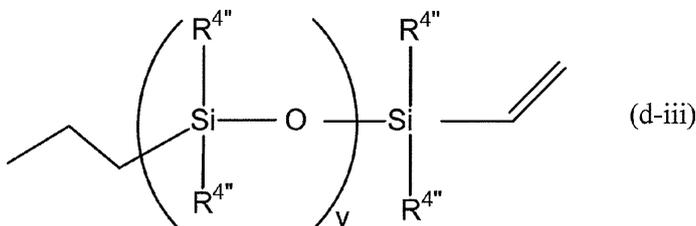
式 (d - i i) において、 $R^{4'}$ はそれぞれ独立して、メチル、エチル、ブチルおよびイソプロピルから選択される基であり、好ましくはメチルである。 x は $-OSi(R^{4'})_2-$ の繰り返しの数である。 x は、1 ~ 20 を満たす平均値であり、1 ~ 10 を満たす平均値であることが好ましい。

【0084】

下記式 (d - i i i) で表される基は、前記 (B) 由来の基であり、任意の成分である。式 (d - i i i) で表される基は、樹脂との相溶性を向上する目的、粘度を調整する目的、または硬化性樹脂組成物を硬化させた後の硬度を調整する目的で用いられる。

20

【化25】



【0085】

式 (d - i i i) において、 $R^{4''}$ はそれぞれ独立して、メチル、エチル、ブチルおよびイソプロピルから選択される基であり、好ましくはメチルである。 y は $-OSi(R^{4''})_2-$ の繰り返しの数である。 y は、1 ~ 10 を満たす平均値である。

30

【0086】

$A + 2B + C + D = 4$ であり、 $0.5 \leq A \leq 3.0$ であり、 $0.5 \leq 2B \leq 2.0$ であり、 $0.1 \leq C \leq 2$ であり、 $0 \leq D \leq 1.0$ である。A から D の値は、本発明の化合物を密着付与材として適用する熱可塑性樹脂組成物の性質に合わせて任意に調整できる。

【0087】

前記 (B) 由来の基に関してさらに説明する。式 (d - i i) または式 (d - i i i) で表される基を得るための反応試剤と反応の方法について説明する。

【0088】

まず式 (d - i i) で表される基または式 (d - i i i) で表される基を得るための反応試剤について説明する。

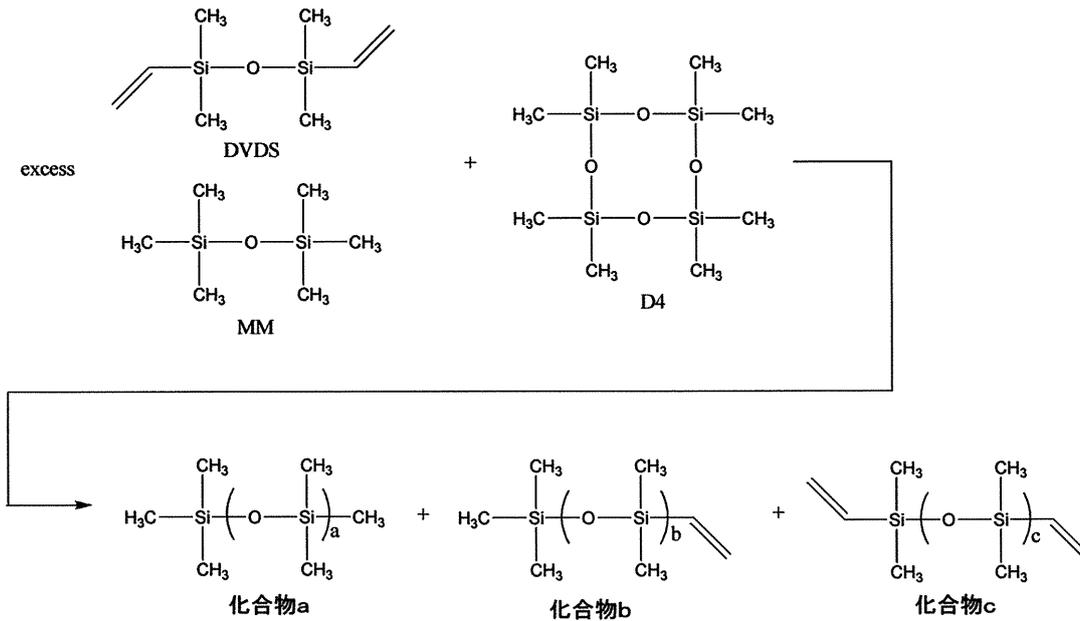
40

【0089】

下記反応式に示すように、環状のオクタメチルテトラシクロシロキサン (D4) に対して、過剰モルのジビニルテトラジシロキサン (DVDS) とヘキサメチルジシロキサン (MM) を酸触媒存在下に平衡化反応を行い、化合物 a、化合物 b、化合物 c の平衡化混合物を得て、式 (d - i i) で表される基または式 (d - i i i) で表される基を得るための反応試剤とする。

【0090】

【化26】



10

【0091】

前記反応式において、aは1～20であり、bは1～20であり、cは1～20である

20

【0092】

D4に対するDVDSとMMを合わせた反応のモル比は、2以上が好ましい。モル比が2以上であれば、生成するシロキサン鎖の分子量は短く、蒸留で除去可能な成分となり、後の精製工程にて、反応に関与しなかった余分の化合物a、化合物bおよび化合物cの除去が容易になる。

【0093】

式(d-i i)または式(d-i i i)で表される基を得るための反応の方法について記載する。

本発明のイソシアヌル環骨格を有し且つエポキシ基を有する化合物であり且つ、前記式(d-i i)または式(d-i i i)で表される基を持たせる反応として、前記(B)由来の基が式(c-i)で表される基である場合において説明する。

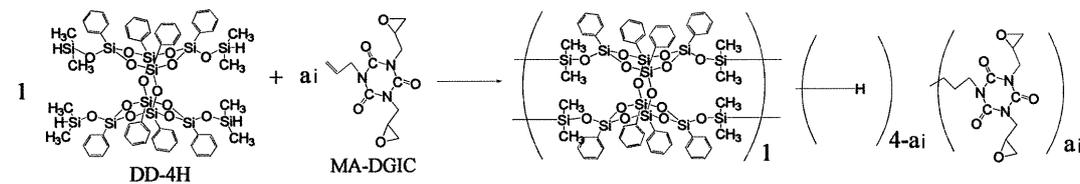
30

【0094】

下記反応式に示すように、第1段目の反応において、SiH基を4つ持つダブルデッカー型の化合物であるDD-4Hと(c-i)であるMA-DGICを先にヒドロシリル化反応させ、式(c-i)で表される基を有する化合物をまず得る。なお式(c-i)の化合物は、四国化成株式会社よりMA-DGICとして販売されている。DD-4Hは国際公開第2004/024741号に記載された方法に従って合成することができる。

【0095】

【化27】



40

【0096】

前記反応式において、aiは0.1～3.5である。

【0097】

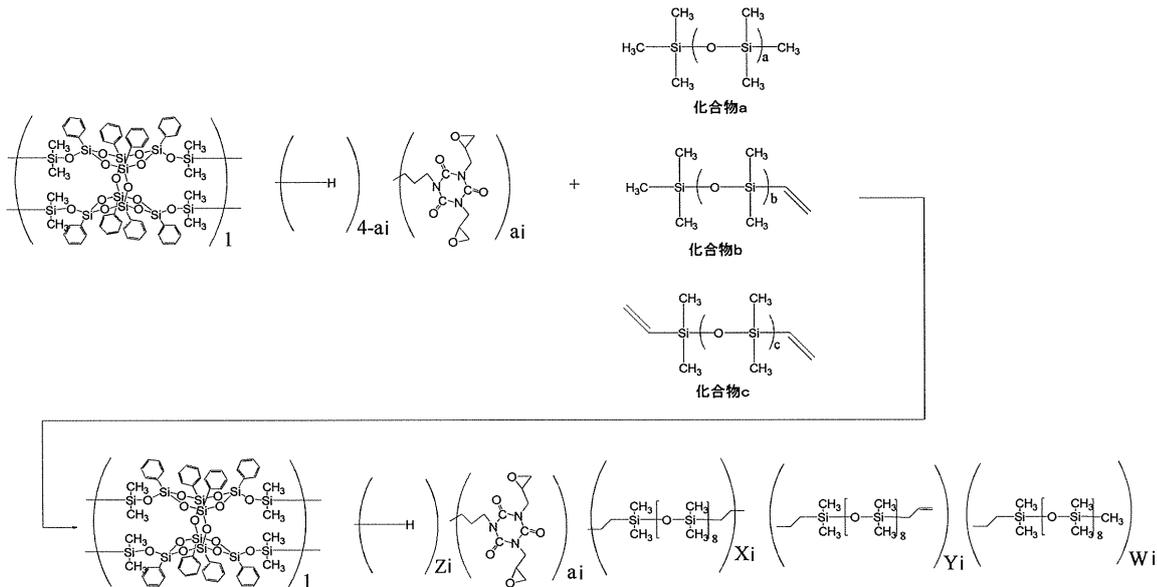
次いで、下記反応式に示すように、2段目の反応において、上記1段目の化合物中のSiH基のモル数に対して、前記化合物a、化合物b、化合物cの混合物のビニル基のモル

50

数が過剰になるようにヒドロシリル化反応させることにより、下記生成物を得る。

【0098】

【化28】



10

20

【0099】

前記反応式において、 a_i は、 $0.1 \leq a_i \leq 3.5$ 、 X_i は、 $0.2 \leq X_i \leq 2.0$ 、 Y_i は $0 \leq Y_i \leq 3.0$ 、 Z_i は $0.1 \leq Z_i \leq 3.5$ 、 W_i は $0 \leq W_i \leq 3.0$ である。

【0100】

ビニル基のモル数が過剰になるようにヒドロシリル化反応させるが、100以上、さらには120以上の高温領域においても消失することはなく残存SiH基が残る。

【0101】

反応に関与しなかった余分の化合物a、化合物b、化合物cは、薄膜蒸発器を用いた蒸留にて留去することができる。あるいは溶媒抽出法によっても除去することは可能である。あるいは発明者の任意により、そのまま残存させてもよい。薄膜蒸発器を用いた蒸留において余分の化合物a、化合物b、化合物cを留去させる場合の温度は、120～180の範囲が好ましく、操作圧力は0.13kPa以下が好ましい。

30

【0102】

溶媒抽出法において余分の化合物a、化合物b、化合物cを除去するための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい溶媒は、低級アルコールである。特に好ましい溶媒はメタノールである。さらに精製度を上げるためには、溶媒抽出操作の繰り返しを多くすればよい。

【0103】

次に式(d-i-i)で表される基のみを得る方法について詳細に記載する。

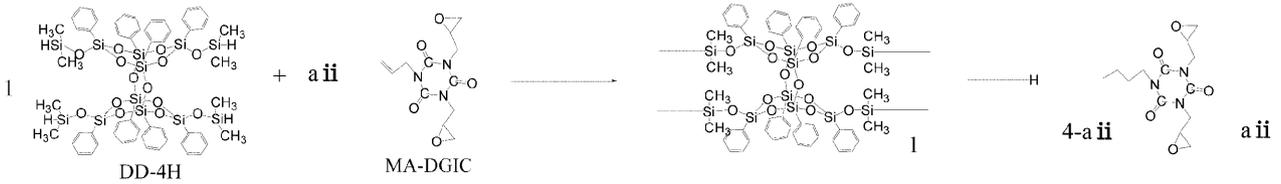
40

【0104】

下記反応式に示すように、第1段目の反応において、DD-4HとMA-DGICを先にヒドロシリル化反応させ、式(c-i)で表される基を有する化合物をまず得る。

【0105】

【化29】



【0106】

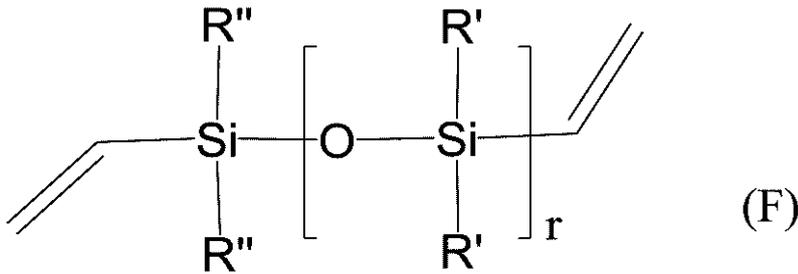
前記反応式において、a iiは0.1 a ii 3.5である。

【0107】

第2段目の反応において用いる反応剤は、式(F)で表される化合物を用いる。

【0108】

【化30】



【0109】

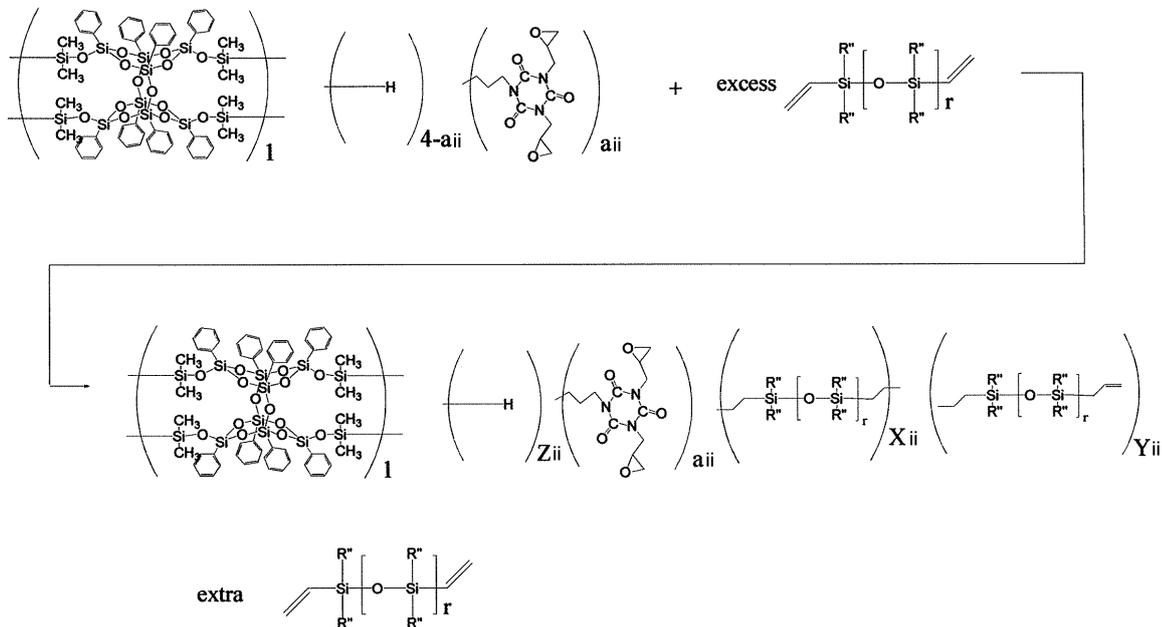
式(F)において、R'およびR''はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、rは0~100の整数である。R'とR''は、メチルが好ましい。rは、1~100であることが好ましく、2~20であることがより好ましい。

【0110】

下記反応式に示すように、上記1段目の化合物中のSi-H基のモル数に対して、前記式(F)で表される化合物のビニル基のモル数が過剰になるようにヒドロシリル化反応させることにより、下記生成物を得る。

【0111】

【化31】



10

20

30

40

50

【0112】

前記反応式において、 a_{ii} は、 $0.1 \leq a_{ii} \leq 3.5$ 、 X_{ii} は、 $0.2 \leq X_{ii} \leq 2.0$ 、 Y_{ii} は $0 \leq Y_{ii} \leq 3.0$ 、 Z_{ii} は $0.1 \leq Z_{ii} \leq 3.5$ 、 r は $1 \sim 20$ である。

【0113】

前記式(F)で表される化合物のビニル基のモル数が過剰になるようにヒドロシリル化反応させるが、 100 以上、さらには 120 以上の高温領域においても消失することはなく残存SiH基が残る。

【0114】

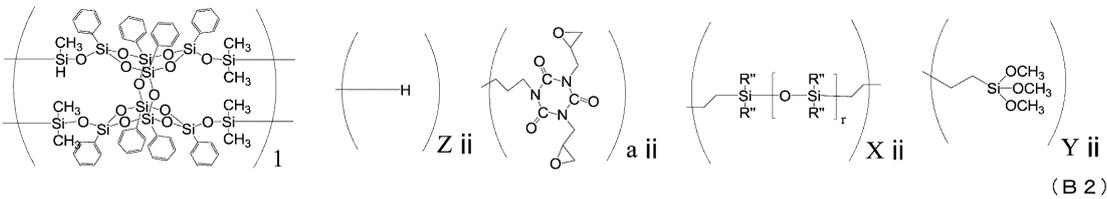
反応に関与しなかった余分のオルガノポリシロキサンは、ビニル基を有する化合物であるので熱硬化性可能な樹脂成分としてそのまま残存させてもよい。あるいは適宜溶媒抽出等で除去してもよい。余分のオルガノポリシロキサンを除去するための好ましい溶剤は、溶解力が大きく、沸点の比較的低い溶剤である。好ましい溶媒は、低級アルコールである。特に好ましい溶媒はメタノールである。さらに精製度を上げるためには、溶媒抽出操作の繰り返しを多くすればよい。

【0115】

また、SiH基を有する熱硬化性樹脂(B)としては、例えば、下記式(B2)で表される化合物が挙げられる。

【0116】

【化32】



【0117】

式(B2)において、 R'' はそれぞれ独立して、炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 r は $0 \sim 100$ の整数である。 a_{ii} は、 $0.1 \leq a_{ii} \leq 3.5$ 、 X_{ii} は、 $0.2 \leq X_{ii} \leq 2.0$ 、 Y_{ii} は $0 \leq Y_{ii} \leq 3.0$ 、 Z_{ii} は $0.1 \leq Z_{ii} \leq 3.5$ である。

【0118】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物全量基準で、SiH基を有する熱硬化性樹脂(B)を $1 \sim 50$ 質量%含有することが好ましく、 $2 \sim 15$ 質量%含有することがより好ましい。SiH基を有する熱硬化性樹脂(B)の配合割合を 1 質量%以上とすることにより、LEDハウジング基材との密着強度を向上させることが可能である。

【0119】

なお、前記SiH基を有する熱硬化性樹脂(B)におけるエポキシ部は、任意に用いることができるものであることから、エポキシ部の合計が熱硬化性樹脂組成物全量基準で $0.01 \sim 10$ 質量%となるような質量部で含有することが好ましく $0.05 \sim 5$ 質量%となるような質量部で含有することがより好ましい。

【0120】

(C)片末端にのみSiH基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物

片末端にのみSiH基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物(C)としては、下記式(2)で表される化合物が挙げられる。

【0121】

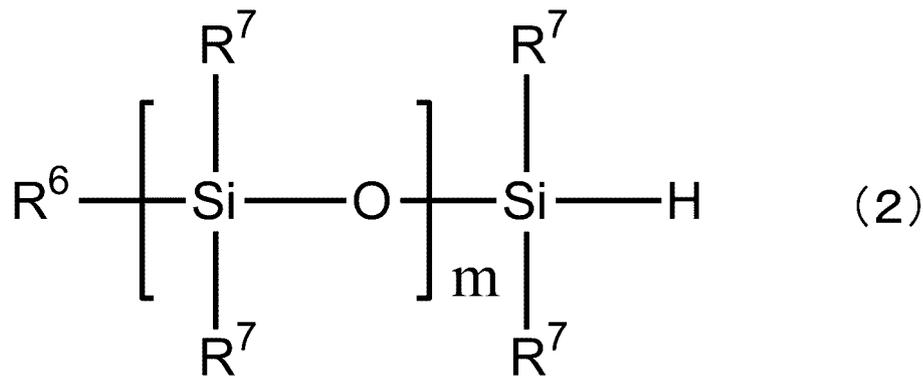
10

20

30

40

【化 3 3】



10

【0122】

式(2)において、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立して、炭素数1~4のアルキル、シクロペンチル及びシクロヘキシルから選択される基であり、メチルまたはブチルが好ましい。 m は $-\text{OSi}(\text{R}^7)_2-$ の繰り返しの数である。 m は、1~20を満たす平均値であり、2~15を満たす平均値であることが好ましい。

【0123】

オルガノポリシロキサン化合物である(C)は、硬度を低くするために用いる。すなわち前記熱硬化性樹脂である(A)が有するアルケニル基と反応させることができ、このことにより全体の架橋密度を下げることにより、低硬度化を達成できる。

20

【0124】

(C)の配合が多い程、硬化物の硬度を下げるができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物における(C)の含有量は、硬化物の屈折率が1.5以上を保てるようになるような含有量であることが好ましい。硬化物の屈折率が1.5以上を保てるような含有量とすることにより、LED用封止剤として光の取り出し効率が向上し、密着性を高めることができる。

【0125】

(C)の数平均分子量は、148~2000であることが好ましく、400~1000であることがより好ましい。(C)の数平均分子量が400以下であると、揮発性が高くなり硬化組成物を配合し硬化させる段階で気散する恐れがあるため400以上の数平均分子量がより好ましい。

30

【0126】

また、(C)の数平均分子量を2000以下とすることにより、SiH基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を2個有するオルガノポリシロキサンとの反応物であって、SiH基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂との相溶性を保ち、硬化物の透明性を保ち、また、密着性能を保つことが可能である。

【0127】

(C)の配合割合は、本発明の全熱硬化性樹脂組成物中、2~20質量%とすることが好ましく、5~15質量%とすることがより好ましい。(C)の配合割合を2質量%以上とすることにより、硬化物の硬度をD45以下に下げることが可能である。また、(C)の配合割合を20質量%以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐UV性、密着性等の諸特性を保持させながら効果的に低硬度の硬化物を得ることが可能である。

40

【0128】

(D)Pt触媒

Pt触媒(D)は、白金を含む触媒であり、白金は酸化されていなくてもよいし、酸化されていてもよい。酸化された白金としては、例えば、酸化白金が挙げられる。部分的に酸化された白金としては、例えば、アダムス触媒などが挙げられる。

【0129】

50

Pt 触媒としては、例えば、カルステッド触媒 (Karstedt catalyst)、スパイヤー触媒 (Speier catalyst) およびヘキサクロロプラチニック酸などが挙げられる。これらは一般的によく知られた触媒である。このなかでも酸化されていないタイプのカルステッド触媒が好ましく用いられる。

【0130】

本発明の全熱硬化性樹脂組成物中の Pt 触媒 (D) の配合割合は、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化を進めるのに十分な量であることが好ましく、具体的には、0.01 ppm ~ 10 ppm とすることが好ましく、0.1 ppm ~ 1 ppm とすることがより好ましい。

【0131】

Pt 触媒 (D) の配合割合を 0.01 ppm 以上とすることにより、硬化を進行させることが可能である。Pt 触媒 (D) の配合割合を 0.1 ppm 以上とすることにより硬化を速やかに進行させることが可能である。また、Pt 触媒 (D) の配合割合を 10 ppm 以下とすることにより、硬化物の耐熱性を保持させることが可能である。

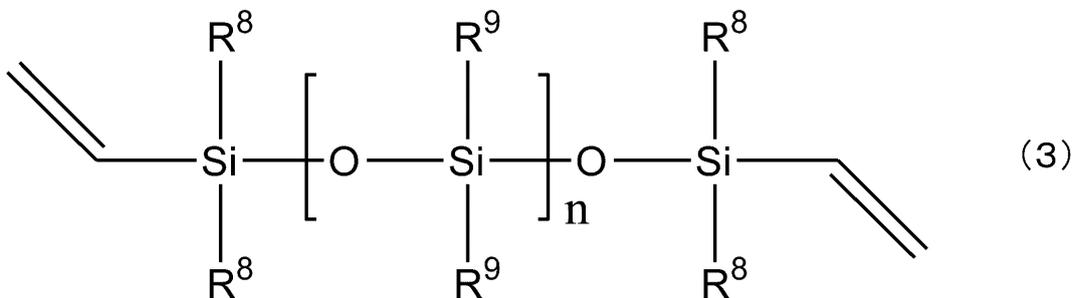
【0132】

(E) アルケニル基を 2 個以上有するオルガノシロキサン化合物

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて (E) アルケニル基を 2 個以上有するオルガノシロキサン化合物を含んでもよい。本発明のアルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサンとしては、下記一般式で示される化合物が挙げられる。

【0133】

【化34】



30

【0134】

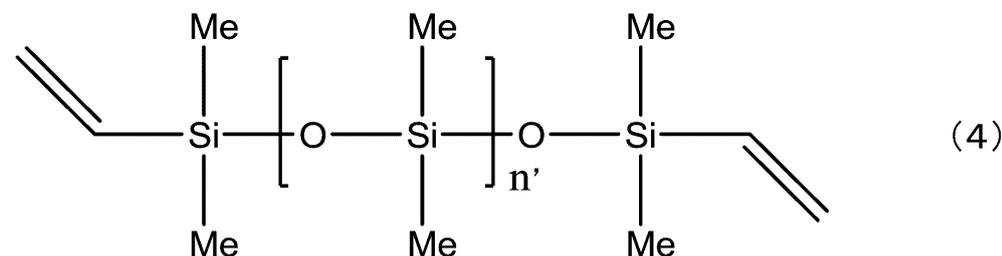
前記式 (3) において、 R^8 及び R^9 はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルキル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびフェニルから選択される基であり、 n は、 $-\text{OSi}(\text{R}^9)_2-$ の繰り返しの数であり、1 ~ 50 を満たす平均値である。

【0135】

オルガノポリシロキサン化合物 (E) は、本発明の硬化組成物の粘度の調整や、硬化物に強度または柔軟性を補佐するための成分である。前記式 (3) において、 R^8 及び R^9 が、全て炭素数 1 ~ 4 のアルキルの場合は、好ましくはメチルが用いられ、下記一般式 (4) で表される。

【0136】

【化35】



40

【0137】

50

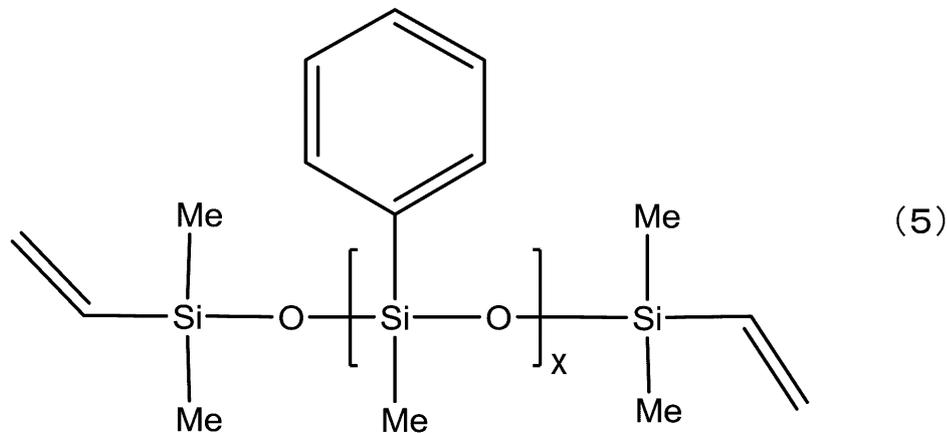
前記式(4)において、 n' は、1~20を満たす平均値である。 n' が20以下であると本発明の硬化組成物との相溶性が良好となり好ましい。柔軟性を付与する意味では、5以上が好ましく、ガスバリアの観点からは、10以下が好ましい。柔軟性とガスバリアの観点から5~8が特に好ましい。

【0138】

また、前記式(3)において R^8 及び R^9 の少なくとも一部がフェニル基である下記一般式、(5)または(6)も好適に用いることができる。

【0139】

【化36】



10

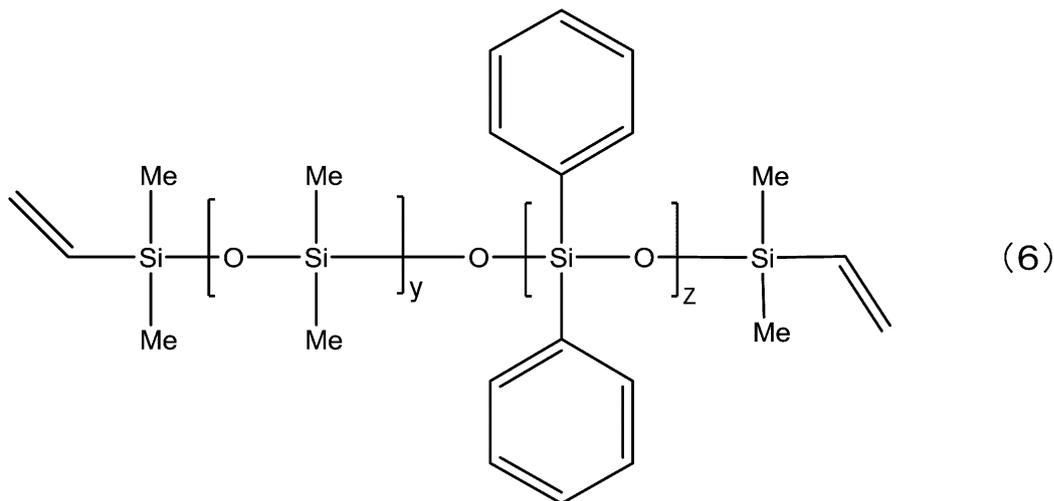
20

【0140】

前記式(5)において、 x は1~50を満たす平均値であり、好ましくは1~20である。

【0141】

【化37】



30

40

【0142】

前記式(6)において、 $y+z$ は、1~50を満たす平均値であり、屈折率とガスバリアの観点から $y/(y+z) < 0.5$ を満たす値が好ましい。硬化物に柔軟性を付与する意味では、 $y+z$ が10以上であることが好ましい。

【0143】

これらのアルケニル基を2個以上有するオルガノシロキサン化合物(E)は、発明者の任意により組み合わせて使用してもよい。

【0144】

オルガノシロキサン化合物(E)は、公知慣用の方法により製造することができる。式(4)で表されるオルガノシロキサン化合物は、例えば、テトラメチルビニルジシロキサ

50

ンとオクタメチルシクロテトラシロキサンとを活性白土等の固体酸触媒存在下に平衡化反応させた後、る過により固体酸触媒を除去し、その後、0.13 kPa程度の真空条件、100~120の温度条件下で低沸カットさせることにより製造できる。式(5)または式(6)で表されるオルガノシロキサン化合物も、公知慣用の方法により製造できる。また、工業的にGELEST社より入手可能である。

【0145】

オルガノシロキサン化合物(E)の配合割合は、本発明の全熱硬化性樹脂組成物中、10質量%以下とすることが好ましい。オルガノシロキサン化合物(E)の配合割合を10質量%以下とすることにより、耐熱性が向上し、樹脂強度が高まるため、好ましい。

【0146】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、更に下記成分を配合してもよい。

i) 硬化遅延材

硬化遅延材としては、ヒドロシリル化触媒による付加型硬化性組成物で用いられている公知のものが使用できる。具体的には、例えば、アルケニル基を2個以上含む化合物、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、スズ系化合物および有機過酸化物が挙げられる。これらを単独使用、または2種以上併用してもよい。

【0147】

アルケニル基を2個以上含む化合物としては、例えば、両末端ビニル基含有のジシロキサン、トリシロキサン類および1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン等のビニル基含有環状シロキサン類が挙げられる。

【0148】

脂肪族不飽和結合を含有する化合物としては、例えば、3-メチル-1-ドデシン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のプロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、無水マレイン酸およびマレイン酸ジメチル等のマレイン酸エステル類が挙げられる。

【0149】

有機リン化合物としては、例えば、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスホン類およびトリオルガノフォスファイト類が挙げられる。

【0150】

スズ系化合物としては、例えば、ハロゲン化第一スズ2水和物およびカルボン酸第一スズが挙げられる。また有機過酸化物としては、例えば、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドおよび過安息香酸t-ブチルが挙げられる。

【0151】

これらのうち、1,3-ジビニルジシロキサン、1,3,5,7-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサンまたは1-エチニル-1-シクロヘキサノールが好ましい。

【0152】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に硬化遅延材を配合することで、室温での粘度上昇を抑え、ポットライフを稼ぐことができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物における硬化遅延材の含有量は、0.001~0.1質量%であることが好ましく、0.01~0.05質量%であることがより好ましい。

【0153】

ii) 蛍光体

本発明の熱硬化性樹脂組成物に蛍光体を分散させることで発光機能を有し、LED用の組成物として用いることができる。本発明の熱硬化性樹脂組成物における蛍光体の含有量は、1~90質量%であることが好ましく、2~50質量%であることがより好ましい。

【0154】

本発明の熱硬化性樹脂組成物に用いる事ができる蛍光体に制限はない。また、組成物における蛍光体の濃度分布が均一であっても、異なってもよい。使用する蛍光体の種

10

20

30

40

50

類、または蛍光体の濃度分布の有無およびその分布の条件は、LEDの使用環境や用途、目的に応じて決定すればよい。

【0155】

iii) シリカ

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、蛍光体の沈降を防止する目的で、シリカを添加してもよい。本発明の熱硬化性樹脂組成物におけるシリカの割合は、熱硬化性樹脂組成物全量に対する重量比で1~40%であることが好ましく、より好ましくは1~20%、更に好ましくは1~10%である。

【0156】

シリカは、天然に産する珪石を細粒化(天然シリカ)したものを使用してもよく、産業的に合成されたシリカ(合成シリカ)を使用してもよい。天然シリカの場合、結晶であるため結晶軸を持つ。このため、結晶由来の光学的な特徴を期待することができるものの、比重が合成シリカと比べてやや高いため、熱硬化性樹脂組成物中での分散に影響する場合がある。また、天然物を粉碎して得る場合、不定形状の粒子であったり、粒径分布が広い材料となる場合がある。

10

【0157】

合成シリカは、湿式合成シリカ及び乾式合成シリカがあるが、本発明では特に使用の限定はない。ただし、合成シリカでは製法に関わらず結晶水を持つ場合があり、この結晶水が熱硬化性樹脂組成物若しくは硬化物、またはLED素子等に何らかの影響を与える可能性がある場合は、結晶水数も考慮して選択することが好ましい。

20

【0158】

合成シリカは、結晶ではなくアモルファスであるため、結晶軸がなく、結晶由来の光学的な特徴はあまり期待できない。しかしながら、粒子分布の制御のほか、粒子径を極めて小さくできるなどの特徴を活かすことができる。

【0159】

特に、ヒュームドシリカはナノオーダーの粒子径であり、粒子の分散性に優れている。さらに同じ重量で比較した場合は、粒子径が小さいほど表面積の総和が大きくなることから、光の反射方向がより多様化するので、より好ましく用いることができる。

【0160】

また、一般にシリカは表面積が大きく、かつ表面に存在するシラノールの効果により親水性の材料(親水性シリカ)であるが、化学修飾により疎水性シリカとすることもできる。どちらの性質のシリカを使用するかは、目的により選択されるが、本発明においては、実験的な検証では親水性シリカの使用が好ましい。

30

【0161】

本発明の熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては特に限定されず、例えば、ホモディスペー、ホモキサー、万能キサー、プラネタリウムキサー、ニーダー、三本ロールまたはビーズミル等の混合機を用いて、常温または加温下で、上述した硬化促進剤、シリコン樹脂、および、必要に応じて上記熱硬化剤、酸化防止剤等の各所定量を混合する方法が挙げられる。

【0162】

本発明の熱硬化性樹脂組成物またはその硬化物の用途としては特に限定されないが、例えば、封止剤、ハウジング材、リード電極または放熱板等に接続するためのダイボンド材、発光ダイオード等の光半導体素子の発光素子をフリップチップ実装した場合のアンダーフィル材、発光素子上のパッシベーション膜として用いることができる。なかでも、光半導体素子からの発光による光を効率よく取り出すことのできる光半導体装置を製造できることから、封止剤、アンダーフィル材またはダイボンド材として好適に用いることができる。

40

【0163】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を加熱により硬化させて硬化物を得る条件としては、温度は60~200℃であることが好ましく、好ましくは80~160℃であることがより好

50

ましい。また、時間は1時間～24時間であることが好ましく、経済的な観点からは、2時間～5時間であることがより好ましい。

【0164】

本発明の熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物の硬度は、D硬度で45以下、A硬度で30以上の範囲であることが好ましい。また屈折率は1.5以上の高屈折率であることが好ましい。屈折率が1.5以上であると、LEDの光取り出し効率に優れた硬化物となる。

【0165】

本発明の光半導体用組成物で発光素子を封止する方法としては特に限定されず、例えば、モールド型枠中に本発明の光半導体用組成物を予め注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後、硬化させる方法、および発光素子を挿入した型枠中に本発明の光半導体用組成物を注入し硬化する方法が挙げられる。

10

【0166】

本発明の光半導体用組成物を注入する方法としては、例えば、ディスペンサーによる注入、トランスファー成形および射出成形が挙げられる。更に、その他の封止方法としては、例えば、本発明の光半導体用組成物を発光素子上へ滴下、孔版印刷、スクリーン印刷、および、マスクを介して塗布し硬化させる方法、および底部に発光素子を配置したカップ等に本発明の光半導体用組成物をディスペンサー等により注入し、硬化させる方法が挙げられる。

【0167】

本発明の光半導体素子用組成物を封止剤として含む光半導体素子もまた、本発明の1つである。

20

【実施例】

【0168】

本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施例によって限定されない。

【0169】

< 数平均分子量、重量平均分子量の測定 >

本発明で合成したポリマーの数平均分子量と重量平均分子量は、次のように測定した。日本分光(株)製の高速液体クロマトグラフシステムCO-2065 plusを使用し、試料濃度1質量%のTHF溶液20μLを分析サンプルとして、カラム: Shodex KF804L [昭和電工(株)製] (直列に2本接続)、カラム温度: 40、検出器: RI、溶離液: THF、および溶離液流速: 1.0mL毎分でGPC法により測定し、ポリスチレン換算することにより求めた。

30

【0170】

実施例で使用した試薬等は下記の通りである。

FM-2205 (両末端にビニル基を有する数平均分子量が700のポリジメチルシロキサン): MA-DGIC (モノアリルジグリシジルイソシアヌレート): 四国化成工業株式会社製

40

S210 (ビニルトリメトキシシラン): JNC株式会社製

【0171】

(A) SiH基を有するシルセスキオキサンとアルケニル基を2個有するオルガノポリシロキサンとの反応物であって、SiH基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂

本発明の(A)成分である、SiH基とアルケニル基とを含む熱硬化性樹脂として、国際公開2011/145638号に開示されている方法で製造した、下記シルセスキオキサン誘導体ベースポリマー1またはシルセスキオキサン誘導体ベースポリマー2を用いた。

【0172】

[シルセスキオキサン誘導体ベースポリマー1]

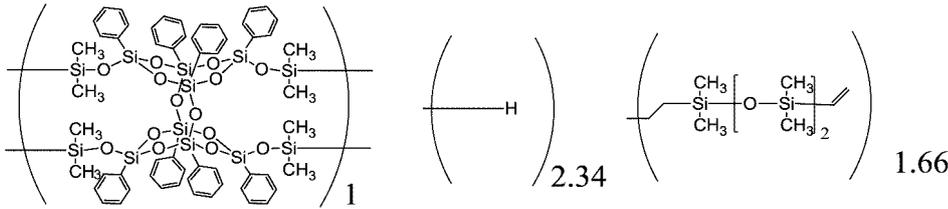
前記式(1)において、a [式(X-I)] = 2.34、b [式(X-II)] = 0、

50

c [式 (X - III)] = 1.66 である化合物、下記化学式で表される化合物をシルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 1 とした。

【0173】

【化38】



10

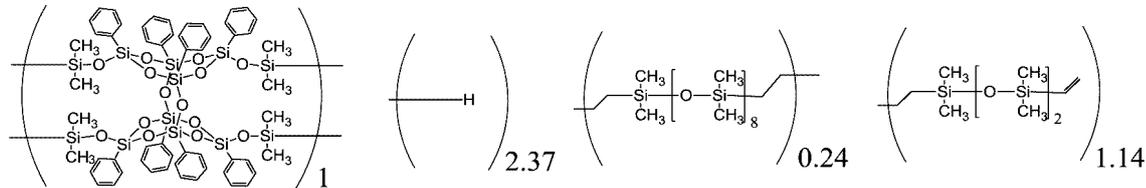
【0174】

[シルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 2]

前記式 (1) において、a [式 (X - I)] = 2.37、2b [式 (X - II)] = 0.48、c [式 (X - III)] = 1.14 である、下記化学式で表される化合物をシルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 2 とした。

【0175】

【化39】



20

【0176】

(B) SiH基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を2個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、SiH基を有する熱硬化性樹脂

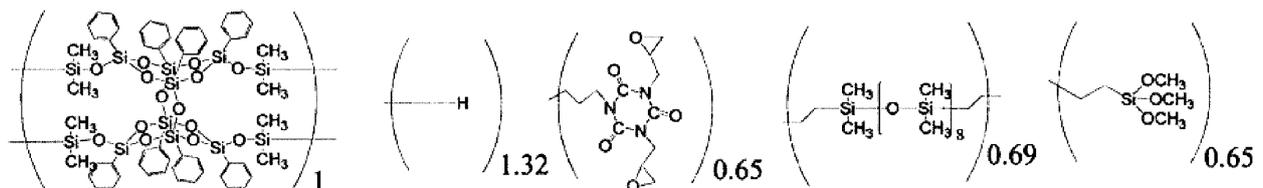
【0177】

[シルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 3]

本発明の (B) 成分である SiH基を有する熱硬化性樹脂として、前記式 (B1) において、A [式 (a)] = 1.32、2B [式 (b)] = 1.38、C [式 (c - i)] = 0.65、D [式 (d - i)] = 0.65 である下記式で表されるシルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 3 を用いた。

【0178】

【化40】



40

【0179】

シルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 3 は、下記反応式により、次の方法で合成した。温度計、還流冷却器、および攪拌機を備えた内容積 300 mL の反応容器にシルセスキオキサン誘導体 (DD - 4H) を 50 g、ビニルシリコン (FM - 2205) を 18.6 g (0.0266 モル)、モノアリルジエポキシイソシアヌレート (MA - DGIC) を 7.47 g (0.0252 モル)、S210 を 3.7 g (0.0252 モル)、溶媒としてトルエン 50 g を入れた。

50

【0180】

窒素雰囲気下、加熱攪拌を開始した。内容物が100に達した後、Pt濃度がDD-4Hに対して1ppmとなる量を加え、そのまま5時間加熱攪拌を行った。GCよりMA-DGICの消失を確認して反応を終了した。室温まで冷却した後、活性炭を1.6g加え3時間以上攪拌した後、ろ過により活性炭を除去した。ろ液をエボレーターにて90、0.13kPaの減圧条件下に溶媒であるトルエンを留去した。74gの水アメ状の無色透明の液体を得た。

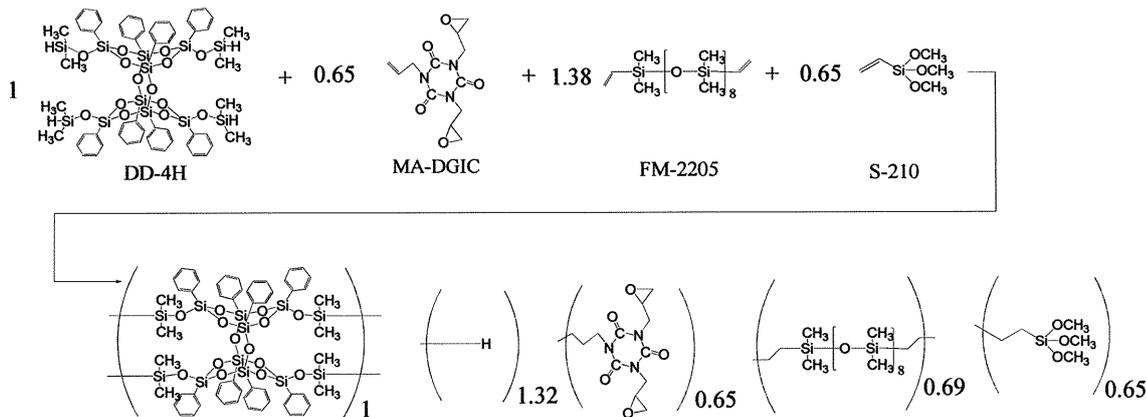
【0181】

得られた生成物の分子量をGPCにより分析したところ、数平均分子量：Mn = 3900、重量平均分子量：Mw = 18200であった。

10

【0182】

【化41】



20

【0183】

(C)片末端にのみSiH基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン化合物

本発明の(B)成分である、片末端にのみSiH基を有するオルガノポリシロキサンとして、JNC株式会社製の数平均分子量が900または500の片末端SiHシリコーンを用いた。また、(C)成分の比較化合物として、数平均分子量500の両末端SiHシリコーンを用いた。

30

【0184】

片末端にのみSiH基を有する数平均分子量が900と500のオルガノポリシロキサンは、日本国特開2000-273178号公報に記載されている方法を参照して製造したものを用いた。また、数平均分子量500の両末端SiHシリコーンは、日本国特開2003-252995号公報に記載されている方法を参照することにより製造したものを用いた。

【0185】

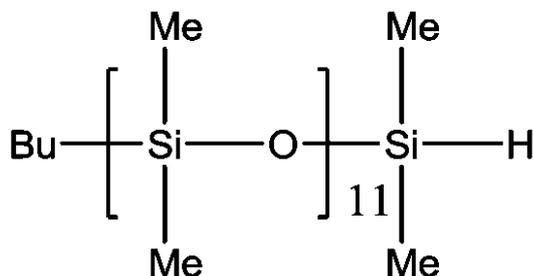
[数平均分子量が900の片末端SiHシリコーン]

前記式(2)において、R⁶ = ブチル、R⁷ = メチル、m = 11である、下記化学式により表される化合物を数平均分子量が900の片末端SiHシリコーンとした。

40

【0186】

【化42】



50

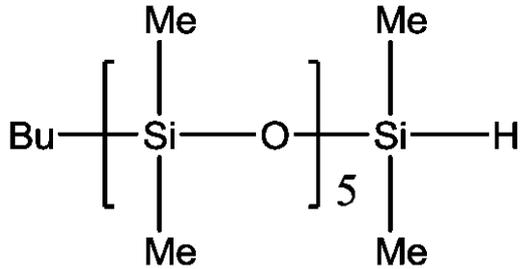
【 0 1 8 7 】

[数平均分子量が 5 0 0 の片末端 S i H シリコン]

前記式 (2) において、 R^6 = ブチル、 R^7 = メチル、 $m = 5$ である、下記化学式で表される化合物を数平均分子量が 5 0 0 の片末端 S i H シリコンとした。

【 0 1 8 8 】

【 化 4 3 】



10

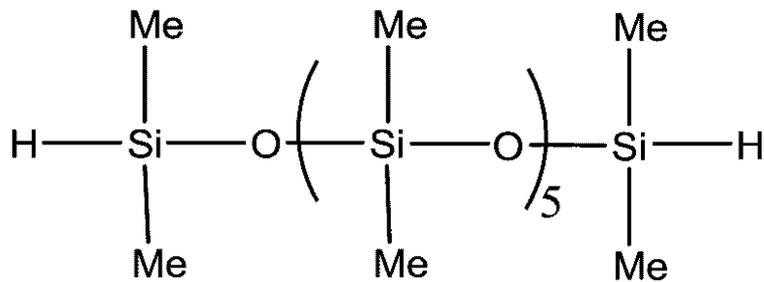
【 0 1 8 9 】

[数平均分子量 5 0 0 の両末端 S i H シリコン]

本発明の (C) 成分の比較成分として、下記式で表される数平均分子量 5 0 0 の両末端 S i H シリコンを用いた。

【 0 1 9 0 】

【 化 4 4 】



20

30

【 0 1 9 1 】

(D) P t 触媒

本発明の (D) 成分である P t 触媒として、カルステッド触媒 商標名 P t - V T S 3 w t % キシレン溶液 (ユミコア社製) を用いた。

【 0 1 9 2 】

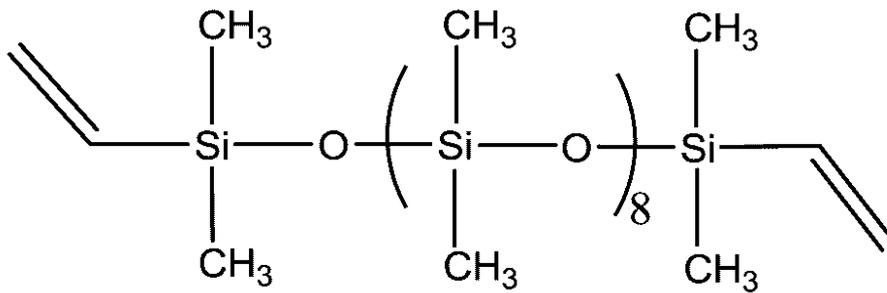
(E) アルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサン化合物

本発明の (E) 成分であるアルケニル基を 2 個以上有する化合物として、前記式 (3) において、 R^8 = メチル、 R^9 = メチル、 $n = 8$ である、下記化学式で表される数平均分子量が 7 0 0 の両末端ビニルシリコンを用いた。

40

【 0 1 9 3 】

【化 4 5】



10

【 0 1 9 4 】

エポキシ基含有シランカップリング剤

また、比較実施例には密着付与材としてエポキシ基含有シランカップリング剤として、グリシジルエーテルトリメトキシシラン：商標名 S 5 1 0 (J N C 株式会社製) を用いた。

【 0 1 9 5 】

< 熱硬化性樹脂組成物の調製 >

スクリー管に上記実施例で合成した化合物、またはポリオルガノシロキサンの混合物を入れた。スクリー管を自転・公転ミキサー [株式会社シンキー製「あわとり練太郎 (登録商標) 」 A R E - 2 5 0] にセットし、混合・脱泡を行った。

20

【 0 1 9 6 】

ユミコア製のカルステッド触媒 (商品名 P t - V T S : P t 濃度が 3 % のキシレン溶液) を硬化遅延剤 : M V S - H (商品名、 1 , 3 , 5 , 7 - テトラビニル - 1 , 3 , 5 , 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン : J N C 株式会社製) で 1 0 倍に希釈したものを P t 濃度が所定量になるように加え、再び自転・公転ミキサーにて混合・脱泡を行い、熱硬化性樹脂組成物である組成物 a ~ d および比較組成物 e ~ g、 i および j を得た。表 1 に各熱硬化性樹脂組成物の質量 % を示す。

【 0 1 9 7 】

< フィラー含有組成物の作成 >

上記熱硬化性樹脂組成物に、フィラーとしてシリカを分散させ、組成物 c s 1 ~ c s 3 を得た。表 3 にフィラー含有組成物の配合量 (g) を示す。

30

【 0 1 9 8 】

シルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 1 とシルセスキオキサン誘導体ベースポリマー 3 と分子量 9 0 0 の片末端 S i H シリコーンとシリカを表 3 に示す配合割合に従い、 3 本ロールミルを用いてシリカがナノ分散された熱硬化性樹脂を作成した。

【 0 1 9 9 】

その後、分子量 7 0 0 の両末端ビニルシリコーンと p t 触媒を表 3 に示す配合割合に従い、ふたたび自転・公転ミキサーにて混合・脱泡を行い、熱硬化性樹脂組成物である組成物 a s 1 ~ a s 3 を得た。

【 0 2 0 0 】

なお、使用したシリカは、以下の通りである。

シリカ I : ヒュームドシリカ 親水性タイプ 平均 1 次粒経 7 n m 商品名 : アエロジル # 3 0 0 日本アエロジル株式会社製

シリカ II : ヒュームドシリカ 親水性タイプ 平均 1 次粒経 1 2 n m 商品名 : レオロシール Q S 1 0 2 トクヤマ株式会社製

40

【 0 2 0 1 】

< 硬化物の作製 >

上記熱硬化性樹脂組成物を、ガラス 2 枚にニチアス (株) 製 ナフロン S P パッキン (4 m m 径) をスペーサーとして挟み、この中に熱硬化性樹脂組成物を流し込み、減圧脱泡後、 8 0 ° C にて 1 時間、その後 1 5 0 ° C にて 4 時間の順に加熱することにより硬化させ、ガ

50

ラスをはがして 4 mm 厚の表面が平滑な硬化物 a ~ d 並びに比較硬化物 e ~ g、i および j を得た。

【0202】

得られた硬化物 a ~ d 並びに比較硬化物 e ~ g、i および j について、以下の方法によりその物性を評価した。その結果を表 2 に示す。

【0203】

< 粘度 >

硬化物の粘度は、東機産業（株）製の TV - 22 形粘度計コーンプレートタイプを使用し、恒温槽温度 25 にて測定した。

【0204】

< 光透過率 >

厚さ 4 mm の硬化物を作製し、島津製作所（株）製紫外可視分光光度計 UV - 1650 にて波長 400 nm における光の透過率を測定した。

【0205】

< 耐熱透過率 >

耐熱試験は、以下の方法にて実施、評価した。厚さ 4 mm の硬化物を作製し、島津製作所（株）製紫外可視分光光度計 UV - 1650 にて波長 400 nm における光の透過率を測定し、初期透過率とした。硬化物を 180 のオープン [定温乾燥機：ヤマト科学（株）製 DX302] に入れ、一定時間（表 2 では 1000 時間）加熱処理した。

【0206】

前記耐熱試験後の硬化物の光線透過率を紫外可視分光光度計で測定し、波長 400 nm の透過率から、この波長における保持率（一定時間熱処理後の透過率 / 各波長の初期透過率 × 100）を計算して評価した。180 の耐熱試験 1000 時間後における 400 nm の透過率保持率が 85 % 以上であれば○、75 % 以上であれば、75 % 以下であれば × とした。

【0207】

< 耐 UV 透過率 >

耐 UV 透過率は、4 mm 厚の硬化物に、ウシオ株式会社製の Deep UV Lamp を用い、365 nm のバンドパスフィルターを通して、550 ~ 600 mW / cm² の照射強度にて UV 照射した。2000 時間照射後における 400 nm の保持率 99 % 以上であれば○、97 % 以上であれば、97 以下であれば × とした。

【0208】

< 屈折率 >

試験片は硬化物をバンドソーにて切断し、JIS K7142（2008 年）に従って試験片を作製した。この試験片を用いて、アッペ屈折計 [（株）アタゴ製 NAR - 2T] によりナトリウムランプの D 線（586 nm）を用いて屈折率を測定した。中間液はヨウ化メチレンを用いた。

【0209】

< 硬度 >

JIS K6253（2006 年）の規定に準じて、D 硬度を西東京精密（株）製デュロメータ WR - 105D により、A 硬度を WR - 104A により測定した。

【0210】

< 接着強さ試験 PPA >

JIS K6850（1999 年）に従って試験を行った。試験片は、基材としてポリフタルアミド樹脂 [ソルベイアドバンスドポリマーズ（株）製アモデル（商品名）A - 4122NLWH905] を JIS K6850（1999 年）に従って寸法を調整して作製したものの間に熱硬化性樹脂組成物を挟み、80 にて 1 時間加熱後、150 にて 4 時間加熱する条件で加熱硬化させて作製した。接着試験は引張圧縮試験機 [（株）島津製作所製オートグラフ AGS - 500B] により 5 kN のロードセルを用いて測定した。

【0211】

10

20

30

40

50

< 接着強さ試験 P A 9 T >

J I S K 6 8 5 0 (1 9 9 9 年) に従って試験を行った。試験片は、基材としてポリフタルアミド樹脂 [クラレ (株) 製 ジェネスタ (商品名) P A 9 T] を J I S K 6 8 5 0 (1 9 9 9 年) に従って寸法を調整して作製したものの間に熱硬化性樹脂組成物を挟み、80 にて1時間加熱後、150 にて4時間加熱する条件で加熱硬化させて作製した。接着試験は引張圧縮試験機 [(株) 島津製作所製オートグラフ A G S - 5 0 0 B] により5 k N のロードセルを用いて測定した。

【 0 2 1 2 】

< 接着強さ試験 A g >

J I S K 6 8 5 0 (1 9 9 9 年) に従って試験を行った。試験片は、基材として銀メッキされた標準試験基板 [日本テストパネル (株) 製] の間に熱硬化性樹脂組成物を挟み、80 にて1時間加熱後、150 にて4時間加熱する条件で加熱硬化させて作製した。接着試験は引張圧縮試験機 [(株) 島津製作所製オートグラフ A G S - 5 0 0 B] により5 k N のロードセルを用いて測定した。

10

【 0 2 1 3 】

< 吸湿リフロー試験 >

底辺部が銀メッキされたパワーLED用のPPA樹脂パッケージ [エノモト (株) 製 型番 5 0 5 0 D / G] 1 6 個に熱硬化性樹脂組成物をディスペンサー (武蔵株式会社製 型番 M P P - 1) で注入した後、80 にて1時間加熱後、さらに150 にて4時間加熱する条件で加熱硬化させた。これらのPPA樹脂パッケージを環境試験機 (エスペック社製 型番 S H - 2 4 1) 内にて、温度30、相対湿度60%、192時間の吸湿条件にて吸湿させた後、模擬リフロー機 [マルコム (株) 製 型番 S R S - 1 C] にてJ E D E C 規格に準じた温度条件 (2 6 0) にてリフローを2回通した。16個中の剥離回数、クラック発生個数を示した。

20

【 0 2 1 4 】

< ヒートサイクル試験 P P A 剥離・クラック >

底辺部が銀メッキされたパワーLED用のPPA樹脂パッケージ [エノモト (株) 製 型番 5 0 5 0 D / G] 1 6 個に熱硬化性樹脂組成物をディスペンサー (武蔵株式会社製 型番 M P P - 1) で注入した後、80 にて1時間加熱後、さらに150 にて4時間加熱する条件で加熱硬化させた。これらのPPA樹脂パッケージを模擬リフロー機 [マルコム (株) 製 型番 S R S - 1 C] にてJ E D E C 規格に準じた温度条件 (2 6 0) にてリフローを1回通した。この後、冷熱衝撃装置 [エスペック株式会社製 型番 T S E - 1 1] のテストエリアに入れ、- 4 0 で30分間さらし、105 で30分間さらすことを1サイクルとして、500サイクル繰り返すことにより実施した。なお、両さらし温度の間の移動時間は2分間で実施した。剥離、クラックの発生を顕微鏡にて観察した。16個中の不良率を示す。

30

【 0 2 1 5 】

< ヒートサイクル試験 P A 9 T 剥離・クラック >

底辺部が銀メッキされたパワーLED用のPA9T樹脂パッケージ [I - C H I U N 社製 型番 S M D 5 0 5 0 N - T A 1 1 2] 1 5 個に熱硬化性樹脂組成物をディスペンサー (武蔵株式会社製 型番 M P P - 1) で注入した後、80 にて1時間加熱後、さらに150 にて4時間加熱する条件で加熱硬化させた。これらのPA9T樹脂パッケージを、模擬リフロー機 [マルコム (株) 製 型番 S R S - 1 C] にてJ E D E C 規格に準じた温度条件 (2 6 0) にてリフローを1回通した。これらのPA9T樹脂パッケージを、冷熱衝撃装置 [エスペック (株) 製 型番 T S E - 1 1] のテストエリアに入れ、- 4 0 で30分間さらし、105 で30分間さらすことを1サイクルとして、500サイクル繰り返すことにより実施した。なお、両さらし温度の間の移動時間は2分間で実施した。剥離、クラックの発生を顕微鏡にて観察した。表2および4に、15個中の不良率を示す。

40

【 0 2 1 6 】

50

< ヒートサイクル試験 ワイヤ断線 >

ブルーLEDチップ [GeneLite社製 品番B1515ACA0] およびゴールドワイヤ [田中貴金属社製 品番SR-25] を搭載したLED樹脂パッケージ [エノモト(株)製 型番5050 D/G 32個に熱硬化性樹脂組成物をディスペンサー [武蔵エンジニアリング(株)社製 型番MPP-1] で注入した後、80℃にて1時間加熱後、さらに150℃にて4時間加熱する条件で加熱硬化させた。このLED樹脂パッケージを、リフローシミュレーター [マルコム(株)製 型番SRS-1C] にてJEDEC規格に準じた温度条件(260℃)にてリフローを1回通した。さらに、冷熱衝撃装置 [エスベック(株)製 型番TSE-11] のテストエリアに入れ、-40℃で30分間さらし、105℃で30分間さらすことを1サイクルとして、500サイクル繰り返すことにより実施した。なお、両さらし温度の間の移動時間は2分間で実施した。LEDを点灯させた。表2および4に、点灯不良率を示す。

10

【0217】

< 耐イオウ性 >

底辺部が銀メッキされたパワーLED用のPPA樹脂パッケージ [エノモト(株)製 型番5050 D/G] 16個に熱硬化性樹脂組成物をディスペンサー [武蔵株式会社製 型番MPP-1] で注入した後、80℃にて1時間加熱後、さらに150℃にて4時間加熱する条件で熱硬化性樹脂組成物を加熱硬化させた。このPPAパッケージを、イオウ粉末を0.2g入れたガラス容器内に入れた。60℃で100時間加熱後にPPA樹脂パッケージの変色(黒色化)の状態を観察した。画像処理を行い、パッケージ底面部の銀の変色率を示した。

20

【0218】

【表1】

		組成物				比較組成物			
		a	b	c	d	e	f	g	i
(A)	シロキサン誘導体ベースポリマー1 (質量%)	89.2	89.2	85.8	85.8	90.0	84.0	78.0	—
	シロキサン誘導体ベースポリマー2 (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	84.0
(B)	シロキサン誘導体ベースポリマー3 (質量%)	3.0	3.0	3.0	3.0	—	—	—	—
(C)	分子量900の片末端SiHシリコン (質量%)	7.8	—	7.5	—	—	—	—	—
	分子量500の片末端SiHシリコン (質量%)	—	7.8	—	7.5	—	—	—	—
	分子量700の両末端ジニルシリコン (質量%)	—	—	3.7	3.7	9.0	15.0	21.0	15.0
	分子量500の両末端SiHシリコン (質量%)					—	—	—	—
(D)	Pt触媒 (ppm)	0.1	0.1	0.5	0.5	1	1	1	1
	エポキシ基含有シランカップリング剤 (質量%)	—	—	—	—	1	1	1	1

30

【0219】

【表2】

		硬化物				比較硬化物			
		a	b	c	d	e	f	g	i
粘度(mPa・s/25°C)		8500	5500	4500	3000	3000	2500	1800	3000
光透過率(%)		98	98	98	98	99	98	96	98
耐熱透過率		○	○	○	○	○	△	×	○
耐UV透過率		○	○	○	○	○	△	×	○
屈折率		1.51	1.51	1.51	1.51	1.51	1.49	1.48	1.5
硬度	D硬度	35	25	25	15	60	45	17	35
	A硬度	90	80	75	60	—	—	66	81
接着強さ試験 PPA(MPa)		3	2.5	2.4	2	3.5	2	1	1.5
接着強さ試験 PA9T(MPa)		4	3	3.7	2.5	2	1.5	0.5	1.2
接着強さ試験 Ag(Mpa)		2.5	1.8	2	1	3	1.7	0.1	0.8
吸湿リフロー	剥離個数	0	0	0	0	2	15	15	13
	クラック個数	0	0	0	0	3	7	13	5
ヒートサイクル試験PPA 不良率(%)		0	0	0	0	100	100	100	100
ヒートサイクル試験PA9T 不良率(%)		0	0	0	0	100	100	100	100
ヒートサイクル試験 点灯不良率(%)		0	0	0	0	100	100	100	20
耐付性 変色率		2	10	5	15	1	30	80	50

10

20

【0220】

【表3】

		組成物		
		cs1	cs2	cs3
(A)	シルセスキオキサン誘導体ヘースポリマー1(質量%)	85.8	85.8	85.8
	シルセスキオキサン誘導体ヘースポリマー2(質量%)	—	—	—
(B)	シルセスキオキサン誘導体ヘースポリマー3(質量%)	3	3	3
(C)	分子量900の片末端SiHシリコン(質量%)	7.5	7.5	7.5
	分子量700の両末端ビニルシリコン(質量%)	3.7	3.7	3.7
	シカI	1	—	—
	シカII	—	1	3
(D)	Pt触媒(ppm)	0.5	0.5	0.5

30

【0221】

【表 4】

		硬化物		
		cs1	cs2	cs3
屈折率		1.51	1.51	1.51
硬度	D硬度	30	31	37
	A硬度	80	82	85
接着強さ試験 PPA(MPa)		3	3.1	3.1
接着強さ試験 PA9T(MPa)		3.5	3.7	3.7
接着強さ試験 Ag(Mpa)		2	2	2.1
吸湿リフロー	剥離個数	0	0	0
	クラック個数	0	0	0
ヒートサイクル試験PPA 不良率(%)		0	0	0
ヒートサイクル試験PA9T 不良率(%)		0	0	0
ヒートサイクル試験 点灯不良率(%)		0	0	0
耐イオウ性 変色率		3	3	2

10

20

30

40

50

【0222】

表 2 に示すように、本発明の組成物 a、b、c、d を用いた硬化物 a、b、c、d は、硬度が A 90 以下と低硬度であり、屈折率は 1.5 以上、さらにシルセスキオキサンが有する耐熱透過率、耐 UV 透過率を保持し、尚かつリフレクター基材であるポリフタルアミド樹脂 (PPA、PA9T) や銀との密着性も良く、さらに耐吸湿リフロー、耐ヒートサイクルおよび耐イオウ性に優れていることがわかった。

【0223】

一方、本発明の SiH 基を有するシルセスキオキサン、アルケニル基を 2 個有するオルガノポリシロキサン、アルケニル基を有するエポキシ化合物およびアルケニル基を有するシリル化合物を反応させることにより得られる、SiH 基を有する熱硬化性樹脂および本発明の片末端にのみ SiH 基を有するオルガノポリシロキサン化合物を用いない比較組成物 e を用いた比較硬化物 e は、密着性は高いものの硬度が硬すぎてヒートサイクル耐性がなかった。また、比較組成物 f を用いた比較硬化物 f は、硬度は D 45 までしか下がらなかった。しかも、耐熱性が悪化した。比較組成物 g を用いた比較硬化物 g は、A 硬度で 66 の低硬度となったが耐熱性、耐 UV 性とも悪化し、密着性も悪化した。

【0224】

表 4 に示すように、シリカを分散させた本発明の組成物も同様、硬度が A 90 以下と低硬度であり、屈折率は 1.5 以上、尚かつポリフタルアミド樹脂 (PPA、PA9T) との密着性も良く、さらに耐吸湿リフローおよび耐ヒートサイクルに優れていることがわかった。さらにこの組成物はシリカがナノ分散したものであり、蛍光体沈降の防止ができ、効率よく光を取り出せ、また色のバラツキを少なくすることに寄与するものである。

【0225】

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。

【0226】

本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更および変形が可能であることは、当業者にとって明らかである。なお本出願は、2012年11月13日付で出願された日本特許出願（特願2012-249311）に基づいており、その全体が引用により援用される。

【産業上の利用可能性】

【0227】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、高耐熱性、高耐UV性であり、基板に対する密着性が高く、韌性に優れているため吸湿リフロー耐性、ヒートサイクル耐性に優れ、さらには耐イオウ性に優れた硬化物を与えるため、特にハイパワーLED等の光半導体素子の封止材として非常に有用である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/080448
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L83/05(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, C08L83/07(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) C08L83/00-83/16, C08K3/00-13/08, C08G77/00-77/62, C09K3/10, H01L33/52-33/56 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) 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.
P, A	WO 2013/005633 A1 (JNC Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims (particularly, claims 4 to 11) & TW 201305280 A	1-14
A	JP 2012-12556 A (Kaneka Corp.), 19 January 2012 (19.01.2012), claims; contents disclosed concerning component (C) & US 2013/0131264 A1 & WO 2011/148896 A1	1-14
A	WO 2011/145638 A1 (JNC Corp.), 24 November 2011 (24.11.2011), claims & US 2013/0096249 A1 & EP 2573129 A1	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 "T" 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 04 February, 2014 (04.02.14)		Date of mailing of the international search report 18 February, 2014 (18.02.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080448

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-219184 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims; contents disclosed concerning component (B) & US 2012/0256325 A1 & EP 2508569 A1	1-14
A	JP 2010-280766 A (Chisso Corp.), 16 December 2010 (16.12.2010), claims & US 2012/0149819 A1 & EP 2439225 A1 & WO 2010/140635 A1	1-14

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 8 0 4 4 8									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L83/05(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, C08L83/07(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. C08L83/00-83/16, C08K3/00-13/08, C08G77/00-77/62, C09K3/10, H01L33/52-33/56											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2014年										
日本国実用新案登録公報	1996-2014年										
日本国登録実用新案公報	1994-2014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) CAplus/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									
PA	WO 2013/005633 A1 (JNC株式会社) 2013.01.10, 請求の範囲(特に請求項4~11) & TW 201305280 A	1-14									
A	JP 2012-12556 A (株式会社カネカ) 2012.01.19, 特許請求の範囲, 成分(C)の開示内容 & US 2013/0131264 A1 & WO 2011/148896 A1	1-14									
A	WO 2011/145638 A1 (JNC株式会社) 2011.11.24, 請求の範囲 & US 2013/0096249 A1 & EP 2573129 A1	1-14									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 04.02.2014		国際調査報告の発送日 18.02.2014									
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) 前田 孝泰	4 J 9 4 5 6								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 8 0 4 4 8
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
A	JP 2012-219184 A (信越化学工業株式会社) 2012. 11. 12, 特許請求の範囲, 成分(B)の開示内容 & US 2012/0256325 A1 & EP 2508569 A1	1-14
A	JP 2010-280766 A (チソン株式会社) 2010. 12. 16, 特許請求の範囲 & US 2012/0149819 A1 & EP 2439225 A1 & WO 2010/140635 A1	1-14

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 33/56 (2010.01) H 0 1 L 33/00 4 2 4

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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

(72) 発明者 上野 良子
 神奈川県横浜市金沢区大川 5 - 1 J N C 株式会社 横浜研究所内

(72) 発明者 阿山 亨一
 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 J N C 株式会社内

F ターム(参考) 4J002 CD20X CP04W CP13X CP14X DA077 DD047 DE167 EL036 EX016 FD146
 FD207 GQ00
 5F142 AA58 AA63 AA72 AA74 AA75 AA76 CG05 CG14 CG16 CG42
 DA12 FA18 GA21

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。