

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-132308

(P2023-132308A)

(43)公開日 令和5年9月22日(2023.9.22)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 83/07 (2006.01)	C 0 8 L 83/07	4 J 0 0 2
C 0 8 L 83/05 (2006.01)	C 0 8 L 83/05	4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29 (2006.01)	H 0 1 L 23/30	F

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全23頁)

(21)出願番号	特願2022-37540(P2022-37540)	(71)出願人	520070769 デュボン・東レ・スペシャルティ・マテリアル株式会社 東京都千代田区永田町二丁目11番1号
(22)出願日	令和4年3月10日(2022.3.10)	(74)代理人	110000589 弁理士法人センダ国際特許事務所
		(72)発明者	竹内 絢哉 千葉県市原市千種海岸2番2
		(72)発明者	小林 昭彦 千葉県市原市千種海岸2番2
		Fターム(参考)	4J002 CP04X CP133 CP13W C P143 CP14W GJ02 GQ01 4M109 BA01 CA02 EA10 EB04 EB08 EB12 EB13 EB18 最終頁に続く

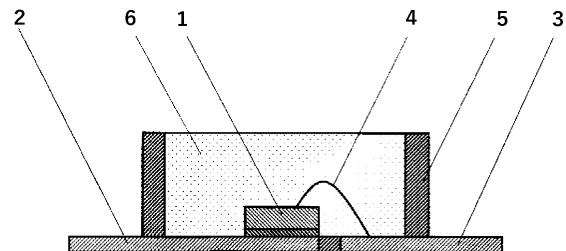
(54)【発明の名称】 硬化性シリコン組成物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】低温短時間で硬化可能、低容積収縮、低触媒含量および低粘度の硬化性シリコン組成物を提供する。

【解決手段】本発明の硬化性シリコン組成物は、(A)一分子中にケイ素原子に結合した2個以上のアルケニル基、および0モル%以上および5モル%未満のアリール基を有する直鎖オルガノポリシロキサン；(B)一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサンレジン；組成物中のケイ素原子結合アルケニル基または水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量基準で0~10質量%；(C)一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、網目状の特定構造のオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン；および(E)ヒドロシリル化反应用触媒を含み、オルガノポリシロキサン全質量中のSiHのモル数/Si結合アルケニル基のモル数=1~3である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硬化性シリコーン組成物であって、

(A) 一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を 2 個以上有し、ケイ素原子に結合したアリアル基の量が、ケイ素原子に結合した全有機基のモル数を基準にして 0 モル% 以上および 5 モル% 未満である、直鎖オルガノポリシロキサン：前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして 89 ~ 99 質量%；

(B) 一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサンレジン：前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして 0 ~ 10 質量%；

(C) (C1) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を 2 個以上有し、 $SiO_4/2$ で表されるシロキサン単位 (Q 単位) を含み、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン、および

(C2) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を 2 個以上有し、 $R^3SiO_3/2$ で表されるシロキサン単位 (T 単位) および $R^3_3SiO_1/2$ で表されるシロキサン単位 (M 単位) を含み、 $R^3_2SiO_2/2$ で表されるシロキサン単位 (D 単位) および $SiO_4/2$ で表されるシロキサン単位 (Q 単位) を含まず (式中、各 R^3 は互いに同じであっても異なってもよい、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一価炭化水素基または水素原子である)、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジンからなる群から選択される、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を 2 個以上有し、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン：前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして 1 ~ 11 質量%；並びに

(E) ヒドロシリル化反応用触媒：触媒量であって、前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして触媒中に含まれる触媒金属原子の量として 15 ppm 未満である量；

を含み、

(前記組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数) / (前記組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数) = 1 ~ 3 である、硬化性シリコーン組成物。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の硬化性シリコーン組成物の硬化物。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の硬化性シリコーン組成物からなる光半導体封止材組成物。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の硬化性シリコーン組成物の硬化物で光半導体素子が封止されている光半導体装置。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の硬化性シリコーン組成物の硬化物で光半導体素子を封止することを含む、光半導体装置を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、硬化性シリコーン組成物、その硬化物、当該組成物からなる光半導体封止材組成物、当該組成物の硬化物で光半導体素子が封止されている光半導体装置、および光半

10

20

30

40

50

導体装置を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコーン組成物の硬化物は撥水性、透明性、耐熱性、耐低温性、電気絶縁性、耐候性など様々な特性を有することが知られている。このため、様々な硬化性シリコーン組成物が産業界で広く使用されてきた。例えば、特開2010-174233号公報（特許文献1）には、アルケニル基含有ジアルキルポリシロキサン、レジン状アルケニル基含有オルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を有し、 $SiO_{4/2}$ 単位を有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒を含む硬化性シリコーンゴム組成物が記載されている。特許文献1の実施例には、硬化性シリコーンゴム組成物が120で10分間プレス硬化され、さらに200で4時間処理されたことが記載されている。

10

【0003】

特開2018-131583号公報（特許文献2）には、2個以上のアルケニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、2個以上のアルケニル基を有する分岐状オルガノポリシロキサン、ケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、ケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および触媒を含む硬化性シリコーン樹脂組成物が光半導体装置用ダイアタッチ材として使用されることが記載されている。特開2016-155967号（特許文献3）には、2個以上のアルケニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、2個以上のアルケニル基を有する分岐状オルガノポリシロキサン、ケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および付加反応触媒を含む付加硬化性シリコーン樹脂組成物が光半導体装置用ダイアタッチ材として使用されることが記載されている。特開2006-328102号公報（特許文献4）には、一分子中に2個以上の脂肪族不飽和結合を有するオルガノポリシロキサン、ケイ素原子に結合した水素原子を一分子中に3個以上有する分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、および白金族金属系触媒を含むレンズ成形用シリコーン樹脂組成物が記載されている。引用文献4の実施例には、レンズ成形用シリコーン樹脂組成物を150で90秒で成形したことが記載されている。

20

30

【0004】

特に、他の有機材料と比べて変色し難く、かつ物理的特性の低下が少ない硬化物は光学素子の被覆材または封止材として適している。例えば、国際公開2018/062009号（特許文献5）には、一分子中、ケイ素原子結合のアルケニル基を少なくとも2個有し、ケイ素原子結合の全有機基の少なくとも5モル%がアリール基である直鎖状オルガノポリシロキサン；式： $R^1_3SiO_{1/2}$ （式中、 R^1 は同じかまたは異なる一価炭化水素基である。）で示されるシロキサン単位および式： $SiO_{4/2}$ で示されるシロキサン単位からなり、アルケニル基の含有量が少なくとも6重量%であるオルガノポリシロキサン；一分子中、ケイ素原子結合の水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン；およびヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物の硬化物で光半導体素子を封止することが記載されている。また、特許文献5の比較例5には、ヒドロシリル化反応に関与しうるポリシロキサンの全重量を基準にして、88重量%の、アルケニル基を少なくとも2個有しケイ素原子結合の全有機基としてアリール基を有さない直鎖状オルガノポリシロキサン、5.1重量%のビニル基含有オルガノポリシロキサンMQレジン、6.1重量%のオルガノハイドロジェンポリシロキサンMQレジン、および0.5重量%の分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマーと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの縮合反応物を含む組成物が記載されている。

40

【0005】

特開2016-204423号公報（特許文献6）には、一分子内に少なくとも2つのアルケニル基を有する網目構造を有するオルガノポリシロキサン、一分子内に少なくとも

50

2つのアルケニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも2つのヒドロシリル基を有する分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、一分子中に少なくとも2つのヒドロシリル基を有する直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン、およびヒドロシリル化触媒を含む付加硬化型シリコーン組成物の硬化物で発光素子を被覆することが記載されている。特開2015-218233号公報(特許文献7)には、アルケニル基およびアリール基を有するオルガノポリシロキサン、オルガノ水素ポリシロキサン、および付加反応触媒を含む硬化性オルガノポリシロキサン組成物で光半導体を封止することが記載されている。

【0006】

特開2009-292928号公報(特許文献8)には、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン、M単位、D単位およびT単位のみからなるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、並びに直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンを含む熱伝導性シリコーン組成物が記載されている。特開平10-231428号公報(特許文献9)の比較例3には、100重量部の分子鎖両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルポリシロキサンおよび1.6重量部の分岐状ハイドロジェンポリシロキサン化合物を含む組成物が記載されている。

10

【0007】

しかし、ヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコーン組成物から硬化物を形成するためには、高温で長時間の加熱硬化が必要とされる場合があった。例えば、上述の特許文献2、3、5、6、および7の実施例においては、硬化性シリコーン組成物が150
 で1時間以上の加熱により硬化されたことが記載されている。この長い硬化時間は低い生産性をもたらす。さらに、硬化性シリコーン組成物の硬化のために長時間高温での加熱を必要とする場合には、硬化性シリコーン組成物が適用される光半導体素子などの電子デバイスが加熱によるダメージを受ける場合がある。このことから、低温かつ短時間で硬化可能な硬化性シリコーン組成物が求められていた。硬化性シリコーン組成物を低温かつ短時間で硬化させるための一つの方法として、ヒドロシリル化触媒の量を多くすることが考えられる。しかし、硬化性シリコーン組成物においてヒドロシリル化触媒の量を多くすると硬化物の変色が顕著となり、硬化物の透明性が求められる光半導体素子の封止などの用途に使用できない場合がある。

20

【0008】

さらに、ヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコーン組成物は硬化中に高い容積収縮を生じさせる場合がある。この容積収縮はフレキシブルフィルムの反り、平坦さ・厚さ制御の精密さの低下を引き起こしうる。さらに、硬化性シリコーン組成物で光半導体素子を封止するなどのプロセスにおけるプロセス効率を高めるには、硬化性シリコーン組成物の低い粘度が重要である。また、硬化性シリコーン組成物の低粘度は、スクリーン印刷プロセスなどにおいて求められる自己平坦化特性に対しても重要である。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2010-174233号公報

40

【特許文献2】特開2018-131583号公報

【特許文献3】特開2016-155967号公報

【特許文献4】特開2006-328102号公報

【特許文献5】国際公開2018/062009号

【特許文献6】特開2016-204423号公報

【特許文献7】特開2015-218233号公報

【特許文献8】特開2009-292928号公報

【特許文献9】特開平10-231428号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、低温、短時間での硬化が可能で、硬化の際の容積収縮が小さく、触媒含量が少なく、および粘度が低い、硬化性シリコーン組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

以上の課題を踏まえ、本発明者が鋭意検討した結果、ヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコーン組成物において、ケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有する直鎖オルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジンを含み、ケイ素原子結合アルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサンレジンの含有量を限定し、かつ組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数対組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数の比率を特定することにより、本発明の目的を達成できることを見出した。

10

【 0 0 1 2 】

上記課題を解決するために、本発明の一態様は、以下の硬化性シリコーン組成物を提供する：

硬化性シリコーン組成物であって、

(A) 一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有し、ケイ素原子に結合したアリール基の量が、ケイ素原子に結合した全有機基のモル数を基準にして0モル%以上および5モル%未満である、直鎖オルガノポリシロキサン：前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして89~99質量%；

20

(B) 一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサンレジン：前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして0~10質量%；

(C) (C1) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、 $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位(Q単位)を含み、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン、および

(C2) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、 $R^3SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位(T単位)および $R^3_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位(M単位)を含み、 $R^3_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D単位)および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位(Q単位)を含まず(式中、各 R^3 は互いに同じであっても異なってもよい、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一価炭化水素基または水素原子である)、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン

30

からなる群から選択される、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン：前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして1~11質量%；並びに

40

(E) ヒドロシリル化反応用触媒：触媒量であって、前記組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして触媒中に含まれる触媒金属原子の量として15ppm未満である量；

を含み、

(前記組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数) / (前記組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数) = 1~3である、

硬化性シリコーン組成物。

50

本発明の一態様は、上記硬化性シリコーン組成物の硬化物を提供する。

本発明の一態様は、上記硬化性シリコーン組成物からなる光半導体封止材組成物を提供する。

本発明の一態様は、上記硬化性シリコーン組成物の硬化物で光半導体素子が封止されている光半導体装置を提供する。

さらに、本発明の一態様は、上記硬化性シリコーン組成物の硬化物で光半導体素子を封止することを含む、光半導体装置を製造する方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の一実施形態の硬化性シリコーン組成物は、低温かつ短時間で硬化することができ、粘度が低く、硬化性シリコーン組成物の硬化の際の容積収縮が小さく、および硬化物の変色の程度が小さいという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の光半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の硬化性シリコーン組成物の(A)成分は、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有し、ケイ素原子に結合したアリール基の量が、ケイ素原子に結合した全有機基のモル数を基準にして0モル%以上および5モル%未満である、直鎖オルガノポリシロキサンである。(A)成分は組成物の主剤(ベースポリマー)の一つでありうる。本発明の一実施形態においては、硬化性シリコーン組成物に含まれる(A)成分の量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして89~99質量%、好ましくは、90~99質量%、より好ましくは、91~99質量%、さらにより好ましくは、92~98質量%でありうる。本発明の一実施形態においては、硬化性シリコーン組成物に含まれる(A)成分の量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして89~98質量%でありうる。

【0016】

本明細書において、「組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして」および「(組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数)/(組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数)」の記載などにおける「オルガノポリシロキサン」の用語は直鎖オルガノポリシロキサンおよびオルガノポリシロキサンレジンを含み、この用語「オルガノポリシロキサン」により特定されるオルガノポリシロキサンの構造は特に限定されない。本明細書において、(A)成分および(B)成分は「ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン」に該当する。さらに、「ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン」は(A)成分および(B)成分以外のオルガノポリシロキサン、例えば、ケイ素原子に結合したアルケニル基を1個有する直鎖オルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有し、ケイ素原子に結合したアリール基の量がケイ素原子に結合した全有機基のモル数を基準にして5モル%以上である直鎖オルガノポリシロキサン、ケイ素原子に結合したアルケニル基を1個有するオルガノポリシロキサンレジン、および(G)接着付与剤として使用されるケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンなども含むうる。

【0017】

本明細書において(C)成分、および後述の(D)成分「一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する、直鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサン」は「ケイ

10

20

30

40

50

素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサン」に該当する。一方、「ケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサン」は(C)成分および(D)成分以外のオルガノポリシロキサン、例えば、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し網目状の分子構造を有するが(C1)または(C2)成分に該当しないオルガノヒドロジェンポリシロキサンレジン、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し分岐鎖状(網目状ではない)の分子構造を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンレジン、ケイ素原子に結合した水素原子を1個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンレジン、およびケイ素原子に結合した水素原子を1個有する直鎖オルガノヒドロジェンポリシロキサンなども含む。

【0018】

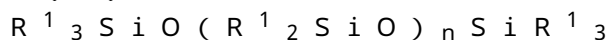
(A)成分のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数2~12のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合した有機基としては、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1~12の一価炭化水素基が例示され、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~12のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基、例えば3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換の炭素数1~12のアルキル基が例示される。但し、(A)成分においては、ケイ素原子に結合したアリール基の量が、ケイ素原子に結合した全有機基のモル数を基準にして0モル%以上および5モル%未満であり、好ましくは、0モル%以上および2モル%以下であり、より好ましくは0モル%である。

【0019】

(A)成分の直鎖オルガノポリシロキサンは、ケイ素原子に結合したアルケニル基を、分子の末端だけに有していてもよいし、分子のジオルガノシロキサン繰り返し単位中だけに有していてもよいし、または分子の末端およびジオルガノシロキサン繰り返し単位の双方に有していてもよい。一実施形態においては、(A)成分の直鎖オルガノポリシロキサンは、ケイ素原子に結合したアルケニル基を分子の両末端だけに有する。

【0020】

(A)成分の直鎖オルガノポリシロキサンは、例えば、一般式：



で表すことができる。式中、 R^1 は同じかまたは異なる一価炭化水素基であり、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数2~12のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~12のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換の炭素数1~12のアルキル基が例示される。但し、式中、 R^1 の少なくとも2個は前記アルケニル基であり、全 R^1 の0モル%以上および5モル%未満は前記アリール基である。また、式中、 n は1以上の整数であり、好ましくは、10~1000の整数、より好ましくは、30~800の整数である。

【0021】

(A)成分としては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポ

10

20

30

40

50

リシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられうる。一実施形態においては、(A)成分は分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンでありうる。(A)成分は、一種単独で使用されても良いし、2種以上が併用されても良い。

【0022】

本発明の一実施形態においては、(A)成分は20万以下の数平均分子量を有し、好ましくは、15万以下、より好ましくは、10万以下の数平均分子量を有する。(A)成分のオルガノポリシロキサンは、好ましくは、少なくとも1000の数平均分子量を有し、より好ましくは、少なくとも1500の数平均分子量を有する。本明細書において、数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフによって測定した標準ポリスチレン換算の値である。本発明の一実施形態においては、(A)成分は、25において、好ましくは、1~200,000 mPa・sの範囲内、より好ましくは、5~100,000 mPa・sの範囲内の粘度を有する。本明細書における物質の粘度は、JIS K7117-1に準拠した回転粘度計を使用し、25で測定した場合の粘度である。

10

【0023】

本発明の硬化性シリコーン組成物の(B)成分は、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサンレジンである。(B)成分は組成物の主剤(ベースポリマー)の一つでありうる。本発明の(B)成分としてのオルガノポリシロキサンレジン、 $R^2SiO_3/2$ (R^2 は一価炭化水素基である)で表されるシロキサン単位(T単位)および $SiO_4/2$ で表されるシロキサン単位(Q単位)からなる群から選択される少なくとも1種のシロキサン単位を含み、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサンである。(B)成分のオルガノポリシロキサンレジンの分子構造は分岐鎖状、または網目状であってよく、好ましくは網目状である。

20

【0024】

硬化性シリコーン組成物において(B)成分は任意成分であり、組成物中に(B)成分が含まれていても、含まれていなくてもよい。組成物中の(B)成分の量は、硬化性シリコーン組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして0~10質量%であり、好ましくは、0~9質量%であり、より好ましくは、0~8質量%である。組成物中の(B)成分の量が、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして20質量%を超えると、組成物の硬化が遅くなる。

30

【0025】

R^2 の一価炭化水素基としては、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数2~12のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~12のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基、例えば3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基

40

50

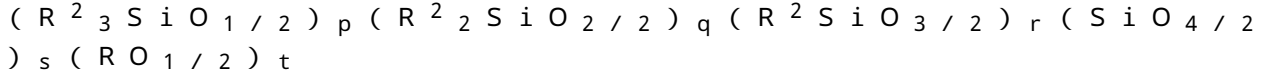
等のハロゲン置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が例示される。

【0026】

(B) 成分に含まれるアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。

【0027】

一実施形態においては、(B) 成分は下記平均組成式：



で表される、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を 2 個以上有するオルガノポリシロキサンレジンである。

式中、各 R^2 は互いに同じであっても異なってもよい、一価炭化水素基であり、但し、一分子中、少なくとも 2 個の R^2 はアルケニル基であり；R は水素原子又は 1 ~ 10 個の炭素原子を有するアルキル基であり；p、q、r、s、及び t は、それぞれの単位のもル比を表し、以下を満たす数である：0 ≤ p、0 ≤ q、0 ≤ r、0 ≤ s、0 ≤ t ≤ 1、但し、r + s > 0、かつ p + q + r + s + t = 1。

好ましくは、0 ≤ p ≤ 0.8、0 ≤ q ≤ 0.5、0 ≤ r ≤ 0.8、0 ≤ s ≤ 0.8、0 ≤ t ≤ 0.1、r + s ≤ 0.8、かつ p + q + r + s + t = 1 である。より好ましくは、0 ≤ r + s ≤ 0.7、さらにより好ましくは、r + s は 0.3 以上、特に好ましくは r + s は 0.35 以上である。

【0028】

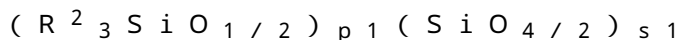
上記式における R^2 の一価炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 12 のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数 7 ~ 12 のアラールキル基；これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基、例えば 3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換の炭素数 1 ~ 12 のアルキル基が例示される。 R^2 のアルケニル基以外の一価炭化水素基は、好ましくは、メチル基またはフェニル基であり、より好ましくはメチル基である。

【0029】

上記式における (B) 成分に含まれるアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。

【0030】

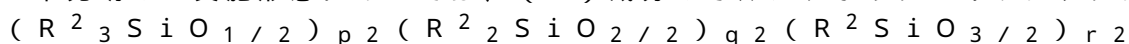
本発明の一実施形態においては、(B) 成分のオルガノポリシロキサンレジン は、式：



で表され、式中、 R^2 は上述の一価炭化水素基であり、少なくとも 2 個の R^2 がアルケニル基であり、 $p1 + s1 = 1$ であり、好ましくは、0.02 ≤ p1 ≤ 0.8 かつ、0.2 ≤ s1 ≤ 0.98 であり、より好ましくは、0.5 ≤ p1 ≤ 0.7 かつ、0.3 ≤ s1 ≤ 0.5 である。

【0031】

本発明の一実施形態においては、(B) 成分のオルガノポリシロキサンレジン は、式：



10

20

30

40

50

で表され、式中、 R^2 は上述の一価炭化水素基であり、少なくとも2個の R^2 がアルケニル基であり、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、および $r \geq 0$ は、それぞれ、 $0 \leq p \leq 0.8$ 、 $0 \leq q \leq 0.5$ 、 $0 \leq r \leq 0.9$ 、かつ、 $p + q + r = 1$ を満たす数を示す。

【0032】

本発明の一実施形態において、(B)成分のオルガノポリシロキサンレジン 25 は、 25 で液体状態であってもよいし、固体状態であってもよい。一実施形態においては、(B)成分のオルガノポリシロキサンレジン 25 は 25 で固体状態である。

【0033】

本発明の硬化性シリコーン組成物の(C)成分は、下記(C1)および(C2)からなる群から選択される、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジンである：

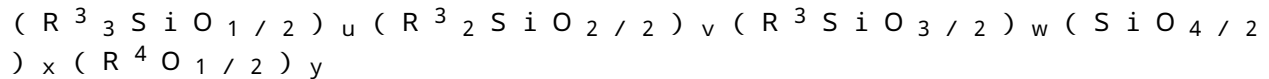
(C1)一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、 $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位(Q単位)を含み、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン；

(C2)一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、 $R^3SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位(T単位)および $R^3_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位(M単位)を含み、 $R^3_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D単位)および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位(Q単位)を含まず(式中、各 R^3 は互いに同じであっても異なってもよい、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一価炭化水素基または水素原子である)、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン

(C)成分は、組成物中で架橋剤として機能しうる。一実施形態においては、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン 25 は脂肪族不飽和炭素結合を有さない。本発明の一実施形態においては、硬化性シリコーン組成物に含まれる(C)成分の量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして1~11質量%、好ましくは、1~5質量%、より好ましくは、2~5質量%、さらにより好ましくは、3~4質量%でありうる。

【0034】

一実施形態においては、(C1)一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、 $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位(Q単位)を含み、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン 25 は下記平均組成式：



で表される。

式中、各 R^3 は互いに同じであっても異なってもよい、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一価炭化水素基、または水素原子であり、但し、一分子中、少なくとも2個の R^3 は水素原子であり； R^4 は水素原子又は1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり； u 、 v 、 w 、 x 及び y は、それぞれの単位のモル比を表し、以下を満たす数である：

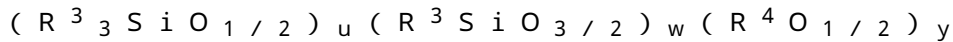
$$u \geq 0, v \geq 0, w \geq 0, 0 < x, 0 \leq y \leq 0.10, \text{但し、} u + v + w + x + y = 1.$$

好ましくは、 $0 \leq u \leq 0.8$ 、 $0 \leq v \leq 0.5$ 、 $0 \leq w < 0.8$ 、 $0 < x \leq 0.8$ 、 $0 \leq y \leq 0.1$ 、 $0 \leq w + x \leq 0.8$ 、かつ $u + v + w + x + y = 1$ である。より好ましくは、 $0 \leq w + x \leq 0.6$ 、さらにより好ましくは、 $w + x$ は0.3以上、特に好ましくは0.35以上である。

【0035】

一実施形態においては、(C2)一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有し、 $R^3SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位(T単位)および $R^3_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位(M単位)を含み、 $R^3_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(D単位)および $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位(Q単位)を含まず(式中、各 R^3 は互いに同じであっても異なってもよい、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一

価炭化水素基または水素原子である)、網目状の分子構造を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン下記平均組成式:



で表される。

式中、各 R^3 は互いに同じであっても異なってもよい、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一価炭化水素基、または水素原子であり、但し、一分子中、少なくとも2個の R^3 は水素原子であり; R^4 は水素原子又は1~10個の炭素原子を有するアルキル基であり; u 、 w 及び y は、それぞれの単位のモル比を表し、以下を満たす数である: $0 < u$ 、 $0 < w$ 、 $0 < y < 1.0$ 、但し、 $u + w + y = 1$ 。

好ましくは、 $0.1 < u < 0.8$ 、 $0.1 < w < 0.8$ 、 $0 < y < 0.1$ 、かつ $u + w + y = 1$ である。より好ましくは、 $0.2 < w < 0.6$ 、さらにより好ましくは、 w は 0.3 以上、特に好ましくは 0.35 以上である。

【0036】

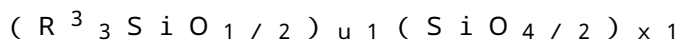
R^3 の一価炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基; フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基; ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~12のアラルキル基; これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基、例えば3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換の炭素数1~12のアルキル基が例示される。 R^3 の一価炭化水素基は、好ましくは、メチル基又はフェニル基であり、より好ましくはメチル基である。

【0037】

R^4 は、好ましくは、水素原子、メチル基またはエチル基であり、この場合、 OR^4 は、水酸基、メトキシ基またはエトキシ基である。

【0038】

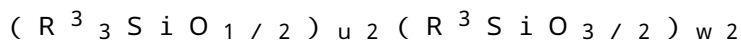
本発明の一実施形態においては、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン、式:



で表され、式中、 R^3 は上述の一価炭化水素基または水素原子であり、少なくとも2個の R^3 が水素原子であり、 $u1 + x1 = 1$ であり、好ましくは、 $0.1 < u1 < 0.8$ かつ $0.2 < x1 < 0.9$ であり、より好ましくは、 $0.5 < u1 < 0.7$ かつ $0.3 < x1 < 0.5$ である。

【0039】

本発明の一実施形態においては、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン、式:



で表され、式中、 R^3 は上述の一価炭化水素基または水素原子であり、少なくとも2個の R^3 が水素原子であり、 $u2$ 、および $w2$ は、それぞれ、 $0.1 < u2 < 0.9$ 、 $0.1 < w2 < 0.9$ 、かつ、 $u2 + w2 = 1$ を満たす数を示す。

【0040】

本発明の一実施形態において、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン、25°Cにおける粘度が $0.1 \sim 10$ 、 $0.00 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であり、好ましくは、 $0.5 \sim 5$ 、 $0.00 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内であり、より好ましくは $1 \sim 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ の範囲内である。(C)成分は、一種単独で使用されても良いし、2種以上が併用されても良い。本発明の一実施形態において、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン、500以上の重量平均分子量(Mw)を有し、好ましくは、550以上のMwを有し、より好ましくは、700以上のMwを有する。本発明の一実施形態において、(C)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンレジン、好ましくは100、

000以下のMwを有し、より好ましくは10,000以下のMwを有する。

【0041】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、任意成分として、(D)一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を2個以上有する、直鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサンを含んでいてもよい。(D)成分は、組成物中で架橋剤として機能しうる。本発明の一実施形態においては、硬化性シリコーン組成物に含まれる(D)成分の量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして、好ましくは、0~10質量%、より好ましくは、0~5質量%である。一実施形態においては、本発明の硬化性シリコーン組成物は(D)成分を含まない。一実施形態においては、(D)成分の直鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサンは脂肪族不飽和炭素結合を有さない。

10

【0042】

(D)成分中のケイ素原子に結合した有機基としては、脂肪族不飽和結合を有さない炭素数1~12の一価炭化水素基が例示され、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~12のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基、例えば3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換の炭素数1~12のアルキル基が例示される。

20

【0043】

(D)成分の直鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ケイ素原子に結合した水素原子を、分子の末端だけに有していてもよいし、分子のジオルガノシロキサン繰り返し単位中だけに有していてもよいし、または分子の末端およびジオルガノシロキサン繰り返し単位の双方に有していてもよい。一実施形態においては、(D)成分の直鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、ケイ素原子に結合した水素原子を分子の両末端だけに有する。

【0044】

(D)成分の直鎖オルガノハイドロジェンポリシロキサンは、例えば、一般式：

$$R^5_3SiO(R^5_2SiO)_nSiR^5_3$$
 で表されうる。式中、 R^5 は同じかまたは異なる、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一価炭化水素基、または水素原子であり、但し、一分子中、少なくとも2個の R^5 は水素原子である。具体的には、脂肪族不飽和炭素結合を有さない一価炭化水素基としては、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、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1~12のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6~12のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等の炭素数7~12のアラルキル基；これらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基、例えば3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン置換の炭素数1~12のアルキル基が例示される。また、式中、nは1以上の整数であり、好ましくは、10~1000の整数、より好ましくは、30~800の整数である。

30

40

【0045】

(D)成分としては、例えば、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両

50

末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられうる。一実施形態においては、(D)成分は分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンでありうる。(D)成分は、一種単独で使用されても良いし、2種以上が併用されても良い。

【0046】

本発明の一実施形態においては、(D)成分の直鎖オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、25における粘度が1~10000 mPa・sの範囲内であり、好ましくは、2~5000 mPa・sの範囲内であり、より好ましくは3~1000 mPa・sの範囲内である。

10

【0047】

本発明においては、「組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数」の「組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数」に対する比が1~3の範囲であり、すなわち、 $[(\text{組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数}) / (\text{組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数}) = 1 \sim 3]$ 。この比率は、より好ましくは、1~2、さらにより好ましくは、1~1.5である。この比率が1より小さいと組成物の低温での硬化時間が長くなる。

20

【0048】

本発明の(E)ヒドロシリル化反応用触媒は、前記(A)成分および(存在する場合には)(B)成分中のケイ素原子に結合したアルケニル基と前記(C)成分および(存在する場合には)(D)成分中のケイ素原子に結合した水素原子との付加反応(すなわち、ヒドロシリル化反応)を促進させるための触媒として使用される成分である。(E)成分は、白金族金属系触媒であり、白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、オスミウムおよびイリジウムからなる群から選択される1種以上の白金族元素を含みうる。一実施形態においては、白金族金属系触媒としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、およびパラジウム系触媒が例示されうる。白金族金属系触媒は、好ましくは白金系触媒である。白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体が例示されうる。白金-アルケニルシロキサン錯体のアルケニルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テト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、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示されうる。

30

【0049】

組成物中の(E)成分の量は、触媒量であって、当該組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして触媒中に含まれる触媒金属原子の量として15 ppm未満である量である。本明細書において、触媒量とは、触媒がヒドロシリル化反応を触媒できる量である。本発明の一実施形態においては、組成物中の(E)成分中に含まれる触媒金属原子の量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして0.1~15 ppmの範囲であるのが好ましく、0.5~10 ppmの範囲であるのがより好ましい。(E)成分の量が上記範囲内であれば、硬化性シリコン組成物から形成された硬化物の変色が抑制されうる。

40

【0050】

本発明の組成物は、上記(A)、(C)および(E)成分、並びに任意成分(B)およ

50

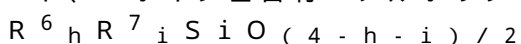
び(D)以外にも、本発明の目的を損なわない範囲でさらなる任意成分を含んでいてもよい。

【0051】

本発明の一実施形態においては、硬化性シリコーン組成物の硬化速度を適切に制御するために、硬化性シリコーン組成物は(F)ヒドロシリル化反応抑制剤を含みうる。(F)成分のヒドロシリル化反応抑制剤としては、メチルトリス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン、メチルビニルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン、トリメチル(シクロヘキシル-1-エチン-1-オキシ)シラン等のシリル化アセチレン化合物；1-エチニルシクロヘキサノール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサンの、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニル環状シロキサン化合物；およびベンゾトリアゾールなどが例示されうる。本組成物において、(F)成分の含有量は限定されないが、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの合計100質量部あたり、0.001~3質量部の範囲内であることが好ましい。

【0052】

また、本発明の一実施形態においては、硬化途上で接触している基材に対する硬化物の接着性を向上させるために、硬化性シリコーン組成物は(G)接着付与剤を含有してもよい。(G)成分としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基またはエポキシ基含有一価有機基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基が好ましい。また、エポキシ基含有一価有機基としては、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；および4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基が例示され、特に、グリシドキシアルキル基が好ましい。この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基またはエポキシ基含有一価有機基以外の基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物はケイ素原子結合アルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示される。このオルガノシロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケイ素化合物として、具体的には、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、エポキシ基含有エチルポリシリケート、平均組成式：



10

20

30

40

50

で表されるエポキシ基とアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンが例示される。

【0053】

このエポキシ基とアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンにおいて、式中、 R^6 はエポキシ基含有一価有機基であり、前記と同様の基が例示され、好ましくは、グリシドキシアルキル基である。また、 R^7 は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~12のアルケニル基、炭素数6~12のアリール基、もしくは炭素数7~12のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。但し、全 R^7 の1モル%以上はアルケニル基であり、好ましくは、3モル%以上、あるいは10モル%以上がアルケニル基である。全 R^7 の少なくとも3モル%、あるいは少なくとも10モル%がフェニル基であることが好ましい。hは0.05~1.8の範囲内の数であり、好ましくは、0.05~0.7の範囲内の数、または0.1~0.6の範囲内の数である。また、iは0.10~1.80の範囲内の数であり、好ましくは、0.20~1.80の範囲内の数である。このようなエポキシ基とアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンは、エポキシ基含有アルコキシシランおよびアルケニル基含有アルコキシシランの共加水分解により調製することができる。なお、エポキシ基含有オルガノポリシロキサンはその原料に由来するアルコキシ基を少量含有してもよい。

10

【0054】

本組成物において、(G)成分の含有量は特に限定されない。(G)成分がケイ素原子結合アルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンに該当する場合には、(G)成分の含有量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの全質量を基準にして0.01~10質量%の範囲内であることが好ましい。(G)成分がケイ素原子結合アルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンでない場合には、(G)成分の含有量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの合計100質量部あたり、0.01~10質量部の範囲内であることが好ましい。

20

【0055】

さらに、本組成物は、本発明の目的を損なわない限り、上述の成分以外の任意の成分を含んでも良い。本組成物が含むその他の任意の成分としては、例えば、無機フィラー、有機フィラー、蛍光体、耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤、スクリーン印刷向けにレベリングのための表面張力調整用の添加剤(ポリジメチルシロキサン(PDMS)オイル、変性オイルやシランカップリング剤など)、酸化防止剤(セリウムなど)、耐候剤、溶剤等が挙げられる。

30

【0056】

無機フィラーとしては、硬化物に機械的強度を付与し、保護性または接着性を向上させることから、(B)成分として補強性フィラー硬化物に機械的強度を付与し、保護性または接着性を向上させるなどのための補強性フィラー、例えば、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、溶融シリカ、焼成シリカ、ヒュームド二酸化チタン、石英、炭酸カルシウム、ケイ藻土、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、およびガラスビーズなどが挙げられる。これらの補強性フィラーは、メチルトリメトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン；トリメチルククロシラン等のオルガノハロシラン；ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン； R^8 -シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、 R^9 -シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、及び R^{10} -シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー等から選択されるシロキサンオリゴマー等により表面処理されていてもよい。さらに、補強性フィラーとして、メタケイ酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、ロックウール、ガラスファイバー等の繊維状フィラーが挙げられ得る。

40

【0057】

また、無機フィラーは熱伝導性フィラーまたは導電性フィラーであってもよく、熱伝導

50

性フィラーまたは導電性フィラーとしては、金、銀、ニッケル、銅、アルミニウム等の金属微粉末；セラミック、ガラス、石英、有機樹脂等の微粉末表面に金、銀、ニッケル、銅等の金属を蒸着またはメッキした微粉末；酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛等の金属化合物；グラファイト、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられ得る。

【0058】

顔料としては、例えば、白色顔料、黒色顔料などが挙げられ、白色顔料としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物；ガラスパール、ガラスビーズ等の中空フィラー；その他、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、チタン酸バリウム、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、及び酸化アンチモンが挙げられ得る。黒色顔料としては、カーボンブラックなどが挙げられ得る。

10

【0059】

蛍光体としては、発光ダイオード（LED）で広く使用されている物質、例えば、黄色、赤色、緑色、青色の発光蛍光体、例えば、酸化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体などが挙げられ得る。酸化物タイプの蛍光体の例としては、セリウムイオンを含有するイットリウム、アルミニウム、およびガーネットタイプのYAG緑色～黄色発光蛍光体；セリウムイオンを含有するテルビウム、アルミニウム、およびガーネットタイプのTAG黄色発光蛍光体；ならびにセリウムイオンまたはユーロピウムイオンを含有するシリケートの緑色～黄色発光蛍光体が挙げられる。酸窒化物タイプの蛍光体の例としては、ユーロピウムイオンを含有するケイ素、アルミニウム、酸素、および窒素タイプのSiAlON赤色～緑色発光蛍光体が挙げられる。窒化物タイプの蛍光体の例としては、ユーロピウムイオンを含有するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、および窒素タイプのCASN赤色発光蛍光体が挙げられる。硫化物タイプの蛍光体の例としては、銅イオンまたはアルミニウムイオンを含有するZnS緑色発光蛍光体が挙げられる。酸硫化物タイプの蛍光体の例としては、ユーロピウムイオンを含有するY₂O₂S赤色発光蛍光体が挙げられる。これらの蛍光体は単独で使用されても、複数種類の組み合わせとして使用されてもよい。

20

【0060】

有機フィラーとしては、シリコン微粒子、例えば、非反応性のシリコンレジン微粒子およびシリコンエラストマー微粒子が挙げられうる。シリコンエラストマー微粒子は、球状、扁平状、及び不定形状等種々の形状を取りうるが、分散性の点から球状であることが好ましく、中でも真球状であることがより好ましい。

30

【0061】

任意成分の量は、本発明の目的に反しない限りは特に限定されるものではない。例えば、本発明の一実施形態においては、組成物は、本組成物の全質量を基準にして10～80質量%の量で蛍光体を含んでいてもよい。本発明の一実施形態においては、組成物は、本組成物の全質量を基準にして10～80質量%の量で無機フィラー、例えば酸化チタンを含んでいてもよい。本発明の一実施形態においては、組成物は、本組成物の全質量を基準にして0.01～50質量%の量で顔料、例えばカーボンブラックを含んでいてもよい。本発明の一実施形態においては、組成物は、本組成物の全質量を基準にして0.01～80質量%の量でシリカ、例えば、フェームドシリカおよび溶融シリカなどを含んでいてもよい。

40

【0062】

本発明の一実施形態においては、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンの量は、組成物の全質量を基準にして、20質量%以上、40質量%以上、60質量%以上、80質量%以上、または90質量%以上であってよく、かつ97質量%以下、または99質量%以下であってよい。

【0063】

本組成物は室温もしくは加熱により硬化が進行するが、迅速に硬化させるためには加熱

50

することが好ましい。この加熱温度としては、50～200 の範囲内であることが好ましく、より好ましくは50～90 である。

【0064】

本発明の硬化性シリコン組成物は光半導体封止材として使用可能である。すなわち、本発明の一実施形態においては、本発明の硬化性シリコン組成物からなる光半導体封止材組成物が提供される。

【0065】

次に、本発明の硬化物について詳細に説明する。

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

10

【0066】

次に、本発明の光半導体装置について詳細に説明する。

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

【0067】

本発明の光半導体装置の一例である単体の表面実装型LEDの断面図を図1に示した。図1で示されるLEDは、発光素子(LEDチップ)1がリードフレーム2上にダイボンドされ、この発光素子(LEDチップ)1とリードフレーム3とがボンディングワイヤ4によりワイヤボンディングされている。この発光素子(LEDチップ)1の周囲には枠材5が設けられており、この枠材5の内側の発光素子(LEDチップ)1が、本発明の硬化性シリコン組成物の硬化物6により封止されている。

20

【0068】

図1で示される表面実装型LEDを製造する方法としては、発光素子(LEDチップ)1をリードフレーム2にダイボンドし、この発光素子(LEDチップ)1とリードフレーム3とを金製のボンディングワイヤ4によりワイヤボンドし、次いで、発光素子(LEDチップ)1の周囲に設けられた枠材5の内側に本発明の硬化性シリコン組成物を充填した後、50～200、好ましくは50～90 で加熱することにより硬化させる方法が例示される。

30

【実施例】

【0069】

本発明が以下の実施例により詳細に説明されるが、本発明は実施例の記載に限定されるものではない。

以下に示される成分を用いて、表1に示した組成で実施例、参考例、および比較例の硬化性シリコン組成物を調製した。なお、下記式において、Meはメチル基を表し、Viはビニル基を表し、Phはフェニルを表し、Epは3-グリシドキシプロピル基を表す。

【0070】

(A)成分として、以下の成分が使用された。

成分(A-1)

式： $(Me_2ViSiO_{1/2})_2(Me_2SiO_{2/2})_{40}$

を有する、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン

(ビニル基の含有量=1.5重量%;粘度=60mPa·s);

成分(A-2)

式： $(Me_2ViSiO_{1/2})_2(Me_2SiO_{2/2})_{150}$

を有する、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン

(ビニル基の含有量=0.4重量%;粘度=380mPa·s);

成分(A-3)

40

50

式： $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{310}$
 を有する、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
 (ビニル基の含有量 = 0.2 重量% ; 粘度 = 2000 mPa·s) ;
 成分 (A - 4)

式： $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{770}$
 を有する、両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
 (ビニル基の含有量 = 0.1 重量% ; 粘度 = 43000 mPa·s)。
 (B) 成分として以下の成分が使用された。

成分 (B - 1)

平均組成式： $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.11}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.34}(\text{SiO}_{4/2})_{0.55}$ 10

を有する、ビニル基含有オルガノポリシロキサンレジン
 (ビニル基の含有量 = 4.2 重量% ; 25 で固体) ;
 成分 (B - 2)

平均組成式： $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.06}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.39}(\text{SiO}_{4/2})_{0.56}$

を有する、ビニル基含有オルガノポリシロキサンレジン
 (ビニル基の含有量 = 2.4 重量% ; 25 で固体)。
 (C) 成分として以下の成分が使用された。

成分 (C - 1)

平均組成式： $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.62}(\text{SiO}_{4/2})_{0.38}$ 20

を有する、オルガノヒドロジェンポリシロキサンレジン
 (ケイ素結合水素原子の含有量 = 0.9 重量% ; 粘度 = 30 mPa·s ; 数平均分子量 (Mn) = 1300 ; 重量平均分子量 (Mw) = 1700 ; 分子量分布 (Mw/Mn) = 1.3 ; 網目状の分子構造を有する) ;

成分 (C - 2)

平均組成式： $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.60}(\text{PhSiO}_3/2)_{0.40}$

を有する、オルガノヒドロジェンポリシロキサンレジン
 (ケイ素結合水素原子の含有量 = 0.65 重量% ; 数平均分子量 (Mn) = 700 ; 重量平均分子量 (Mw) = 750 ; 分子量分布 (Mw/Mn) = 1.1 ; 網目状の分子構造を有する)。
 (D) 成分として以下の成分が使用された。

成分 (D - 1)

式： $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{20}$
 を有する、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
 (ケイ素結合水素原子の含有量 = 0.1 重量% ; 粘度 = 20 mPa·s) ;

成分 (D - 2)

式： $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2(\text{MeHSiO}_2/2)_{50}$
 を有する、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン
 (ケイ素結合水素原子の含有量 = 1.6 重量% ; 粘度 = 20 mPa·s)。
 成分 (D - 3)

式： $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{3.2}(\text{MeHSiO}_2/2)_5$
 を有する、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン
 (ケイ素結合水素原子の含有量 = 0.8 重量% ; 粘度 = 20 mPa·s)。

(E) 成分として以下の成分が使用された。

成分 (E - 1) : 白金 - 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン錯体の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (白金含有量 = 3 質量%)

なお、表 1 中、(E) 成分の含有量は、組成物中のケイ素原子に結合したアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンおよびケイ素原子に結合した水素原子を有するオルガノ 50

ポリシロキサンの全質量に対する白金金属の質量 (ppm: 100万あたりの部) で示した。

(F) 成分として以下の成分が使用された。

成分 (F - 1) : エチルシクロヘキサン - 1 - オール。

(G) 成分として以下の成分が使用された。

成分 (G - 1)

平均組成式 : $(MeVSiO_2/2)_1 (Me_2SiO_2/2)_1 (EpSiO_3/2)_1$

を有するオルガノポリシロキサン。

(ビニル基の含有量 = 5.5重量%)。

【0071】

表中、 H/Vi は (組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数) / (組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数) を表す。

【0072】

それぞれの実施例、参考例及び比較例について、表1および表2に示される組成(質量部)で全成分を均一に混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。調製された硬化性シリコーン組成物の各特性を以下に示される方法によって特定した。結果が表1に示される。なお、表1において、特性が空欄の場合には、その組成物においてその特性が測定されなかったことを示す。

[90での硬化時間]

硬化性シリコーン組成物6gをMDR(Moving Die Rheometer)にて、90でのトルクがプラトーに達するまでの時間を、組成物全体が硬化した時間とし硬化時間とした。硬化時間が5分以内の場合に合格とした。表中「min」は「分」を表す。

[粘度]

各成分および各組成物についての粘度は、JIS K7117-1に準拠した回転粘度計を使用し、具体的には、アントンパール社MCR302を用い、40mm²のコーンプレートで、シア速度一定20/sで、25で測定された。

[硬化物の透過率]

硬化性シリコーン組成物3gを、金型(10mm×50mm×2mm)を用いて90で5分間加熱することにより厚さ2mmの硬化物を作製した。この硬化物の透過率(波長450nm)を測定した。透過率が90%以上の場合を合格とした。

[硬化収縮]

硬化性シリコーン組成物30gを、金型(10cm×15cm×1mm)を用いて905分間プレスを行って硬化物を作成し、この硬化物を常温まで冷やした後、寸法測定を行い、寸法の変化率を硬化収縮率とした。1%以内を合格とした。この硬化収縮は組成物の硬化の際の容積収縮に相当する。

【0073】

10

20

30

40

50

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	
組成物の成分	(A) 成分	(A-1)	46.0			46.0	46.0	
		(A-2)	48.7	97.8			28.7	49.7
		(A-3)			98.3	97.5		
		(A-4)					20.0	
	(B) 成分	(B-1)						
		(B-2)						
	(C) 成分	(C-1)	4.7	1.7	1.7		4.7	3.7
		(C-2)				2.5		
	(D) 成分	(D-1)						
		(D-2)						
(D-3)								
(E) 成分	(E-1)	8ppm	8ppm	1.5ppm	0.5ppm	8ppm	8ppm	
(F) 成分	(F-1)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
(G) 成分	(G-1)	0.5	0.5			0.5	0.5	
特性	H/V i		1.3	1	2	2	1.3	1
	90℃での硬化時間		1min	2min	1min	3min	2min	5min
	粘度 (mPa·s)		200	300	700	700	800	200
	透過率		合格	合格	合格	合格	合格	合格
	硬化収縮		0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%

10

20

【0074】

【表 2】

		参考例7	参考例8	参考例9	参考例10	参考例11	
組成物の成分	(A) 成分	(A-1)					
		(A-2)				51.6	
		(A-3)	86.4	84.7	80.8	77.6	19.5
		(A-4)					
	(B) 成分	(B-1)	10.1	10.1	12.7	15.2	20.0
		(B-2)					
	(C) 成分	(C-1)	3.5				
		(C-2)		5.2	6.0	7.0	8.4
	(D) 成分	(D-1)					
		(D-2)					
(D-3)							
(E) 成分	(E-1)	1.5ppm	1.5ppm	8ppm	8ppm	8ppm	
(F) 成分	(F-1)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
(G) 成分	(G-1)			0.5	0.5	0.5	
特性	H/V i		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	90℃での硬化時間		4min	2min	3min	4min	5min
	粘度 (mPa·s)		500	500	700	800	1000
	透過率		合格	合格	合格	合格	合格
	硬化収縮		0.50%	0.50%	0.50%	0.50%	0.50%

30

40

【0075】

50

【表 3】

		比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	
組成物の成分	(A) 成分	(A-1)					46.0	46.0	46.0	
		(A-2)		76.6	64.0	39.4	39.5	47.5	50.5	51.2
		(A-3)	86.9	10.4			24.7			
		(A-4)								
	(B) 成分	(B-1)	10.1	10.6			25.3			
		(B-2)			30.3	30.3				
	(C) 成分	(C-1)			5.5				2.9	2.2
		(C-2)					10.0			
	(D) 成分	(D-1)				30.1				
		(D-2)	3.5	1.9						
		(D-3)						5.9		
	(E) 成分	(E-1)	1.5ppm	8ppm	8ppm	8ppm	8ppm	8ppm	8ppm	8ppm
	(F) 成分	(F-1)	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(G) 成分	(G-1)		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
特性	H/V i	2.4	1	1.3	1	1.5	1.3	0.8	0.6	
	90℃での硬化時間	>10min	>10min	>10min	>10min	>5min	>10min	8min	>10min	
	粘度 (mPa·s)									
	透過率									
	硬化収縮									

10

【0076】

20

実施例において示されるように、本発明の硬化性シリコン組成物は5分以内の速い硬化が可能であった。さらに、実施例においては、組成物の粘度、硬化物の光透過率、組成物が硬化する際の硬化収縮も所望の水準を達成できた。実施例、参考例、並びに比較例14～16の結果から、硬化性シリコン組成物において、(B)成分(すなわち、一分子中にケイ素原子に結合したアルケニル基を2個以上有するオルガノポリシロキサンレジン)の量が0～20質量%までは5分以内の速い硬化が可能であったが、(B)成分の量が25質量%～30質量%の場合には5分以内の硬化を達成できなかったことが明らかとなった。比較例12および13に示されるように、(B)成分の量が約10質量%であっても、(C)成分を含まない場合には、5分以内の効果を達成できなかった。

硬化性シリコン組成物における、(組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合した水素原子の合計モル数)/(組成物に含まれる全てのオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合したアルケニル基の合計モル数)の値と、硬化速度の関係については、実施例、並びに比較例18および19の結果から、当該比率が0.8以下の場合には、5分以内の速い硬化を達成できないことが明らかとなった。

30

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の硬化性シリコン組成物は、発光ダイオード(LED)等の光半導体素子の封止材もしくは被覆材などとして使用可能である。

【符号の説明】

【0078】

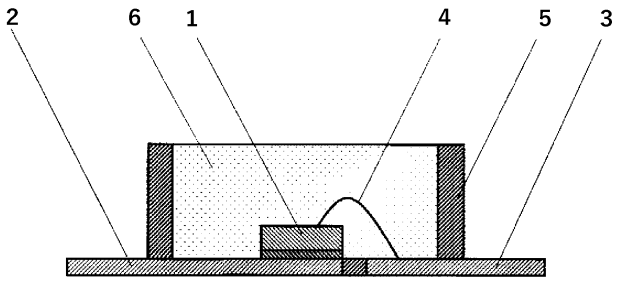
40

- 1 発光素子
- 2 リードフレーム
- 3 リードフレーム
- 4 ボンディングワイヤ
- 5 枠材
- 6 硬化性シリコン組成物の硬化物

50

【 図面 】

【 図 1 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考)

EB19 EC11 GA01