

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年6月12日(12.06.2014)



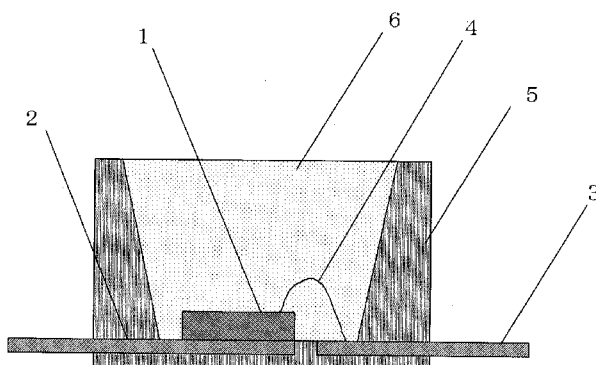
(10) 国際公開番号
WO 2014/088115 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01) *H01L 23/28* (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08K 5/3472 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08K 9/02 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
C08K 9/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/082906
- (22) 国際出願日: 2013年12月3日(03.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-268740 2012年12月7日(07.12.2012) JP
特願 2013-088755 2013年4月19日(19.04.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮本 侑典 (MIYAMOTO, Yusuke); 〒1830006 東京都府中市緑町一丁目2-2-7 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE SILICONE COMPOSITION AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性シリコン組成物および光半導体装置

図1



(57) Abstract: A curable silicone composition which is composed of at least (A) an organopolysiloxane having at least two silicon atom-bonded alkenyl groups in each molecule, (B) an organopolysiloxane having at least two silicon atom-bonded hydrogen atoms in each molecule, (C) at least one fine powder that is selected from the group consisting of fine zinc oxide powders that are surface-coated with an oxide and/or hydroxide of at least one element that is selected from the group consisting of Al, Ag, Cu, Fe, Sb, Si, Sn, Ti, Zr and rare earth elements, fine zinc oxide powders that are surface-coated with an organosilicon compound having no alkenyl group, and fine powders of zinc carbonate hydrates, and (D) a catalyst for hydrosilylation reaction. This curable silicone composition has excellent storage stability, and is cured to form a cured product that is suppressed in yellowing due to thermal aging and that sufficiently suppresses discoloration of a silver electrode or silver plating of a substrate in an optical semiconductor device, said discoloration being caused by a sulfur-containing gas in the air.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/088115 A1



(A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、
(B) 一分子中に少なくとも2個の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、(C)
Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、および希土類元素からなる群より選ばれる少なくと
も1種の元素の酸化物および/または水酸化物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末、アルケニル基を
有さない有機ケイ素化合物により表面処理された酸化亜鉛微粉末、および炭酸亜鉛の水和物微粉末から
なる群から選ばれる少なくとも一種の微粉末、および(D) 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。保存安定性が優れ、硬化して、熱エージングによる黄変が少なく、空気
中の硫黄含有ガスによる、光半導体装置における銀電極や基板の銀メッキの変色を十分に抑制する硬化
物を形成する。

明 細 書

硬化性シリコーン組成物および光半導体装置

技術分野

本発明は、硬化性シリコーン組成物、および該組成物を用いて作製した光半導体装置に関する。

背景技術

光半導体装置における光半導体素子を封止、被覆、あるいは接着するため、ヒドロシリル化反応で硬化する硬化性シリコーン組成物が用いられている。この組成物には、その硬化物が熱エージングにより著しく変色しないことが求められ、また、最近では、空気中の硫化水素等の硫黄含有ガスによる、光半導体装置中の銀電極や基板の銀メッキの変色を抑制することが求められている。

このため、特許文献1には、アルケニル基を少なくとも2個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少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、カルボン酸亜鉛や酸化亜鉛等の亜鉛化合物、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性シリコーン組成物が提案され、また、特許文献2には、アルケニル基を少なくとも2個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少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、酸化亜鉛、炭酸亜鉛、水酸化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛および硝酸亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種：1モルに対して、酸を1.5モル以上2モル未満反応させることによって得られる亜鉛化合物、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性シリコーン組成物が提案されている。

しかし、上記のような組成物では、貯蔵中に酸化亜鉛とオルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合水素原子が反応して、その硬化性が経時的に低下するという課題がある他、その硬化物は熱エージングにより黄変するという課題があることがわかった。また、上記のような組成物といえども、空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や基板の銀メッキの変色を十分に抑制できないという課題があることもわかった。

先行技術文献特許文献

特許文献1： 特開2011-178983号公報

特許文献2： 国際公開第2012/067153号パンフレット

5

発明の概要発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、硬化前には保存安定性が優れ、硬化して、熱エージングによる黄変が少なく、空気中の硫黄含有ガスによる、光半導体装置における銀電極や基板の銀メッキの変色を十分に抑制する硬化物を形成する硬化性シリコーン組成物、および空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や基板の銀メッキの変色が十分に抑制されている光半導体装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明の硬化性シリコーン組成物は、

15 (A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも2個の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 { (A) 成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルとなる量}、

20 (C) Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、および希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物および/または水酸化物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末、アルケニル基を有さない有機ケイ素化合物により表面処理された酸化亜鉛微粉末、および炭酸亜鉛の水和物微粉末からなる群から選ばれる、質量平均粒子径が0.1nm~5μmである少なくとも一種の微粉末 {本組成物に対して、質量単位で1ppm~10%となる量}、および

25 (D) 有効量のヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなることを特徴とする。

また、本発明の光半導体装置は、該装置における光半導体素子を上記の硬化性

シリコン組成物により封止、被覆、または接着してなることを特徴とする。

発明の効果

本発明の硬化性シリコン組成物は、硬化前には保存安定性が優れ、硬化して、熱エージングによる黄変が少なく、空気中の硫黄含有ガスによる、光半導体装置における銀電極や基板の銀メッキの変色を十分に抑制する硬化物を形成するという特徴がある。また、本発明の光半導体装置は、空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や基板の銀メッキの変色が十分に抑制されているという特徴がある。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の光半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

10

発明を実施するための形態

[硬化性シリコン組成物]

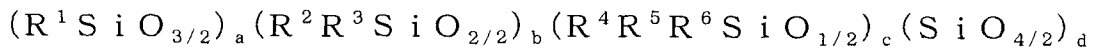
はじめに、本発明の硬化性シリコン組成物を詳細に説明する。

(A)成分は本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサンである。(A)成分中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、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が2~12個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する基としては、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が1~12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数が6~20個のアリール基；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が7~20個のアラルキル基；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が例示される。なお、(A)成分中のケイ素原子には、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の水酸基やメトキシ基、エトキシ基等

のアルコキシ基を有していてもよい。

(A) 成分の分子構造は特に限定されないが、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、または三次元網状構造が挙げられる。(A) 成分は、これらの分子構造を有する単独のオルガノポリシロキサン、あるいはこれらの分子構造を有する二種以上のオルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。

このような (A) 成分は、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンが好適である。

式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ同一もしくは異種の一価炭化水素基を示す。この $R^1 \sim R^6$ の一価炭化水素基としては、前記と同様のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、および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が例示される。なお、(A) 成分中、アルケニル基は、 $R^1 \sim R^6$ の全一価炭化水素基の 0.01 ~ 50 モル%であることが好ましく、さらに、0.05 ~ 40 モル%であることが好ましく、特に、0.09 ~ 32 モル%であることが好ましい。これは、(A) 成分中のアルケニル基が少なすぎると硬化物が得られないおそれがあり、また、(A) 成分中のアルケニル基が多すぎると得られる硬化物の機械的特性が悪くなるおそれがある。また、(A) 成分中のアルケニル基は、オルガノポリシロキサン分子の両末端にあることが好ましい。なお、(A) 成分中の全一価炭化水素基中のアルケニル基のモル%は、例えば、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)、核磁気共鳴 (NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 等の分析によって測定することができる。

また、 a 、 b 、 c 及び d は各シロキサン単位のモル比を示し、 $a + b + c + d = 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c < 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.5$ である。

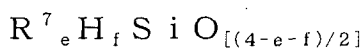
(A) 成分は、25℃で液状又は固体状のオルガノポリシロキサンである。(A) 成分が25℃で液状である場合、その25℃での粘度は、1 ~ 1,000,000 mPa·s の範囲内であることが好ましく、10 ~ 1,000,000 mPa·s の範囲内であることがより好ましい。なお、オルガノポリシロキサンの25℃

での粘度は、例えば、J I S K 7 1 1 7 - 1 に準拠してB型粘度計を用いて測定することにより求めることができる。

(B) 成分は本組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個の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ある。(B) 成分中の水素原子
5 子以外のケイ素原子に結合する基としては、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が1~12個のアルキ
10 のアリアル基；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が7
~20個のアラルキル基；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が例示される。なお、(B
) 成分中のケイ素原子には、本発明の目的を損なわない範囲で、少量の水酸基や
メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基を有していてもよい。

(B) 成分の分子構造は特に限定されないが、例えば、直鎖状、一部分岐を有
15 する直鎖状、分岐鎖状、環状、または三次元網状構造が挙げられ、好ましくは、
一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、または三次元網状構造が挙げられる。

このような(B)成分としては、例えば、平均組成式：



20 で表されるオルガノポリシロキサンが好適である。

式中、R⁷は脂肪族不飽和炭化水素基を除く置換または非置換の一価炭化水素基
であり、前記と同様のアルキル基、アリアル基、アラルキル基、およびこれらの
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
原子で置換した基が例示される。

25 また、式中、e、fは1.0 < e ≤ 2.0、0.1 < f < 1.0、かつ1.5 ≤ e +
f < 2.7を満たす。

(B) 成分は、25℃で固体状又は液状である。(B) 成分が25℃で液状で
ある場合は、その25℃での粘度は、10,000 mPa・s以下であることが好

ましく、0.1～5,000 mPa・sの範囲内であることがより好ましく、0.5～1,000 mPa・sの範囲内であることが特に好ましい。なお、オルガノポリシロキサン₂の25℃での粘度は、例えば、JIS K7117-1に準拠してB型粘度計を用いて測定することにより求めることができる。

- 5 (B)成分は、本発明の目的を達成できる限り、特に特定のオルガノポリシロキサンに限定されないが、例えば、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)フェニルシラン、1-グリシドキシプロピル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,5-グリシドキシプロピル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-グリシドキシプロピル-5-トリメトキシシリルエチル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、分子鎖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、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共重合体、
- 10 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、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メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェ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メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位とからなる共重合体、および(CH₃)₂HSiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位と(C₆H₅)SiO_{3/2}単位とからなる共重合体等からなる群から選ばれる1種又は2種以上が
- 20 挙げられる。

- (B)成分の含有量は、(A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分
- 25 中のケイ素原子結合水素原子が0.1～10モルとなる量であり、好ましくは、0.5～5モルとなる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的特性の低下を抑えることができるからであり、一方、上記範囲の下限以上であると、得られる組成物が十分に硬化するからで

ある。なお、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の量は、例えば、フーリエ変換赤外分光光度計(F T - I R)、核磁気共鳴(NMR)、ゲル浸透クロマトグラフィー(G P C)等の分析によって測定することができる。

(C)成分は、空気中の硫黄含有ガスによる、光半導体装置における銀電極や
5 基板の銀メッキの変色を十分に抑制するための特徴的な成分である。このような
(C)成分は、Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、および希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物および/または水酸化物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末、アルケニル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理された酸化亜鉛微粉末、および炭酸亜鉛の水和物微粉末からなる
10 群より選ばれる、質量平均粒子径が0.1 nm~5 μmである少なくとも一種の微粉末である。なお、この質量平均粒子径は、レーザー回折・散乱法等により測定することができる。本発明に係る「質量平均粒子径」は、粒度分布を測定して得られた、累積質量が50%であるときの粒子径(D50)を意味する。

酸化物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末において、希土類元素としては、
15 イットリウム、セリウム、ユーロピウムが例示される。酸化亜鉛微粉末の表面の酸化物としては、 Al_2O_3 、 AgO 、 Ag_2O 、 Ag_2O_3 、 CuO 、 Cu_2O 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、 Ti_3O_5 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Eu_2O_3 、およびこれらの酸化物の2種以上の混合物、さらには、 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ 、 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 、 $Fe_3O_4 \cdot nH_2O$ 、 $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$ 、 $SiO_2 \cdot nH_2O$ 、 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 、 $ZrO_2 \cdot nH_2O$ 、 $CeO_2 \cdot nH_2O$ 等の酸化物の水和物が例示され、好ましくは、
20 Al_2O_3 、 SiO_2 、およびそれらの水和物である。なお、nは、通常、正の整数であるが、脱水の程度により、nは必ずしも整数をとるとは限らない。

水酸化物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末において、希土類元素としては、
25 、イットリウム、セリウム、ユーロピウムが例示される。酸化亜鉛微粉末の表面の水酸化物としては、 $Al(OH)_3$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Ti(OH)_4$ 、 $Zr(OH)_3$ 、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_4$ 、およびこれらの酸化物の2種以上の混合物、さらには、 $Ce(OH)_3 \cdot nH_2O$ 等の酸化物の水和物が例示

され、好ましくは $Al(OH)_3$ である。なお、 n は、通常、正の整数であるが、脱水の程度により、 n は必ずしも整数をとるとは限らない。

なお、上記酸化物により表面被膜された酸化亜鉛は、上記水酸化物によりさらに表面被覆されてもよく、また、上記他の酸化物によりさらに表面被覆されてもよい。また、上記水酸化物により表面被覆された酸化亜鉛は、上記酸化物によりさらに表面被覆されてもよく、また、上記他の水酸化物によりさらに表面被覆されてもよい。また、(C)成分は、上記酸化物と上記水酸化物により表面被膜された酸化亜鉛であってもよい。例えば、酸化物と水酸化物との組合せとしては、 Al_2O_3 と $Al(OH)_3$ の組合せ、 SiO_2 と $Al(OH)_3$ の組合せが例示される。

10 有機ケイ素化合物で表面処理された酸化亜鉛微粉末において、この有機ケイ素化合物はアルケニル基を有さないものであり、オルガノシラン、オルガノシラザン、ポリメチルシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサン、およびオルガノシロキサンオリゴマーが例示され、具体的には、トリメチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、メチルトリクロロシラン等のオルガノクロロシラン；
15 メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、のオルガノトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のトリオルガノアルコキシシラン；これらのオルガノアルコキシシランの部分縮合物；ヘキサメチルジシラザン等のオルガノシラザン；ポリメチルシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサン、シラノール基もしくはアルコキシ基を有するオルガノシロキサンオリゴマー、 $R^8SiO_{3/2}$ 単位（式中、 R^8 は、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基等のアリール基で例示されるアルケニル基を除く一価炭化水素基である。）や $SiO_{4/2}$ 単位からなり、シラノール基またはアルコキシ基を有するレジン状オルガノポリシロキサンが例示される。
20

また、上記の酸化亜鉛微粉末は、上記以外の処理剤によりさらに表面処理されてもよい。この処理剤としては、ステアリン酸等の高級脂肪酸やその金属石鹸；

5 パルミチン酸オクチル等の高級脂肪酸エステル；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多価アルコール類；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン化合物が例示される。また、この処理剤として、アルキルチタネート、アルキルアルミネート、アルキルジルコネート等のカップリング剤；パーフルオロアルキルシラン、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のフッ素系有機化合物を使用してもよい。

炭酸亜鉛の水和物微粉末は、炭酸亜鉛に水が結合した化合物であり、105℃、3時間の加熱条件における質量減少率が0.1質量%以上であるものが好ましい。

10 (C) 成分の含有量は、本組成物に対して、質量単位で1ppm~10%の範囲内の量であり、好ましくは、1ppm~5%の範囲内の量である。これは、(C) 成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、硫黄含有ガスによる光半導体装置における銀電極や基板の銀メッキの変色を十分に抑制するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の流動性を損なわないからである。

15 (D) 成分は、本組成物のヒドロシリル化反応を促進するためのヒドロシリル化反応用触媒である。このような(D)成分は、白金族元素触媒、白金族元素化合物触媒が好ましく、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、およびパラジウム系触媒等が挙げられる。中でも、(A)成分と(B)成分のヒドロシリル化反応を著しく促進できることから、白金系触媒が好ましい。こうした白金系触媒として、
20 例えば、白金微粉末、白金黒、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール変性物、塩化白金酸とジオレフィンの錯体、白金-オレフィン錯体、白金ビス(アセトアセテート)、白金ビス(アセチルアセトネート)等の白金-カルボニル錯体、塩化白金酸-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等の塩化白金酸-アルケニルシロキサン
25 錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-テトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン錯体等の白金-アルケニルシロキサン錯体、および塩化白金酸とアセチレンアルコール類との錯体等が挙げられるが、ヒドロシリル化反応の促進効果が高いことから、白金-アルケニルシロキサン錯体が特に

好ましい。これらのヒドロシリル化反应用触媒は、一種単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。

白金-アルケニルシロキサン錯体に用いられるアルケニルシロキサンは、特に限定されないが、例えば、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オリゴマー、および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オリゴマー等が挙げられる。特に、生成する白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。

また、白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させるため、これらの白金-アルケニルシロキサン錯体を、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジアリル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、および1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンオリゴマーやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーに溶解していることが好ましく、特にアルケニルシロキサンオリゴマーに溶解していることが好ましい。

(D) 成分の含有量は、本組成物の硬化を促進するに有効な量であり、具体的には、本組成物に対して、(D) 成分中の触媒金属原子が質量単位で、0.01~500 ppmの範囲内となる量であることが好ましく、0.01~100 ppmの範囲内となる量であることがより好ましく、0.1~50 ppmの範囲内となる量であることが特に好ましい。これは、(D) 成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物が十分に硬化するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の着色が抑えられるからである。

本組成物には、常温での可使時間を延長し、保存安定性を向上させるための任

意の成分として、(E) ヒドロシリル化反応抑制剤を含有してもよい。このような (E) 成分としては、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、および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、および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、および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メチルアルケニルシロキサンオリゴマー；ジメチルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン、およびメチルビニルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン等のアルキンオキシシラン、並びにトリアリルイソシアヌレート系化合物が例示される。

(E) 成分の含有量は特に限定されないが、上記、(A) 成分～(D) 成分の混合時にゲル化を抑制し、または硬化を抑制するのに十分な量であり、さらには長期間保存可能とするために十分な量である。(E) 成分の含有量としては、具体的には、上記 (A) 成分～(D) 成分の合計100質量部に対して0.0001～5質量部の範囲内であることが好ましく、0.01～3質量部の範囲内であることがより好ましい。

また、本組成物には、空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や基板の銀メッキの変色をさらに抑制することができることから、任意の成分として、(F) トリアゾール系化合物を含有してもよい。このような (F) 成分としては、1H-1,2,3-トリアゾール、2H-1,2,3-トリアゾール、1H-1,2,4-トリアゾール、4H-1,2,4-トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール、2H-1,2,3-トリアゾール、1H-1,2,4-トリアゾール、4H-1,2,4-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸メチル、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、4-アミノ-1,2,4-トリアゾール、5-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、クロロベンゾトリアゾール

ル、ニトロベンゾトリアゾール、アミノベンゾトリアゾール、シクロヘキサノ [1, 2-d] トリアゾール、4, 5, 6, 7-テトラヒドロキシトリルトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、エチルベンゾトリアゾール、ナフトトリアゾール、1-N, N-ビス(2-エチルヘキシル)-[(1, 2, 4-トリアゾール-1-イル)メチル]アミン、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]トリルトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-アミノメチル]トリルトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(1-ブチル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1-[N, N-ビス(1-オクチル)アミノメチル]カルボキシベンゾトリアゾール、1-(2', 3'-ジ-ヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-(2', 3'-ジ-カルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-6-カルボン酸、1-オレオイルベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール-3-オール、5-アミノ-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、5-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボン酸、1, 2, 4-トリアゾール-3-カルボキシアミド、4-アミノウラゾール、および1, 2, 4-トリアゾール-5-オンが例示される。

25 (F) 成分の含有量は特に限定されないが、上記(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して0.000001～3質量部の範囲内となる量であり、好ましくは、0.000001～1質量部の範囲内となる量である。

また、本組成物には、硬化中に接触している基材への接着性を更に向上させる

ために、接着促進剤を含有してもよい。この接着促進剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に1個または2個以上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、およびメトキシエトキシ基等が例示され、特に、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。また、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、アラールキル基、および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-グリシドキシプロピル基、および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、および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；4-オキシラニルブチル基、および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等のエポキシ基含有一価有機基；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；イソシアネート基；イソシアヌレート基；並びに水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物は本組成物中の脂肪族不飽和炭化水素基又はケイ素原子結合水素原子と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合脂肪族不飽和炭化水素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。

接着促進剤の含有量は限定されないが、上記(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部の範囲内であることが好ましく、0.1～3質量部の範囲内であることがより好ましい。

また、本組成物には、その他任意の成分として、蛍光材を含有することができる。この蛍光体としては、例えば、発光ダイオード(LED)に広く利用されている、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、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、青色発光蛍光体が挙げられる。酸化物系蛍光体としては、セリウムイオンを包含するイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG系緑色～黄色発光蛍光体、セリウムイオンを包含するテルビウム、アルミニウム、ガーネット系のTAG系黄色発光蛍光体、および、セリウムやユーロピウムイオンを包含するシリケート系緑色～黄色発光蛍光体が

例示される。酸窒化物蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するケイ素、アルミニウム、酸素、窒素系のサイアロン系赤色～緑色発光蛍光体が例示される。窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、窒素系のカズン系赤色発光蛍光体が例示される。5
硫化物系としては、銅イオンやアルミニウムイオンを包含するZnS系緑色発色蛍光体が例示される。酸硫化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するY₂O₂S系赤色発光蛍光体が例示される。これらの蛍光材は、1種もしくは2種以上の混合物を用いてもよい。

この蛍光材の含有量は特に限定されないが、本組成物中、0.1～70質量%の10
範囲内であり、さらには、1～20質量%の範囲内であることが好ましい。

また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他の任意の成分として、シリカ、ガラス、およびアルミナ等から選択される1種又は2種以上の無機質充填剤；シリコーンゴム粉末；シリコーン樹脂、およびポリメタクリレート樹脂等の樹脂粉末；耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤、界面活性剤、溶剤等から15
選択される1種又は2種以上の成分を含有してもよい。

本組成物は、室温放置や、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することが好ましい。加熱温度は、50～200℃の範囲内であることが好ましい。

本組成物は、硬化して、JIS K 6253に規定されるタイプAデュロメータ硬さが、30～99である硬化物を形成することが好ましく、特に、35～95である硬化物を形成することが好ましい。これは、硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さが上記範囲の下限以上であると、強度を有し、保護性が十分となるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、硬化物が柔軟となり、耐久性が十分となるからである。

25 本組成物は、窒素通気下、200℃、250時間の加熱前後で、JIS Z 8730におけるCIE Lab表色系におけるb値の変化が10以下である硬化物を形成することが好ましく、特に、5以下である硬化物を形成することが好ましい。なお、本組成物の硬化物のJIS Z 8730におけるCIE Lab表

色系におけるb値は、例えば、色差計を用いて測定することができる。

[光半導体装置]

次に、本発明の光半導体装置を詳細に説明する。

本発明の光半導体装置は、光半導体素子が上記組成物により封止、被覆、ある
5 いは接着されていることを特徴とする。この光半導体素子としては、具体的には、
発光ダイオード（LED）、半導体レーザ、フォトダイオード、フォトラン
ジスタ、固体撮像、フォトカプラー用発光体と受光体が例示され、特に、発光ダ
イオード（LED）であることが好ましい。

発光ダイオード（LED）は、半導体の上下左右から発光が起きるので、発光
10 ダイオード（LED）を構成する部品は、光を吸収するものは好ましくなく、光
透過率が高いか、反射率の高い材料が好ましい。そのため、光半導体素子が搭載
される基板も、光透過率が高いか、反射率の高い材料が好ましい。こうした光半
導体素子が搭載される基板としては、例えば、銀、金、および銅等の導電性金属
；アルミニウム、およびニッケル等の非導電性の金属；PPA、およびLCP等
15 の白色顔料を混合した熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、BT樹脂、ポリイミド樹脂
、およびシリコーン樹脂等の白色顔料を含有する熱硬化性樹脂；アルミナ、およ
び窒化アルミナ等のセラミックス等が挙げられる。硬化性シリコーン組成物は、
光半導体素子および基板に対して耐熱衝撃性が良好であるので、得られる光半導
体装置は、良好な信頼性を示すことができる。

20 本発明の光半導体装置の一例である表面実装型LEDの断面図を図1に示した
。図1で示されるLEDは、光半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンド
され、この光半導体素子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。この光半導体素子1の周囲には、光反射材5が
形成され、この光反射材5の内側の光半導体素子1は上記の硬化性シリコーン組
25 成物の硬化物6により封止されている。

図1で示される表面実装型LEDを製造する方法としては、光半導体素子1を
リードフレーム2にダイボンドし、この光半導体素子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、硬化性シリコーン

組成物をトランスファー成形または圧縮成形により成形し、半導体素子 1 の周囲に光反射材 5 を形成する方法が例示される。さらに、光反射材 5 を形成した後、該光反射材 5 の内側の光半導体素子 1 を、上記の硬化性シリコン組成物で樹脂封止する方法が例示される。

5

実施例

本発明の硬化性シリコン組成物および光半導体装置を実施例および比較例により詳細に説明する。なお、硬化性シリコン組成物の硬化物の硬さ、硬化性シリコン組成物の保存安定性、および硬化物の色調変化性を次のようにして測定した。

10 [硬さ]

硬化性シリコン組成物を 150℃で1時間、5 MPa の圧力でプレス成形することによりシート状の硬化物を作製した。このシート状の硬化物の硬さを J I S K 6253 に規定されるタイプ A デュロメータにより測定した。

[保存安定性]

15 硬化性シリコン組成物において、ヒドロシリル化反応用触媒を添加しない組成物を調製し、これを 50℃のオーブン中で100時間保管後、ヒドロシリル化反応用触媒を添加して硬化性シリコン組成物を調製した。この熱エージング後の硬化性シリコン組成物を 150℃で1時間加熱して得られる硬化物のタイプ A デュロメータ硬さを測定し、熱エージング前の硬化性シリコン組成物を硬化
20 して得られる硬化物の硬さより低くなったものを硬化不良とした。なお、100時間保管後の硬化性シリコン組成物の外観を目視で観察した。

[色調変化性]

硬化性シリコン組成物を 150℃で1時間、5 MPa の圧力でプレス成形することによりシート状の硬化物を作製した。シート状の硬化物を窒素通気下 20
25 0℃で250時間加熱した。加熱前後における硬化物の J I S Z 8730 に規定される C I E L a b 表色系における b 値を光電色彩計により測定し、熱エージング後の b 値から熱エージング前の b 値を引いた値を b 値の変化として示した。

また、硬化性シリコン組成物を用いて、150℃で1時間加熱することによ

り、図1で示される光半導体装置を作製した。この光半導体装置の放射束の測定により耐硫化性を次のようにして測定した。

[耐硫化性]

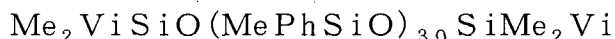
光半導体装置について、積分球を用いた全放射束測定装置を使用して初期放射束測定を行った。次に、この光半導体装置を、硫化ナトリウム六水和物をオートクレーブ中に入れ、50℃に加熱し、100時間放置した。その後、積分球を用いた全放射束測定装置を使用して放射束測定を行った。

[実施例1～9、比較例1～8]

次の成分を表1および表2に示す組成(質量部)で均一に混合して実施例1～9および比較例1～8の硬化性シリコン組成物を調製した。なお、式中、Viはビニル基を表し、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す。また、表1および表2において、SiH/Viは、硬化性シリコン組成物において、(A)成分中のビニル基の合計1モルに対する、(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の合計モル数を示す。

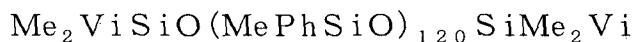
(A)成分として、次の成分を用いた。なお、粘度は25℃における値であり、JIS K7117-1に準拠してB型粘度計を用いて測定した。

(a-1)成分：粘度1,000mPa・sであり、平均式：



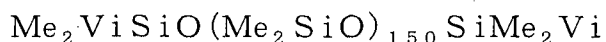
で表されるメチルフェニルポリシロキサン(ビニル基の含有量=1.27質量%; 3.03モル%)

(a-2)成分：粘度15,000mPa・sであり、平均式：



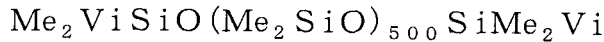
で表されるメチルフェニルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.33質量%; 0.81モル%)

(a-3)成分：粘度300mPa・sであり、平均式：



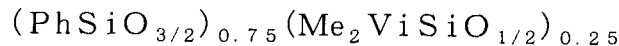
で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(ビニル基の含有量=0.48質量%; 0.65モル%)

(a-4) 成分：粘度10,000 mPa・sであり、平均式：



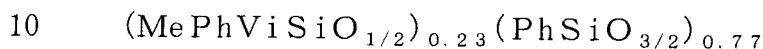
で表される分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン
(ビニル基の含有量=0.15質量%; 0.20モル%)

5 (a-5) 成分：25°Cにおいて白色固体状で、トルエン可溶性の平均単位式：



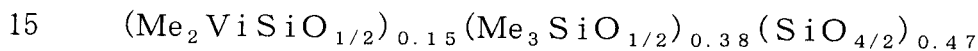
で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサン (ビニル基の含有量=5.6質量%; 16.7モル%)

(a-6) 成分：25°Cにおいて白色固体状で、トルエン可溶性の平均単位式：



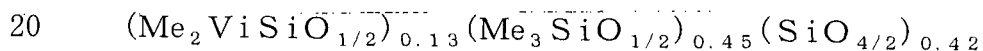
で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサン (ビニル基の含有量=4.6質量%; 15.7モル%)

(a-7) 成分：25°Cにおいて白色固体状で、トルエン可溶性である、平均単位式：



で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサン (ビニル基の含有量=5.6質量%; 9.43モル%)

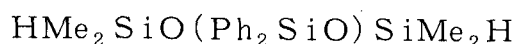
(a-8) 成分：25°Cにおいて白色固体状で、トルエン可溶性である、平均単位式：



で表される、一分子中に2個以上のビニル基を有するオルガノポリシロキサンレジン (ビニル基の含有量=4.7質量%; 7.60モル%)

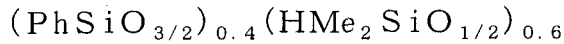
(B)成分として、次の成分を用いた。なお、粘度は、25°Cにおける値であり、JIS K7117-1に準拠してB型粘度計を用いて測定した。

25 (b-1) 成分：平均式：



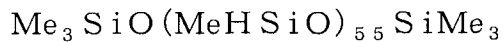
で表される、粘度5 mPa・sの分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジフェニルポリシロキサン (ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.6質量%)

(b-2) 成分：平均単位式：



5 で表される、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有する、粘度25 mPa・sの分岐鎖状オルガノポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=0.65質量%）

(b-3) 成分：平均式：



で表される、粘度20 mPa・sの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルヒドロジェンシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.6質量%）

10 (b-4) 成分：平均式：



で表される、粘度5 mPa・sの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共重合体（ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.42質量%）

15 (C)成分として、次の成分を用いた。

(c-1) 成分：質量平均粒子径が1.0 μmであり、Al(OH)₃とSiO₂水和物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末

20 (c-2) 成分：質量平均粒子径が30 nmであり、粘度20 mPa・sの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共重合体により表面処理された酸化亜鉛微粉末

(c-3) 成分：質量平均粒子径が0.5 μmであり、SiO₂により表面被覆された酸化亜鉛粉末に、さらに粘度20 mPa・sの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共重合体により表面処理された酸化亜鉛微粉末

25 (c-4) 成分：質量平均粒子径が0.5 μmであり、105℃、3時間の加熱条件における質量減少率が0.4質量%である炭酸亜鉛の水和物微粉末

(c-5) 成分：質量平均粒子径が10 nmであり、表面を酸により処理された酸化亜鉛微粉末

(c-6) 成分：質量平均粒子径が $0.5 \mu\text{m}$ である酸化亜鉛微粉末

(c-7) 成分：質量平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ であり、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ と SiO_2 水和物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末

(c-8) 成分：ビス(2-エチルヘキサノイルオキシ)亜鉛

5 (D) 成分として、白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液(本成分中、質量単位における白金金属の含有量=約 4000ppm)を用いた。

(E) 成分として、1-エチニルシクロヘキサン-1-オールを用いた。

(F) 成分として、ベンゾトリアゾールを用いた。

[表 1]

項目	区分												
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	
(A)成分	(a-1)成分	35	-	35	-	35	-	35	-	35	-	35	-
	(a-2)成分	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-	10	-
	(a-5)成分	40	-	40	-	40	-	40	-	40	-	40	-
	(a-6)成分	-	78	-	78	-	78	-	78	-	78	-	78
	(b-1)成分	10	22	10	22	10	22	10	22	10	22	10	22
	(b-2)成分	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-	5	-
(C)成分	(c-1)成分	0.1	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(c-2)成分	-	0.1	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
	(c-5)成分	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(c-6)成分	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiH/Vi	(D)成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(E)成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硬化物の硬さ	100時間保存後の硬化不良の有無	50	90	50	90	50	90	50	90	50	90	50	90
	100時間保存後の外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	硬化不良
保存安定性	100時間保存後の外観	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	沈殿あり
	CIE Lab表色系におけるb値の変化	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	12
色調変化性	初期放射束 (mW)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	40
	100時間後の放射束 (mW)	46	48	48	49	37	39	35	37	39	35	35	38

[表 2]

項目	区分									
	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例8
(A)成分	(a-3)成分	30	-	30	-	-	30	-	-	-
	(a-4)成分	28	29	28	29	40	28	28	29	29
	(a-7)成分	35	-	35	-	-	35	-	-	-
(B)成分	(a-8)成分	-	60	-	60	55	-	-	60	60
	(b-3)成分	7	-	7	-	-	7	-	-	-
	(b-4)成分	-	11	-	11	6	-	-	11	11
(C)成分	(c-3)成分	0.1	-	3	-	-	-	-	-	-
	(c-4)成分	-	0.1	-	3	3	-	-	-	-
	(c-7)成分	-	-	-	-	-	-	-	-	3
	(c-8)成分	-	-	-	-	-	-	-	-	-
SiH/Vi	(D)成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(E)成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(F)成分	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
硬化物の硬さ	100時間保存後の硬化不良の有無	1.4	1.5	1.4	1.5	0.9	1.4	1.4	1.5	1.5
	100時間保存後の外観	70	94	70	94	75	70	94	94	94
	CIE Lab表色系におけるb値の変化	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	初期放射束(mW)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐硫化性	100時間後の放射束(mW)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	100時間後の放射束(mW)	33	34	34	35	36	26	34	26	26

表1と表2に示す結果から、実施例1～9の硬化性シリコーン組成物は保存安定性が良好で、その硬化物は耐色調変化性を有し、その組成物を用いて作製した光半導体装置は耐硫化性を有することが確認された。

産業上の利用可能性

- 5 本発明の硬化性シリコーン組成物は、保存安定性が優れ、硬化して、熱エージングによる黄変が小さく、空気中の硫黄含有ガスによる銀電極や基板の銀メッキの変色を十分に抑制する硬化物を形成することができるので、光半導体装置における光半導体素子の封止剤、被覆剤、接着剤、あるいは液晶端部の銀電極や基板の銀メッキの保護剤として好適である。

10

符号の説明

- 1 光半導体素子
- 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
- 15 5 反射材
- 6 硬化性シリコーン組成物の硬化物

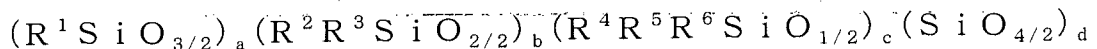
請求の範囲

[請求項1]

- (A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、
- 5 (B) 一分子中に少なくとも2個の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 { (A) 成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルとなる量}、
- (C) Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、および希土類元素からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物および/または水酸化物により表面被覆された酸化亜鉛微粉末、アルケニル基を有さない有機ケイ素化合物により表面処理された酸化亜鉛微粉末、および炭酸亜鉛の水和物微粉末からなる群より選ばれる、質量平均粒子径が0.1nm~5μmである少なくとも一種の微粉末 {本組成物に対して、質量単位で1ppm~10%となる量}、および
- 10 (D) 有効量の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。

[請求項2]

(A) 成分が、平均単位式：



- 20 (式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ同一もしくは異種の一価炭化水素基を示し、その全一価炭化水素基の0.01~50モル%がアルケニル基であり、 a 、 b 、 c 、および d は、 $0 \leq a \leq 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 1.0$ 、 $0 \leq c < 0.9$ 、 $0 \leq d < 0.5$ 、かつ $a + b + c + d = 1.0$ を満たす数である。)

- 25 で表されるオルガノポリシロキサンである、請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項3]

(C) 成分が、オルガノシラン、オルガノシラザン、オルガノシロキサンオリ

ゴマー、ポリメチルシロキサン、オルガノヒドロジェンポリシロキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルケニル基を有さない有機ケイ素化合物で表面処理された酸化亜鉛微粉末である、請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項4]

- 5 (C)成分が、105℃、3時間の加熱における質量減少率が0.1質量%以上である炭酸亜鉛の水和物微粉末である、請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項5]

- さらに、(E)ヒドロシリル化反応抑制剤{(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して0.0001～5質量部}を含有する、請求項1記載の硬化性
10 シリコーン組成物。

[請求項6]

さらに、(F)トリアゾール系化合物を{(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して0.000001～3質量部}を含有する、請求項1乃至5のいずれか1項記載の硬化性シリコーン組成物。

- 15 [請求項7]

窒素通気下、200℃、250時間の加熱前後で、JIS Z8730に規定されるCIE Lab表色系におけるb値の変化が10以下である硬化物を形成する、請求項1乃至6のいずれか1項記載の硬化性シリコーン組成物。

[請求項8]

- 20 光半導体装置における、光半導体素子を封止、被覆、または接着するための請求項1乃至7のいずれか1項記載の硬化性シリコーン組成物。

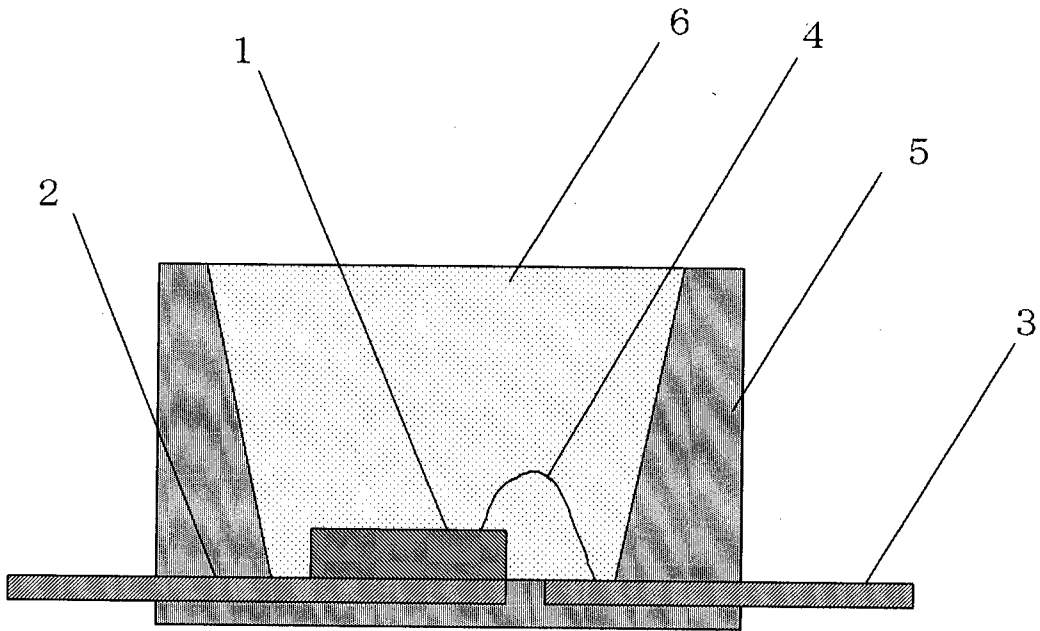
[請求項9]

光半導体装置における光半導体素子を、請求項1乃至7のいずれか1項記載の硬化性シリコーン組成物により封止、被覆、または接着してなる光半導体装置。

- 25 [請求項10]

光半導体素子が発光ダイオードである、請求項9記載の光半導体装置。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L83/04(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/3472(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, H01L23/28(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i</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) <i>C08L83/04, C08K3/26, C08K5/3472, C08K9/02, C08K9/06, H01L23/28, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/56</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td>Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1922-1996</td> <td>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</td> <td>1996-2014</td> </tr> <tr> <td>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1971-2014</td> <td>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</td> <td>1994-2014</td> </tr> </table>			Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014	Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014				
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)														
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X Y A	JP 2008-297397 A (Kaneka Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims; paragraphs [0049], [0053] to [0057], [0062], [0081]; examples (Family: none)	1-3, 5, 7-10 5, 6 4												
X Y A	JP 52-014654 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 03 February 1977 (03.02.1977), claims; page 3, upper left column, line 18 to upper right column, line 7; page 3, lower left column, line 12 to lower right column, line 5; examples & US 4025485 A	1, 2, 4, 7 5, 6, 8-10 3												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 28 February, 2014 (28.02.14)		Date of mailing of the international search report 11 March, 2014 (11.03.14)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/082906

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-168920 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; paragraphs [0012], [0013] & WO 2004/046233 A1 & AU 2003260954 A	6 1-5, 7-10
Y A	JP 2006-056986 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 March 2006 (02.03.2006), claims; paragraphs [0022], [0023] & US 2006/0040116 A1 & EP 1627899 A1	6 1-5, 7-10
Y A	JP 2002-212449 A (Kaneka Corp.), 31 July 2002 (31.07.2002), claims; paragraphs [0102], [0104] (Family: none)	8-10 1-7
A	JP 2008-150505 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 03 July 2008 (03.07.2008), claims; examples (Family: none)	1-10
A	JP 55-058253 A (Toshiba Silicone Co., Ltd.), 30 April 1980 (30.04.1980), claims; page 4, upper right column, lines 13 to 19; examples (Family: none)	1-10
A	JP 09-316336 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 09 December 1997 (09.12.1997), claims; examples & US 5973030 A & EP 808875 A1 & DE 69700517 D & DE 69700517 T	1-10
A	JP 2010-059237 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims; examples & US 2011/0163460 A1 & EP 2331637 A1 & WO 2010/024305 A1 & CN 102124057 A & KR 10-2011-0053441 A & TW 201012876 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C08L83/04(2006.01)i, C08K3/26(2006.01)i, C08K5/3472(2006.01)i, C08K9/02(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, H01L23/28(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(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. C08L83/04, C08K3/26, C08K5/3472, C08K9/02, C08K9/06, H01L23/28, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2014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）

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2008-297397 A（株式会社カネカ）2008.12.11, 特許請求の範囲、【0049】、【0053】～【0057】、【0062】、【0081】、実施例 （ファミリーなし）	1-3, 5, 7-10 5, 6 4
X Y A	JP 52-014654 A（信越化学工業株式会社）1977.02.03, 特許請求の範囲、第3頁左上欄第18行～右上欄第7行、第3頁左 下欄第12行～右下欄第5行、実施例 & US 4025485 A	1, 2, 4, 7 5, 6, 8-10 3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	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 28.02.2014	国際調査報告の発送日 11.03.2014
--------------------------	--------------------------

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） 北澤 健一 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	4 6 7 4
--	---	-----	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2004-168920 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 2004. 06. 17, 特許請求の範囲、【0012】、【0013】 & WO 2004/046233 A1 & AU 2003260954 A	6 1-5, 7-10
Y A	JP 2006-056986 A (信越化学工業株式会社) 2006. 03. 02, 特許請求の範囲、【0022】、【0023】 & US 2006/0040116 A1 & EP 1627899 A1	6 1-5, 7-10
Y A	JP 2002-212449 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002. 07. 31, 特許請求の範囲、【0102】、【0104】 (ファミリーなし)	8-10 1-7
A	JP 2008-150505 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ ジャパン合同会社) 2008. 07. 03, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 55-058253 A (東芝シリコン株式会社) 1980. 04. 30, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第13行~第19行、実施例 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 09-316336 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 1997. 12. 09, 特許請求の範囲、実施例 & US 5973030 A & EP 808875 A1 & DE 69700517 D & DE 69700517 T	1-10
A	JP 2010-059237 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2010. 03. 18, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0163460 A1 & EP 2331637 A1 & WO 2010/024305 A1 & CN 102124057 A & KR 10-2011-0053441 A & TW 201012876 A	1-10