

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-31141
(P2017-31141A)

(43) 公開日 平成29年2月9日(2017.2.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07F 7/08 (2006.01)	C07F 7/08 CSPX	4H049
C08G 77/12 (2006.01)	C08G 77/12	4J002
C08L 83/07 (2006.01)	C08L 83/07	4J246
C08L 83/05 (2006.01)	C08L 83/05	4M109
C08L 83/04 (2006.01)	C08L 83/04	5F142
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 49 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-145084 (P2016-145084)
 (22) 出願日 平成28年7月25日 (2016.7.25)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-151780 (P2015-151780)
 (32) 優先日 平成27年7月31日 (2015.7.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-151748 (P2015-151748)
 (32) 優先日 平成27年7月31日 (2015.7.31)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 110002240
 特許業務法人英明国際特許事務所
 (72) 発明者 楠木 貴行
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料
 技術研究所内
 (72) 発明者 高見澤 祐介
 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信
 越化学工業株式会社 シリコン電子材料
 技術研究所内

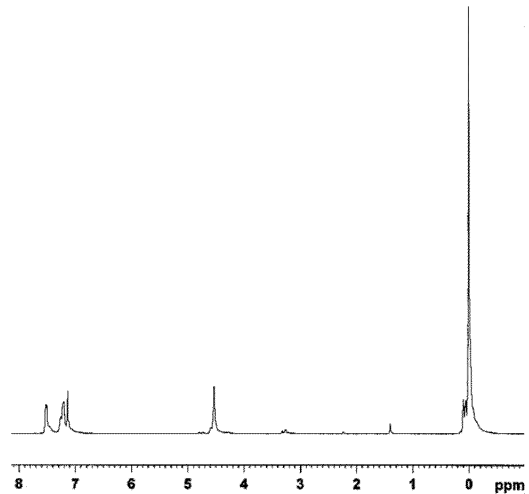
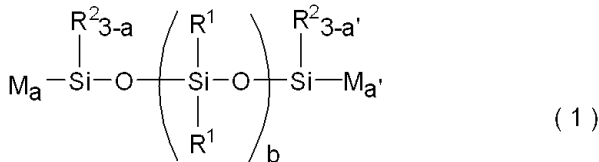
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン及びその製造方法並びに付加硬化型シリコーン組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 末端ヒドロシリル基を複数個含有する新規ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン、及びその製造方法の提供。

【解決手段】 式(1)で示される一分子中に少なくとも4個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。



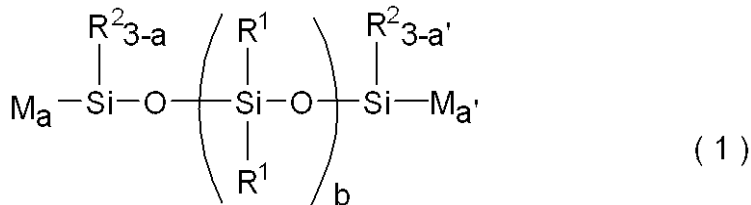
[R¹はC1～6の脂肪族一価炭化水素基又はC6～12の芳香族一価炭化水素基；R²はH、C1～6の脂肪族一価炭化水素基又はC6～12の芳香族一価炭化水素基；Mはヒドロシリル基又は分岐シリル基；M'はヒドロシリル基又は有機基]で示される基、a、a'は0～3の整数で、a、a'は同時に0にはならない。bは1～50の整数。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)

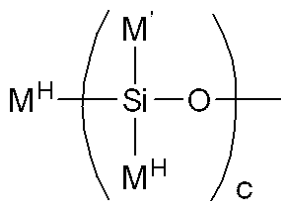
【化 1】



10

[式中、 R^1 は互いに独立に、炭素数1～6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基であり、 R^2 は互いに独立に、水素原子、炭素数1～6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基であり、 M は互いに独立に、下記式

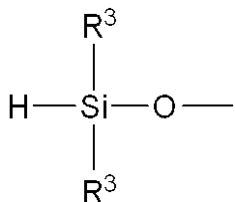
【化 2】



20

[式中、 M^H は互いに独立に、下記式

【化 3】



30

(式中、 R^3 は互いに独立に、炭素数1～6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基である。)

で示される基であり、 M' は独立に、 R^2 又は M^H で表される基であり、 c は0～4の整数である。]

で示される基であり、 a 及び a' はそれぞれ0～3の整数であり、但し、 a 、 a' は同時に0にはならない。 b は1～50の整数である。]

で示される一分子中に少なくとも4個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

【請求項 2】

上記一般式(1)において、一分子中に含まれる R^1 の合計数の内、40～100モル%が炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基である請求項1記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

40

【請求項 3】

上記一般式(1)において、一分子中に含まれる R^1 の全てが炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基である請求項2記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

【請求項 4】

上記一般式(1)において、 b が1～25である請求項1～3のいずれか1項記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

【請求項 5】

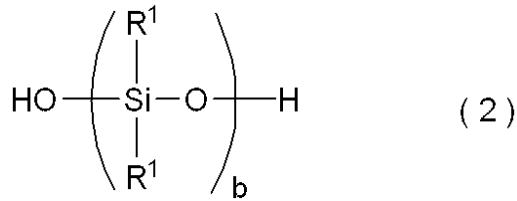
上記一般式(1)において、 b が1～5である請求項4記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

50

【請求項 6】

下記一般式 (2)

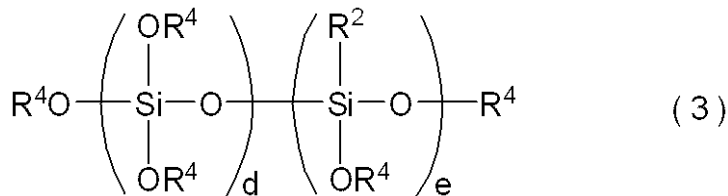
【化 4】

(式中、R¹、bは上記と同じである。)

10

で示される有機ケイ素化合物と、下記一般式 (3)

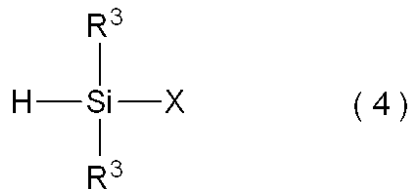
【化 5】

(式中、R²は上記と同じであり、R⁴は互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基であり、d 及び e はそれぞれ 0 ~ 4 の整数であり、ただし、1 ≤ d + e ≤ 4 である。)

20

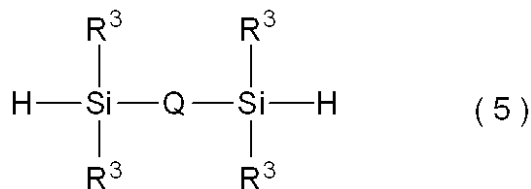
で示される有機ケイ素化合物とを塩基性触媒存在下で縮合反応させた後、下記一般式 (4) 及び / 又は (5)

【化 6】

(式中、R³は上記と同じであり、Xは加水分解性基又は水酸基である。)

30

【化 7】

(式中、R³は上記と同じであり、Qは酸素原子又は -NH- である。)

で示される有機ケイ素化合物によって末端封鎖する工程を経て合成されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の式 (1) で示される一分子中に少なくとも 4 個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。

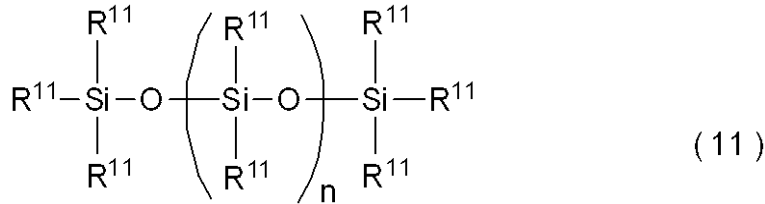
40

【請求項 7】

下記 (A) ~ (C) 成分

(A) 下記式 (11) で示される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、

【化 8】

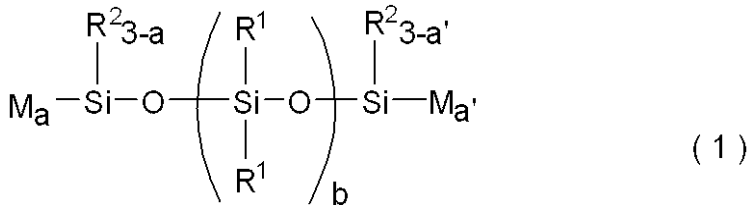


(式中、 R^{11} は互いに独立に、炭素数 1 ~ 12 の飽和一価炭化水素基、炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基、又は炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基であり、但し R^{11} の少なくとも 2 個はアルケニル基であり、 n は 0 ~ 1, 000 の整数である。)

10

(B) 下記式 (1)

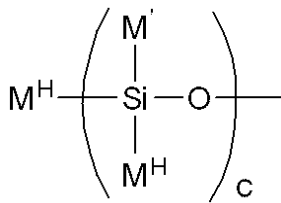
【化 9】



[式中、 R^1 は互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基であり、 R^2 は互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基であり、 M は互いに独立に、下記式

20

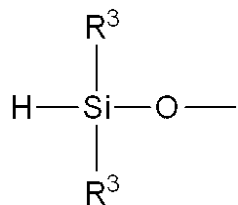
【化 10】



[式中、 M^H は互いに独立に、下記式

30

【化 11】



(式中、 R^3 は互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基である。)

で示される基であり、 M' は独立に、 R^2 又は M^H で表される基であり、 c は 0 ~ 4 の整数である。]

40

で示される基であり、 a 及び a' はそれぞれ 0 ~ 3 の整数であり、但し、 a 、 a' は同時に 0 にはならない。 b は 1 ~ 50 の整数である。]

で示される一分子中に少なくとも 4 個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン；(A)成分中のアルケニル基の個数に対する(B)成分中のヒドロシリル基の個数が 0.4 ~ 4 となる量、及び

(C)ヒドロシリル化触媒；触媒量

を含むことを特徴とする付加硬化型シリコーン組成物。

【請求項 8】

更に、(D)成分として、下記式(12)

50

($R^{11}_3SiO_{1/2}$)_o($R^{11}_2SiO_{2/2}$)_p($R^{11}SiO_{3/2}$)_q($SiO_{4/2}$)_r (12)
 (式中、 R^{11} は上記と同じであり、但し R^{11} の少なくとも2個はアルケニル基であり、 o は0~100の整数であり、 p は0~300の整数であり、 q は0~200の整数であり、 r は0~200の整数であり、 $1 \leq q+r \leq 400$ 、 $2 \leq o+p+q+r \leq 800$ であり、但し、 o 、 p 、 q 及び r は、上記オルガノポリシロキサンが一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する値である。)

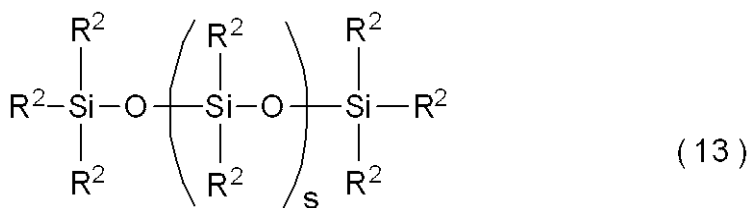
で示される一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する、網目構造を有するオルガノポリシロキサンを、上記(A)成分100質量部に対して5~900質量部となる量、且つ、上記(A)成分及び該(D)成分中のアルケニル基の合計個数に対する上記(B)成分中のヒドロシリル基の合計個数が0.4~4となる量含むことを特徴とする請求項7記載の付加硬化型シリコーン組成物。

10

【請求項9】

更に、(E)成分として、下記式(13)

【化12】



20

(式中、 R^2 は上記と同じであり、但し少なくとも2個は水素原子であり、 s は0~100の整数である。)

で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンを、(A)成分、又は(A)成分及び(D)成分中のアルケニル基の合計個数に対して、(B)成分及び(E)成分中のヒドロシリル基の合計個数が0.4~4となる量、且つ、(B)成分及び(E)成分中の合計質量に対する(E)成分の割合が10~99質量%となる量含むことを特徴とする請求項7又は8記載の付加硬化型シリコーン組成物。

【請求項10】

上記式(1)において、一分子中に含まれる R^1 の合計数のうち、40~100モル%が炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基であることを特徴とする請求項7~9のいずれか1項記載の付加硬化型シリコーン組成物。

30

【請求項11】

上記式(1)において、一分子中に含まれる R^1 の全てが炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基であることを特徴とする請求項10記載の付加硬化型シリコーン組成物。

【請求項12】

上記式(1)において、 b が1~25であることを特徴とする請求項7~11のいずれか1項記載の付加硬化型シリコーン組成物。

【請求項13】

上記式(1)において、 b が1~5であることを特徴とする請求項12記載の付加硬化型シリコーン組成物。

40

【請求項14】

請求項7~13のいずれか1項記載の付加硬化型シリコーン組成物を硬化して得られる硬化物を備える半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン及びその製造方法に関する。詳細には、末端ヒドロシロキシ基($HR_2SiO_{1/2}$ 単位(R は一価炭化水素基、以下、同じ))を分子内に複数個有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン及びその製造方法に関する。

50

また、本発明は、付加硬化型シリコン組成物、及び該組成物の硬化物を備える半導体装置に関する。特に、末端ヒドロシリル基を分子内に複数個有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを含有する付加硬化型シリコン組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光透過性、耐熱性、ガス透過性、化学的安定性などに優れる材料としてオルガノポリシロキサンが注目されている。オルガノポリシロキサンは、その製造工程においてシロキサンモノマーの種類、仕込み組成、反応条件などを変えることにより、様々な性質を有したオルガノポリシロキサンを製造することができるため、様々な分野で実用化されている。

10

【0003】

中でも、同一分子内にヒドロシリル基（Si-H基）を複数有するオルガノポリシロキサンは、付加硬化型オルガノポリシロキサン樹脂組成物の架橋剤として必要不可欠なものとなっており、様々な多官能ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンが開発されてきた。例えば、特許文献1（特許第5505991号公報）では、架橋剤として末端ヒドロシロキシ基（ $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位）を2個又は4個有するオルガノポリシロキサンを用いて樹脂を硬化させ、光半導体の封止材としている。特許文献2（特許第5534977号公報）では、側鎖ヒドロシロキシ基（ $\text{HRSiO}_{2/2}$ 単位）を複数有したオルガノポリシロキサンを用いて硬化物を得る例が記載されている。

【0004】

20

また、特許文献3（特開2015-014007号公報）で示されているように、ヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサンは、不飽和炭化水素基を有する化合物とヒドロシリル化反応によって結合させることができ、エポキシ変性シリコンやアクリル変性シリコンのような有機物変性シリコンの原料とすることができる。

【0005】

このようにヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは有用な物質であるが、ヒドロシリル基には $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ 、 $\text{HRSiO}_{2/2}$ 、 $\text{HSiO}_{3/2}$ の3種類が存在し、 $\text{HR}_2\text{SiO}_{1/2}$ （末端ヒドロシロキシ基）を有するオルガノポリシロキサンは、ヒドロシリル化の反応性に富むことが知られている。これは上記のような架橋剤や変性シリコンの原料として用いる場合に生産上の利点があり、今日では末端ヒドロシリル基を含有するオルガノポリシロキサンが好適に用いられている。

30

【0006】

多官能ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンの一般的な製造方法としては、クロロシラン及び/又はアルコキシシランを、有機溶媒中、酸触媒の存在下で化学量論的量的の水に接触させて加水分解及び縮合反応する製造方法がある。しかし、 HR_2SiX （Xは加水分解性基）と R_2SiX_2 と RSiX_3 もしくは SiX_4 を共加水分解縮合すると、ランダムに反応が進行するため、必ずしも所望のオルガノポリシロキサンが得られるわけではない。また、RやXが各々異なるシランの共加水分解縮合を行う場合には、反応性の違いから生成物に偏りが生じ、目的のオルガノポリシロキサンを得ることができない場合がある。

40

【0007】

所望のオルガノポリシロキサンを合成する方法として、特許文献4（特開平2-235933号公報）では、ナトリウム又はカリウムのホウ酸塩又はリン酸塩を触媒として用い、該触媒の存在下でシラノール基含有シロキサンを縮合させてオルガノシリコン縮合生成物を製造する方法が記載されている。特許文献5（特開平3-197486号公報）には、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物、塩化物、酸化物あるいは塩基性金属塩から選ばれる少なくとも1種の触媒の存在下に、シラノール基含有シロキサンを反応させてオルガノポリシロキサンを製造する方法が記載されている。特許文献6（特表2006-508216号公報）には、プロトン性溶媒が存在するとマグネシウム及びカルシウムの水酸化物であってもシラノール基含有シロキサンとアルコキシシランの縮合反応を触

50

媒することができることが記載されている。特許文献7（特表2010-506982号公報）には、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム及びそれらの混合物から選ばれる触媒の存在下で、シラノール基及び/又はアルコキシシリル基を有するケイ素含有化合物を反応させて、オルガノシリコン縮合物を製造する方法が記載されている。

【0008】

上記特許文献4～7に記載の方法では、反応点をシラノール基とアルコキシ基に限定することで構造が制御されたオルガノポリシロキサンを得ることができる。また、触媒が固体触媒であるため、得られたオルガノポリシロキサンから濾過により容易に触媒を除去することが可能であるという利点を有する。これらの利点は、特に、使用する材料に精密な制御を必要とする分野や残留不純物が許容されない分野、例えば光学材料や電子材料、医療材料などの分野において有利とされている。

10

【0009】

前述のように、オルガノポリシロキサンは有用な特性を持ち、様々な分野で実用化されており、中でも、末端ヒドロシリル基を分子内に複数個有するオルガノポリシロキサンは、半導体封止材やシーリング材などの液状シリコン樹脂を架橋、硬化させることが必要な分野で好適に用いられている。このような分野では、使用する周囲の状況に合わせて硬化物の硬さや伸びなどの物性を調整する必要があるため、様々なハイドロジェンオルガノポリシロキサンが研究開発されてきたが、ヒドロシリル基は強アルカリなどの触媒が存在すると加水分解して脱水素するという合成上の制限もあり、未だ満足なオルガノポリシロキサンは得られていないのが現状である。

20

【0010】

ところで、付加硬化性シリコン樹脂組成物は、耐熱性、耐光性、速硬化性などに優れることから、以前よりLED等の半導体素子を封止するための封止材として用いられてきた。例えば、特許文献8（特開2007-2234号公報）には、PPAなどの熱可塑性樹脂で作られたLEDパッケージに高い接着力を示す付加硬化性シリコン樹脂組成物が記載されている。また、特許文献9（特開2006-93354号公報）には、半導体素子を付加硬化性シリコン樹脂組成物の圧縮成型によって封止する方法が記載されている。

30

【0011】

このように、付加硬化性シリコン樹脂組成物は、半導体封止材料として広く一般的に使用されているが、その特性は未だ満足できるものではない。特に、半導体封止材分野では、コンプレッションモールドやトランスファーモールドなどの圧縮成型により半導体を封止する方法が広く行われており、生産性の観点から型離れができる程度の硬さまでより素早く硬化するような熱硬化性シリコン樹脂組成物が求められており、従来の付加硬化性シリコン樹脂組成物では、三次元架橋可能な同一分子内に多官能SiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを硬化速度向上のために架橋剤として使用してきた。しかし、そのようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンにあって、硬化速度が速い末端SiHを多数有するようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンを合成することは難しく、種類も限られているのが現状である。代わりに硬化速度に劣る側鎖SiHを構造内に組み込むことで多官能SiHのオルガノハイドロジェンポリシロキサンを架橋剤として使用することも多い。

40

【0012】

上記した引用文献1, 2には、オルガノハイドロジェンポリシロキサンが示されているが、特許文献1の末端SiH基を4個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンでは未だ硬化速度が不十分であり、特許文献2の末端SiH単位とSiO_{4/2}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は硬化物とした時に脆さが出てくるために、しばしば樹脂クラックの問題を起こすことが知られている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 1 3 】

- 【特許文献1】特許第5505991号公報
 【特許文献2】特許第5534977号公報
 【特許文献3】特開2015-014007号公報
 【特許文献4】特開平2-235933号公報
 【特許文献5】特開平3-197486号公報
 【特許文献6】特表2006-508216号公報
 【特許文献7】特表2010-506982号公報
 【特許文献8】特開2007-2234号公報
 【特許文献9】特開2006-93354号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 4 】

本発明は、末端ヒドロシリル基を複数個含有する新規ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン、及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、硬化速度を向上させるための多数の末端SiH基と、硬化物の脆弱性を解決するためのSiO_{2/2}単位を同一分子内に有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いた付加硬化型シリコン組成物、及び該組成物の硬化物によって半導体素子が封止された高信頼性を有する半導体装置を提供することを他の目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 1 5 】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アルコキシシリル基(-SiOR)を有する有機ケイ素化合物と、シラノール基(-SiOH)を有する有機ケイ素化合物とを特定の塩基性触媒存在下で互いに縮合させて、アルコキシシリル基を複数個残した中間体化合物を合成した後、ヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物で酸触媒存在下に末端封鎖することにより、末端ヒドロシリル基を同一分子内に複数個有する新規ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを効率よく合成できることを見出すと共に、得られる末端SiH基を4個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含む付加硬化型シリコン組成物が、優れた硬化速度を示し、その硬化物で封止された半導体装置が高い信頼性を有することを見出し、本発明をなすに至った。

30

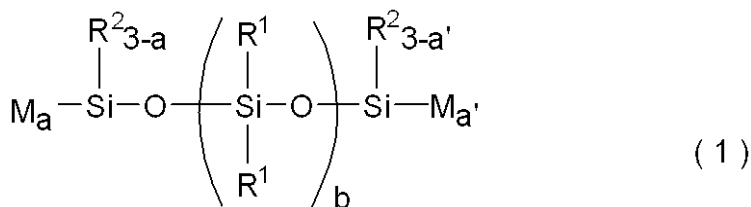
【 0 0 1 6 】

即ち、本発明は、下記のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン及びその製造方法を提供する。

〔 1 〕

下記一般式(1)

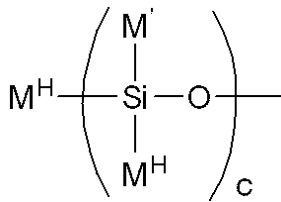
【化1】



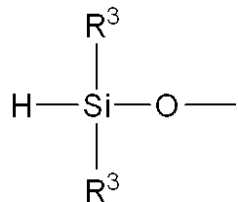
40

〔式中、R¹は互いに独立に、炭素数1～6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基であり、R²は互いに独立に、水素原子、炭素数1～6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基であり、Mは互いに独立に、下記式

【化 2】

〔式中、 M^{H} は互いに独立に、下記式

【化 3】



10

〔式中、 R^3 は互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基である。〕

で示される基であり、 M' は独立に、 R^2 又は M^{H} で表される基であり、 c は 0 ~ 4 の整数である。〕

で示される基であり、 a 及び a' はそれぞれ 0 ~ 3 の整数であり、但し、 a 、 a' は同時に 0 にはならない。 b は 1 ~ 50 の整数である。〕

20

で示される一分子中に少なくとも 4 個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

〔 2 〕

上記一般式 (1) において、一分子中に含まれる R^1 の合計数の内、40 ~ 100 モル % が炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基である〔 1 〕記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

〔 3 〕

上記一般式 (1) において、一分子中に含まれる R^1 の全てが炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基である〔 2 〕記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

30

〔 4 〕

上記一般式 (1) において、 b が 1 ~ 25 である〔 1 〕 ~ 〔 3 〕 のいずれかに記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

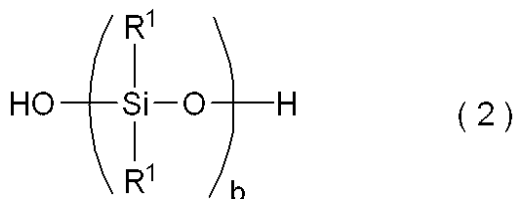
〔 5 〕

上記一般式 (1) において、 b が 1 ~ 5 である〔 4 〕記載のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン。

〔 6 〕

下記一般式 (2)

【化 4】

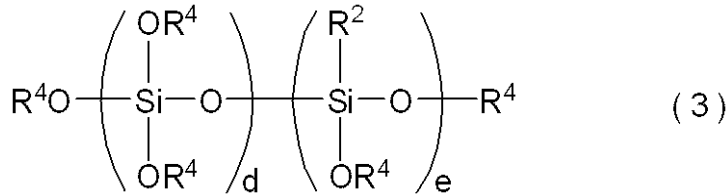


40

〔式中、 R^1 、 b は上記と同じである。〕

で示される有機ケイ素化合物と、下記一般式 (3)

【化 5】

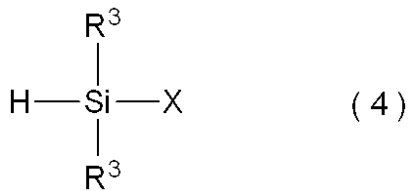


(式中、 R^2 は上記と同じであり、 R^4 は互いに独立に、水素原子、炭素数1～6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基であり、 d 及び e はそれぞれ0～4の整数であり、ただし、 $1 \leq d + e \leq 4$ である。)

10

で示される有機ケイ素化合物とを塩基性触媒存在下で縮合反応させた後、下記一般式(4)及び/又は(5)

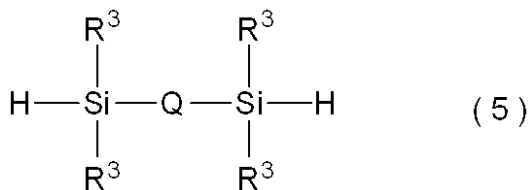
【化 6】



(式中、 R^3 は上記と同じであり、 X は加水分解性基又は水酸基である。)

20

【化 7】



(式中、 R^3 は上記と同じであり、 Q は酸素原子又は $-NH-$ である。)

で示される有機ケイ素化合物によって末端封鎖する工程を経て合成されることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の式(1)で示される一分子中に少なくとも4個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンの製造方法。

30

【0017】

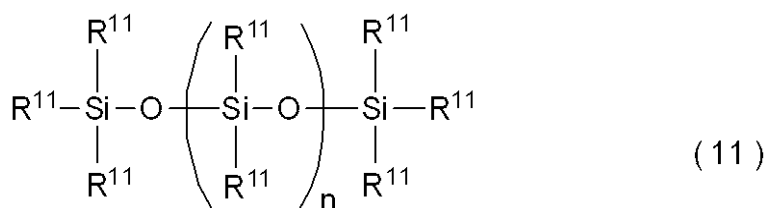
また、本発明は、下記の付加硬化型シリコーン組成物及び半導体装置を提供する。

〔7〕

下記(A)～(C)成分

(A)下記式(11)で示される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、

【化 8】

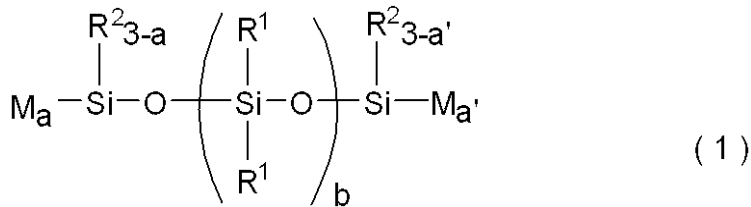


40

(式中、 R^{11} は互いに独立に、炭素数1～12の飽和一価炭化水素基、炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基、又は炭素数2～10のアルケニル基であり、但し R^{11} の少なくとも2個はアルケニル基であり、 n は0～1, 000の整数である。)

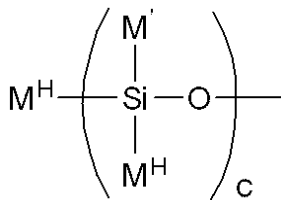
(B)下記式(1)

【化 9】



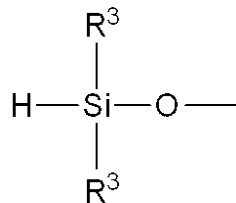
[式中、 R^1 は互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基であり、 R^2 は互いに独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基であり、 M は互いに独立に、下記式

【化 10】



[式中、 M^{H} は互いに独立に、下記式

【化 11】



(式中、 R^3 は互いに独立に、炭素数 1 ~ 6 の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基である。)

で示される基であり、 M' は独立に、 R^2 又は M^{H} で表される基であり、 c は 0 ~ 4 の整数である。]

で示される基であり、 a 及び a' はそれぞれ 0 ~ 3 の整数であり、但し、 a 、 a' は同時に 0 にはならない。 b は 1 ~ 50 の整数である。]

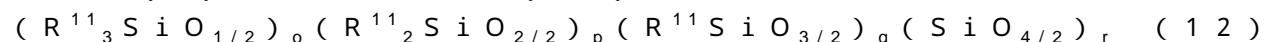
で示される一分子中に少なくとも 4 個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン；(A)成分中のアルケニル基の個数に対する(B)成分中のヒドロシリル基の個数が 0.4 ~ 4 となる量、及び

(C)ヒドロシリル化触媒；触媒量

を含むことを特徴とする付加硬化型シリコーン組成物。

【8】

更に、(D)成分として、下記式(12)



(式中、 R^{11} は上記と同じであり、但し R^{11} の少なくとも 2 個はアルケニル基であり、 o は 0 ~ 100 の整数であり、 p は 0 ~ 300 の整数であり、 q は 0 ~ 200 の整数であり、 r は 0 ~ 200 の整数であり、 $1 \leq q+r \leq 400$ 、 $2 \leq o+p+q+r \leq 800$ であり、但し、 o 、 p 、 q 及び r は、上記オルガノポリシロキサンが一分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を有する値である。)

で示される一分子中に少なくとも 2 個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を、上記(A)成分 100 質量部に対して 5 ~ 900 質量部となる量、且つ、上記(A)成分及び該(D)成分中のアルケニル基の合計個数に対する上記(B)成分中のヒドロシリル基の合計個数が 0.4 ~ 4 となる量を含むことを特徴とする〔7〕記載の付加硬化型シリコーン組成物。

10

20

30

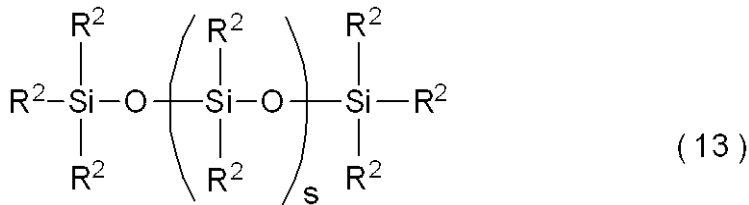
40

50

〔 9 〕

更に、(E) 成分として、下記式 (1 3)

【化 1 2】



(式中、 R^2 は上記と同じであり、但し少なくとも 2 個は水素原子であり、 s は 0 ~ 1 0 0 の整数である。) 10

で示される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンを、(A) 成分、又は (A) 成分及び (D) 成分中のアルケニル基の合計個数に対して、(B) 成分及び (E) 成分中のヒドロシリル基の合計個数が 0 . 4 ~ 4 となる量、且つ、(B) 成分及び (E) 成分中の合計質量に対する (E) 成分の割合が 1 0 ~ 9 9 質量%となる量含むことを特徴とする〔 7 〕又は〔 8 〕記載の付加硬化型シリコーン組成物。

〔 1 0 〕

上記式 (1) において、一分子中に含まれる R^1 の合計数のうち、4 0 ~ 1 0 0 モル% が炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族一価炭化水素基であることを特徴とする〔 7 〕~〔 9 〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーン組成物。 20

〔 1 1 〕

上記式 (1) において、一分子中に含まれる R^1 の全てが炭素数 6 ~ 1 2 の芳香族一価炭化水素基であることを特徴とする〔 1 0 〕記載の付加硬化型シリコーン組成物。

〔 1 2 〕

上記式 (1) において、 b が 1 ~ 2 5 であることを特徴とする〔 7 〕~〔 1 1 〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーン組成物。

〔 1 3 〕

上記式 (1) において、 b が 1 ~ 5 であることを特徴とする〔 1 2 〕記載の付加硬化型シリコーン組成物。

〔 1 4 〕

〔 7 〕~〔 1 3 〕のいずれかに記載の付加硬化型シリコーン組成物を硬化して得られる硬化物を備える半導体装置。 30

【発明の効果】

【 0 0 1 8 〕

本発明の末端ヒドロシリル基を同一分子内に複数個含有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは、効率よく合成でき、付加硬化型シリコーン樹脂組成物において、架橋剤としての機能を有し、変性シリコーンの原料などにもなり得、工業的な分野で好適に使用される。

また、本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、末端 SiH 基を同一分子内に多数有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを架橋剤として用いることで、素早い硬化速度を実現できるため、付加硬化型シリコーン組成物を用いる分野、例えば半導体封止分野などで生産性を向上させることができる。また、上記ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは、 $\text{SiO}_{2/2}$ 単位を分子内に含むために、硬化物に韌性を持たせることができ、信頼性に優れた硬化物を提供することができる。従って、本発明の付加硬化型シリコーン組成物の硬化物で半導体素子を封止することにより、信頼性に優れた半導体装置を短時間で生産することができる。 40

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 9 〕

【図 1】実施例 1 で得られたヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンの ^1H -NMR スペクトルである。 50

【図2】実施例1で得られたヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンのGPCチャートである。

【図3】実施例2で得られたヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンの¹H-NMRスペクトルである。

【図4】実施例2で得られたヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンのGPCチャートである。

【発明を実施するための形態】

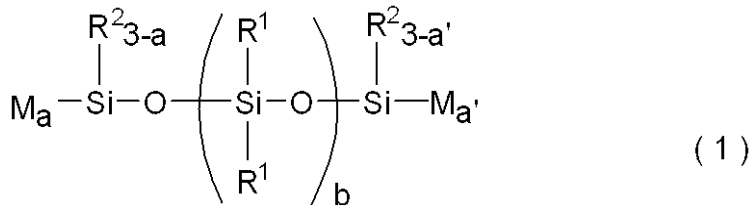
【0020】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは、下記一般式(1)で示され、一分子中に少なくとも4個の末端ヒドロシリル基を有するものである。

10

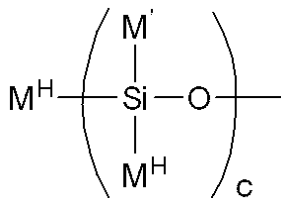
【化13】



上記式(1)中、R¹は互いに独立に、炭素数1~6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基であり、R²は互いに独立に、水素原子、炭素数1~6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基であり、Mは互いに独立に、下記式で示される基である。a及びa'はそれぞれ0~3の整数であり、但し、a、a'は同時に0にはならない。bは1~50の整数である。

20

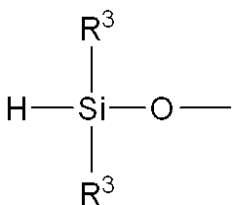
【化14】



30

(式中、M^Hは互いに独立に、下記式

【化15】



(式中、R³は互いに独立に、炭素数1~6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基である。)

40

で示される基であり、M'は独立に、R²又はM^Hで表される基であり、cは0~4の整数である。]

【0021】

上記式(1)中、R¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6の鎖状脂肪族一価炭化水素基、シクロヘキシル基等の炭素数3~6の環状脂肪族一価炭化水素基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等の炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基が挙げられ、メチル基、フェニル基が好ましい。

【0022】

R²の例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1~6の鎖状脂肪族一価炭化水素基、シクロヘキシル基等の炭素数3~6の

50

環状脂肪族一価炭化水素基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基が挙げられ、水素原子、メチル基、フェニル基が好ましい。

【0023】

M' の例としては、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 の鎖状脂肪族一価炭化水素基、シクロヘキシル基等の炭素数 3 ~ 6 の環状脂肪族一価炭化水素基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基、ジメチルシロキシ基、ジエチルシロキシ基等のジオルガノシロキシ基が挙げられ、水素原子、メチル基、フェニル基が好ましい。

【0024】

R³ の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1 ~ 6 の鎖状脂肪族一価炭化水素基、シクロヘキシル基等の炭素数 3 ~ 6 の環状脂肪族一価炭化水素基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等の炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基が挙げられ、メチル基、フェニル基が好ましい。

10

【0025】

a 及び a' はそれぞれ 0 ~ 3 の整数であり、好ましくは 2 又は 3 であり、但し、a、a' は同時に 0 にはならない。また、b は 1 ~ 50 の整数であり、好ましくは 1 ~ 25 の整数であり、より好ましくは 1 ~ 10 の整数であり、更に好ましくは 1 ~ 5 の整数である。b がこの範囲内であれば十分な架橋密度を実現することができ、良好な硬化物を得ることができる。c は 0 ~ 4 の整数であり、好ましくは 0 ~ 3 の整数である。なお、式(1)のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは、一分子中に少なくとも 4 個、好ましくは 4 ~ 18 個の末端ヒドロシリル基を有する。

20

【0026】

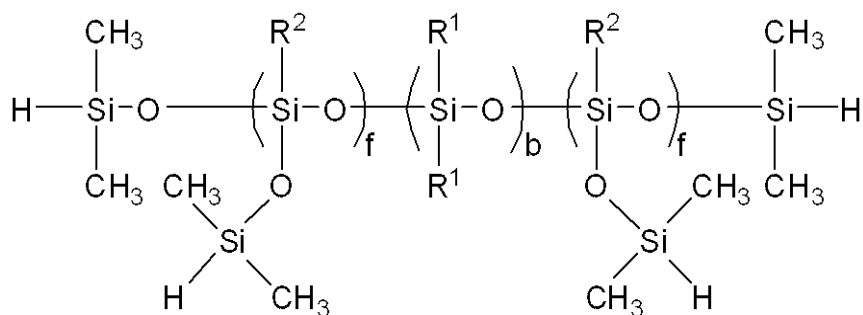
本発明のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを架橋剤として用い、シリコーン樹脂硬化物を得る場合に、一分子中に含まれる R¹ の合計数の内、5 ~ 100 モル%、好ましくは 40 ~ 100 モル%、更に好ましくは 60 ~ 100 モル%、特に好ましくは全てが炭素数 6 ~ 12 の芳香族一価炭化水素基であると、良好な機械特性が得られるため好ましい。

【0027】

上記式(1)で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンとしては、例えば、下記に示すものが例示できる。

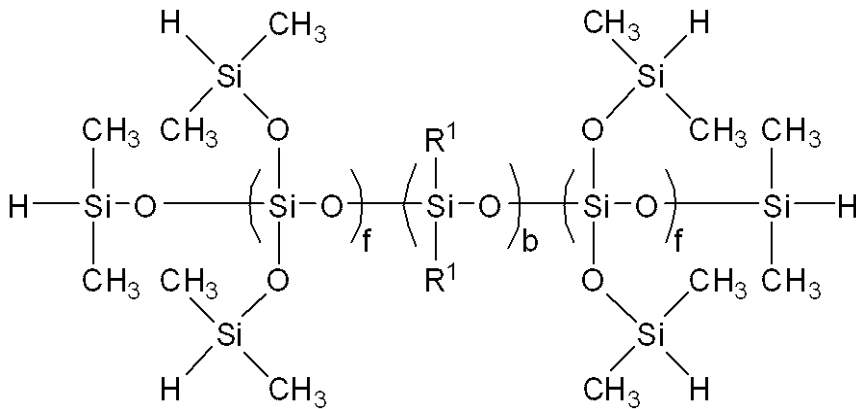
30

【化16】



40

【化17】



10

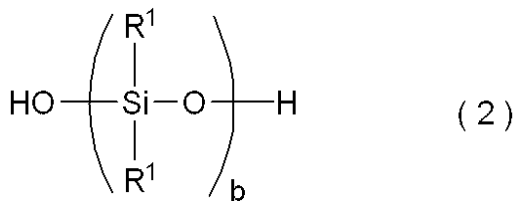
(式中、 R^1 、 R^2 、 b は上記と同じであり、 f は独立に1~5の整数である。)

【0028】

本発明のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンの製造方法について説明する。

上記式(1)で示される一分子中に少なくとも4個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは、下記一般式(2)

【化18】

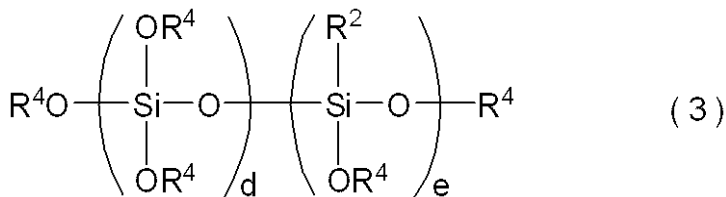


20

(式中、 R^1 、 b は上記と同じである。)

で示される有機ケイ素化合物と、下記一般式(3)

【化19】

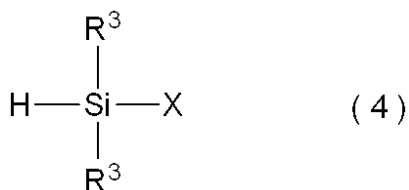


30

(式中、 R^2 は上記と同じであり、 R^4 は互いに独立に、水素原子、炭素数1~6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基であり、 d 及び e はそれぞれ0~4の整数であり、ただし、 $1 \leq d + e \leq 4$ である。)

で示される有機ケイ素化合物とを塩基性触媒存在下で縮合反応させた後、下記一般式(4)及び/又は(5)

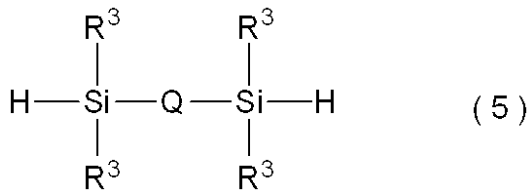
【化20】



40

(式中、 R^3 は上記と同じであり、 X は加水分解性基又は水酸基である。)

【化 2 1】



(式中、 R^3 は上記と同じであり、 Q は酸素原子又は $-\text{NH}-$ である。)

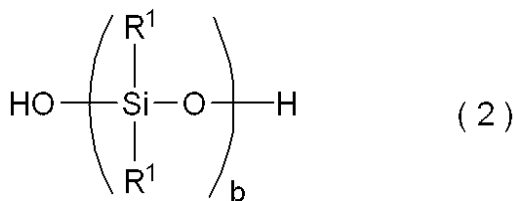
で示される有機ケイ素化合物によって末端封鎖する工程により簡便に合成できる。

【0029】

10

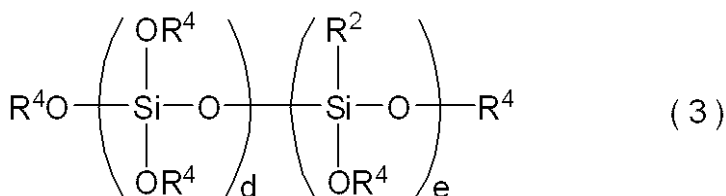
本発明のヒドロシル基含有オルガノポリシロキサンの製造方法は、まず、下記一般式(2)で示される有機ケイ素化合物と、下記一般式(3)で示される有機ケイ素化合物とを特定の塩基性触媒存在下で縮合反応させる。

【化 2 2】



20

【化 2 3】



【0030】

上記式(2)において、 R^1 、 b は上記と同じである。

上記式(2)で示される有機ケイ素化合物の例としては、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン-1, 3-ジオール、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン-1, 5-ジオールなどの、 R^1 -ジヒドロキシジメチルポリシロキサン、メチルフェニルシランジオール、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-トリフェニルトリシロキサン-1, 5-ジオールなどの、 R^1 -ジヒドロキシメチルフェニルポリシロキサン、ジフェニルシランジオール、1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシロキサン-1, 3-ジオールなどの、 R^1 -ジヒドロキシジフェニルポリシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジフェニルジシロキサン-1, 3-ジオール、3, 3-ジメチル-1, 1, 5, 5-テトラフェニルトリシロキサン-1, 5-ジオールなどの、 R^1 -ジヒドロキシジメチル-ジフェニルポリシロキサンが挙げられる。中でも、ジフェニルシランジオールが好ましい。

40

【0031】

上記式(3)において、 R^2 は上記と同じである。

R^4 は互いに独立に、水素原子、炭素数1~6の脂肪族一価炭化水素基又は炭素数6~12の芳香族一価炭化水素基であり、上述した R^2 と同様のものが例示でき、メチル基、エチル基、水素原子が好ましい。

d 及び e はそれぞれ0~4の整数であり、 $1 \leq d + e \leq 4$ である。 d と e の好ましい値としては、 $d = 1$ 、かつ $e = 0$ 、又は $d = 0$ 、かつ $e = 1$ である。

【0032】

上記式(3)で示される有機ケイ素化合物の例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメト

50

キシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、及びそれらのオリゴマーである。中でも、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、テトラメトキシシランが好ましく、それらの1～4量体も好ましい。

【0033】

式(2)の化合物と式(3)の化合物との縮合反応において、各成分の配合比率は、式(2)の化合物を1molとした場合、式(3)の化合物を2mol以上の過剰量加えることが好ましく、3mol以上加えることが更に好ましい。過剰量の式(3)の化合物を加えることで、目的物の高分子量化を防止することができる。なお、上限は通常、10mol以下である。反応に供されなかった過剰の式(3)の化合物は、常圧留去や減圧留去、抽出、カラムクロマトグラフィーなどの公知の精製方法によって目的物から分離・除去することができるが、常圧留去や減圧留去による精製が収率と純度の観点から望ましく、この点から式(3)の化合物は少なくとも減圧留去によって分離・除去できる程度の低分子量であることが好ましい。

10

【0034】

上記縮合反応に使用される触媒は、アミン又はアンモニウム触媒、及び金属元素化合物触媒より選ばれる少なくとも1種の塩基性触媒であるのがよい。アミン又はアンモニウム触媒としては、アンモニア、トリエチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、*n*-ブチルアミン、ベンジルアミンなどが好ましく、特に*n*-ブチルアミンやベンジルアミンが好ましい。

20

【0035】

金属元素化合物触媒としては、周期表第2族元素の水酸化物、周期表第2族元素の水酸化物の水和物、周期表第2族元素の酸化物、及び周期表第3～第15族に属する金属元素の水酸化物又は酸化物が好適である。

金属元素化合物触媒として、具体的には、水酸化ラジウム、水酸化バリウム、水酸化ストロンチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ベリリウム、酸化バリウム、酸化ストロンチウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化ベリリウム、水酸化ランタン(III)、水酸化セリウム(IV)、水酸化ジルコニウム(IV)、水酸化鉄(II)、水酸化鉄(III)、水酸化コバルト(II)、水酸化ニッケル(II)、水酸化銅(II)、水酸化金(III)、水酸化亜鉛(II)、水酸化カドミウム(II)、水酸化アルミニウム(III)、水酸化インジウム(III)、水酸化タリウム(I)、水酸化鉛(II)、水酸化ビスマス(III)、酸化マンガン(IV)、酸化鉄(II)、及び酸化銅(II)が挙げられる。中でも、入手性などの観点から、周期表第2族元素の水酸化物、及び周期表第3～第15族に属する金属元素の水酸化物が好ましい。特に、水酸化バリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化ランタン(III)、水酸化アルミニウム(III)、水酸化鉄(II)、水酸化鉄(III)、及び水酸化銅(II)が好ましい。また、水酸化バリウム八水和物、水酸化バリウム一水和物、及び水酸化ストロンチウム八水和物等の上記周期表第2族元素の水酸化物の水和物も好ましい。

30

【0036】

金属元素化合物触媒は、反応性を向上させる目的で、予めシランカップリング剤で表面処理されていてもよい。該シランカップリング剤は従来公知のものを使用することができる。特に、触媒の分散性の観点から、縮合反応に付する有機ケイ素化合物、特にアルコキシ基を含有する有機ケイ素化合物に類似した構造を有するものが望ましい。該シランカップリング剤としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、スチリルトリメトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシ

40

50

ラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、1,1,3,3,5,5-ヘキサメトキシ-1,3,5-トリメチルトリシロキサン、1,1,5,5-テトラメトキシ-1,3,5-トリメチルトリシロキサン-3-オール、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジステチルジメトキシシラン、ジペンタフルオロフェニルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザンなどが挙げられる。中でも、トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、及び3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0037】

上記シランカップリング剤による金属元素化合物触媒の表面処理は、従来公知の方法に従えばよい。例えば、湿式法や乾式法などを用いることができる。金属元素化合物触媒とシランカップリング剤との混合割合は特に限定されるものではないが、触媒活性を損なわないためには、金属元素化合物触媒100質量部に対してシランカップリング剤0.001~10質量部、好ましくは0.01~5質量部であることが好ましい。

10

【0038】

上記触媒の量は、縮合反応が十分進行する量であればよく、特に限定されない。例えば、アミン及びアンモニウム触媒から選ばれる塩基性触媒の場合には、有機ケイ素化合物と塩基性触媒の合計質量に対して0.01~10質量%となる量が好ましく、0.5~5質量%となる量がより好ましい。また、上記金属元素化合物を触媒として用いる場合には、有機ケイ素化合物と金属元素化合物触媒の合計質量に対して0.01~20質量%となる量、好ましくは0.1~10質量%となる量、より好ましくは0.2~9質量%となる量、更に好ましくは0.5~5質量%となる量がよい。触媒の量が上記範囲内であれば、縮合反応において十分な触媒効果を得ることができるため好ましい。

20

【0039】

本発明における縮合反応は、少なくとも1種の溶剤の存在下で行うことができる。溶剤は、縮合反応の速度及び反応率を調整するため、あるいは生成する縮合物の希釈剤として用いられる。該溶剤は、非極性溶剤及び極性溶剤から選ばれる1種以上であればよい。非極性溶剤としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、イソオクタンなどの炭化水素類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。極性溶剤としては、例えば、水；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類；アルコールエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；ジエチルエーテル、ジブチルエーテルなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトニトリルなどのシアン化炭化水素類；アミン類；アセトアミドなどのアミド類；塩化メチレン、クロロホルム、ヘキサフルオロメタキシレンなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシドなどの含硫黄化合物類が挙げられる。

30

【0040】

溶剤の使用量は特に限定されるものではなく、適宜調整すればよい。通常、縮合反応に付する有機ケイ素化合物の濃度が5~97質量%、好ましくは20~80質量%となる量であるのがよい。なお、本発明の製造方法における縮合反応は、無溶剤系で行うこともできる。

40

【0041】

本発明における縮合反応は、縮合反応の進行を妨げるものでなければ、その他の成分を使用してもよい。例えば、固体触媒の分散性を高める目的で中性界面活性剤を添加することができる。また、上記式(2)あるいは(3)の化合物が反応性基を有する場合には、反応抑制剤を添加してもよい。これらの成分は1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。また、添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で適宜調整すればよい。

【0042】

本発明における縮合反応は、冷却・加熱条件下で行ってもよい。反応温度の好ましい範囲は-30~150であり、より好ましくは-10~100であり、更に好ましくは0~80である。また、反応時間は、通常2~48時間、好ましくは6~24時間であ

50

る。

【 0 0 4 3 】

本発明の製造方法は、更に縮合反応終了後に触媒を除去する工程を含むのが好ましい。触媒を残したまま次工程で用いる式(4)又は式(5)の化合物を加えると、脱水素反応を起こす危険がある。触媒の除去方法は、例えば、中和、濾過、減圧留去、溶剤抽出などである。水洗による触媒の除去は反応生成物が加水分解を起こし、所望の化合物を得ることができない危険性があるため好ましくない。本発明の製造方法では、金属元素化合物触媒を用いる場合には濾過により、塩基性触媒を用いる場合には中和により、反応生成物から触媒を容易に除去することができる。濾過には、得られた反応生成物の粘度を調節する目的で、上述した溶剤を使用してもよい。

10

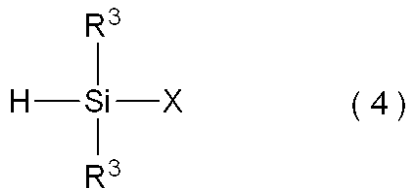
【 0 0 4 4 】

本発明の製造方法は、更に反応生成物から反応に供されなかった式(3)の化合物、副生成物や溶剤、不純物を分離・除去する目的で、減圧ストリップ、活性炭処理、クロマトグラフィーなど公知の方法により精製を行う工程を含んでいてもよい。

【 0 0 4 5 】

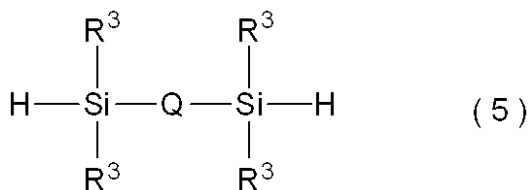
次に、式(2)の化合物と式(3)の化合物とを縮合反応させることで得られた中間体を、下記一般式(4)及び/又は(5)で示される有機ケイ素化合物で末端封鎖する。

【化24】



20

【化25】



30

【 0 0 4 6 】

上記式(4)において、 R^3 は上記と同じであり、 X は加水分解性基又は水酸基である。

X の加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1~10のアルコキシ基、メトキシメトキシ基、メトキシエトキシ基等の炭素数2~10のアルコシアルコキシ基、アセトキシ基等の炭素数1~10のアシロキシ基、イソプロペノキシ基等の炭素数2~10のアルケニルオキシ基、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子などが挙げられ、 X としては水酸基、塩素原子、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

上記式(4)で示される有機ケイ素化合物の例としては、ジメチルクロロシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルシラノール、メチルフェニルクロロシラン、メチルフェニルメトキシシラン、メチルフェニルエトキシシラン、メチルフェニルシラノール、ジフェニルクロロシラン、ジフェニルメトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン、ジフェニルシラノールなどが挙げられ、中でも入手の容易さからジメチルクロロシランが好ましい。

【 0 0 4 8 】

上記式(5)において、 R^3 は上記と同じであり、 Q は酸素原子又は $-\text{NH}-$ である。

上記式(5)で示される有機ケイ素化合物の例としては、1,1,3,3-テトラメチ

50

ルジシロキサン、1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシロキサン、1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサンなどのジシロキサン類；1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシラザン、1,1,3,3-テトラフェニルジシラザンなどのシラザン類が挙げられる。中でも、入手の容易さから1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。

【0049】

上記式(2)の化合物と式(3)の化合物とを縮合反応させることで得られた中間体の末端封鎖反応において、式(4)及び/又は(5)の化合物の使用量は、中間体に含有されるアルコキシ基及び/又は水酸基のmol量に対して式(4)及び/又は(5)の化合物の末端封鎖基が少なくとも等mol以上となる量を加えることが好ましい。具体的には、式(4)の化合物の場合は1~4倍となるmol量が好ましく、1.1~2倍となるmol量が更に好ましく、式(5)の化合物の場合は0.5~2倍となるmol量が好ましく、0.55~1倍となるmol量が更に好ましい。

10

【0050】

上記末端封鎖反応を効率良く進行させる目的で、酸触媒存在下に水を添加するのがよい。水の量は、式(2)の化合物と式(3)の化合物とを縮合して得られた中間体に含まれるアルコキシ基及び/又は水酸基のmol量と等量又は過剰量添加するのがよく、好ましくは1~10倍量、より好ましくは1~5倍量、更に好ましくは1~2倍量である。

また、酸触媒としては、硫酸、塩酸、酢酸が好ましく、特に硫酸、塩酸が好ましい。上記触媒の量は、末端封鎖反応が十分進行する量であればよく、特に限定されないが、水と酸触媒の合計質量に対して0.01~20質量%となる量が好ましく、0.5~10質量%となる量がより好ましい。触媒の量が上記範囲内であれば、末端封鎖反応において十分な触媒効果を得ることができるため好ましい。

20

【0051】

本発明の末端封鎖反応における溶剤やその他の添加剤は上記縮合反応と同様に用いることができる。

【0052】

本発明における末端封鎖反応は、冷却・加熱条件下で行ってもよい。反応温度の好ましい範囲は-30~150であり、より好ましくは-10~100であり、更に好ましくは0~60である。また、反応時間は、通常4~48時間、好ましくは6~24時間である。

30

【0053】

本発明の製造方法は、更に末端封鎖反応終了後に、反応生成物から副生成物や溶剤、不純物を分離・除去する目的で、水洗、減圧ストリップ、活性炭処理、クロマトグラフィーなど公知の方法により精製を行う工程を含んでいてもよい。

【0054】

本発明の製造方法によれば、所望とするヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを効率的に製造することができる。

【0055】

次に、上記式(1)のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを用いた付加硬化型シリコーン組成物について説明する。

40

このシリコーン組成物は、

- (A) アルケニル基含有直鎖状オルガノポリシロキサン、
- (B) 上記式(1)のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン、
- (C) ヒドロシリル化触媒

を含む。以下、これらの成分について詳述する。

【0056】

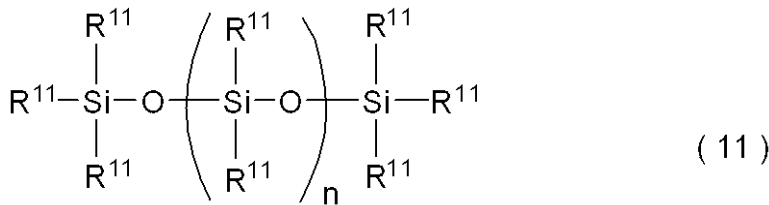
(A) 直鎖状オルガノポリシロキサン

本発明の付加硬化型シリコーン組成物に用いられる(A)成分は、下記式(11)で示される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

50

サンである。

【化 2 6】



(式中、 R^{11} は互いに独立に、炭素数1～12の飽和一価炭化水素基、炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基、又は炭素数2～10のアルケニル基であり、但し R^{11} の少なくとも2個はアルケニル基であり、 n は0～1, 000の整数であり、好ましくは2～500の整数であり、更に好ましくは5～300の整数である。)

【0057】

上記式(11)において、 R^{11} の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等の炭素数1～6の鎖状飽和(脂肪族)一価炭化水素基、シクロヘキシル基等の炭素数3～6の環状飽和(脂肪族)一価炭化水素基、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基等の炭素数6～12の芳香族一価炭化水素基、及びビニル基、アリル基、プロペニル基、ヘキセニル基、スチリル基等の炭素数2～10のアルケニル基が挙げられる。飽和一価炭化水素基としてはメチル基、シクロヘキシル基が好ましく、特にメチル基が好ましく、芳香族一価炭化水素基としてはフェニル基が好ましく、アルケニル基としてはビニル基、アリル基が好ましく、特にビニル基が好ましい。 R^{11} で示される基のうち少なくとも2個はアルケニル基であり、アルケニル基ではない R^{11} はメチル基もしくはフェニル基であることが好ましい。

【0058】

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するものであり、該アルケニル基量が1.5～0.0001モル/100g、特に0.15～0.0005モル/100gであることが好ましい。

なお、アルケニル基は、分子鎖末端にあっても側鎖(分子鎖途中)にあっても、その両方にあってもよいが、分子鎖末端に少なくとも2個有するものであることが好ましい。

【0059】

該オルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造されたものであってよく、また市販品を用いてもよい。

【0060】

このようなオルガノポリシロキサンは、ビニル基やアリル基などのアルケニル基を有する有機ケイ素化合物(例えば、シラン、シロキサン又はシラザン)と、他のシラン又はシロキサンなどとを共縮合させることにより得ることができる。共縮合は従来公知の方法に従えばよい。

好適なアルケニル基含有シランの例としては、ジメチルビニルクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、トリビニルクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン及びこれらのアルコキシ体やシラノール体であり、好適なアルケニル基含有シロキサンの例としては、上記アルケニル基含有シラン単位を含んでいるダイマー、オリゴマー、ポリマーであり、好適なアルケニル基含有シラザンの例としては、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジビニルジメチルジフェニルジシラザンである。

上記アルケニル基含有有機ケイ素化合物と共縮合される、他のシラン及びシロキサンとしては特に限定されるものでないが、ハロゲン原子や酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含む一価炭化水素基を有するシランを好適に用いることができる。例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリエチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン及びこれらのアルコキシ体やシラノール体、トリフルオロプロピルメ

10

20

30

40

50

チルジメトキシシラン、 γ -シアノエチルメチルジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。また、シロキサン類としては、これらのオリゴマーやポリマーも好適に用いることができる。

【0061】

上記(A)成分のオルガノポリシロキサンは、好ましくはR¹¹で示される基の少なくとも1個が芳香族一価炭化水素基であるのがよい。特に、(A)成分は、ケイ素原子に結合する芳香族一価炭化水素基を、ケイ素原子に結合する全置換基の合計個数のうち3%以上で有することが好ましく、更に好ましくは5%以上である。該個数の上限は80%以下であることが更に好ましい。芳香族一価炭化水素基を好ましくは上記範囲内となる量で有することにより、(A)成分が高屈折率及び低ガス透過性を有し、且つ、(B)成分と良好に相溶することができる。これにより本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、透明性に優れた硬化物を与えることができ、半導体素子の封止のために好適に用いることができる。

10

【0062】

(B)一分子中に少なくとも4個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン

本発明の付加硬化型シリコーン組成物に用いられる(B)成分は、下記式(2)で示される一分子中に少なくとも4個の末端ヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンであり、該成分は架橋剤として作用するものである。

20

ここで、(B)成分は、上述した式(1)で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンであるので、その説明は省略する。

【0063】

(B)成分の添加量は、(A)成分中のアルケニル基の合計個数に対して、(B)成分中のヒドロシリル基の個数が0.4~4となる量、好ましくは0.6~3となる量、更に好ましくは0.8~2となる量である。上記下限値未満ではSiH基が不足して硬化不良となり、上記上限値を超えると残存SiH基による脱水素などの副反応が生じやすくなる。

なお、本発明の付加硬化型シリコーン組成物が後述する(D)成分を含む場合は、(A)成分及び(D)成分のアルケニル基の合計個数に対する(B)成分中のヒドロシリル基の個数が上記範囲となる量であればよい。

30

また、本発明の付加硬化型シリコーン組成物が後述する(E)成分を含む場合は、(A)成分、又は(A)成分及び(D)成分中のアルケニル基の合計個数に対して、(B)成分及び(E)成分中のヒドロシリル基の合計個数が上記範囲となる量であればよい。

またこの場合、(B)成分及び(E)成分中の合計質量に対する(B)成分の割合は、1~90質量%であるのが好ましく、より好ましくは2~50質量%であり、更に好ましくは3~20質量%である。

【0064】

(C)ヒドロシリル化触媒

本発明の付加硬化型シリコーン組成物に用いられる(C)成分は、ヒドロシリル化触媒である。該触媒は、従来公知のものであればよく、特に限定されない。中でも、白金族金属単体及び白金族金属化合物から選ばれる触媒が好ましい。例えば、白金(白金黒を含む)、塩化白金、塩化白金酸、白金-ジビニルシロキサン錯体等の白金-オレフィン錯体、及び白金-カルボニル錯体等の白金触媒、パラジウム触媒、及びロジウム触媒等が挙げられる。これらの触媒は、単独で使用しても2種以上を組み合わせ使用してもよい。中でも特に好ましくは、塩化白金酸、及び白金-ジビニルシロキサン錯体等の白金-オレフィン錯体である。

40

【0065】

(C)成分の配合量は特に制限されるものでなく、触媒量であればよい。触媒量とは、

50

上記付加反応を進行できる量であり、希望する硬化速度に応じて適宜調整すればよい。例えば、白金族金属化合物を使用する場合、反応速度の観点から、白金族金属原子に換算した質量基準で、上記(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0$ 質量部となる量が好ましく、更には $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ 質量部となる量がより好ましい。なお、後述する(D)成分及び/又は(E)成分を含む場合は、全成分((A)、(B)、(D)及び(E)成分)の合計100質量部に対して上記質量部となる量であるのがよい。

【0066】

(D)一分子中に少なくとも2個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

本発明の付加硬化型シリコン組成物には、(D)下記式(12)で示される一分子中に少なくとも2個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を配合することができる。

$(R^{11})_3SiO_{1/2})_o (R^{11})_2SiO_{2/2})_p (R^{11})SiO_{3/2})_q (SiO_{4/2})_r$ (12)
(式中、 R^{11} は上記と同じであり、但し R^{11} の少なくとも2個はアルケニル基であり、 o は0~100の整数であり、 p は0~300の整数であり、 q は0~200の整数であり、 r は0~200の整数であり、 $1 \leq q+r \leq 400$ 、 $2 \leq o+p+q+r \leq 800$ であり、但し、 o 、 p 、 q 及び r は、上記オルガノポリシロキサンが一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有する値である。)

【0067】

上記式(12)において、 R^{11} は上記と同じであり、中でもメチル基、ビニル基、アリル基が好ましく、特にビニル基が好ましい。 R^{11} で示される基のうち少なくとも2個はアルケニル基であり、アルケニル基ではない R^{11} はメチル基もしくはフェニル基であることが好ましい。

【0068】

o は0~100の整数であり、好ましくは1~75の整数であり、更に好ましくは2~50の整数である。 p は0~300の整数であり、好ましくは0~200の整数であり、更に好ましくは1~100の整数である。 q は0~200の整数であり、好ましくは1~100の整数であり、更に好ましくは1~50の整数である。 r は0~200の整数であり、好ましくは1~100の整数であり、更に好ましくは1~50の整数である。 $1 \leq q+r \leq 400$ であり、好ましくは $1 \leq q+r \leq 200$ であり、より好ましくは $1 \leq q+r \leq 100$ であり、 $2 \leq o+p+q+r \leq 800$ の範囲であることが好ましく、 $2 \leq o+p+q+r \leq 400$ の範囲であることがより好ましく、 $2 \leq o+p+q+r \leq 200$ の範囲であることが更に好ましい。

【0069】

(D)成分のオルガノポリシロキサンは、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するものであり、該アルケニル基量が0.5~0.001モル/100g、特に0.25~0.01モル/100gであることが好ましい。

なお、アルケニル基は、 $(R^{11})_3SiO_{1/2}$ 単位にあっても、 $(R^{11})_2SiO_{2/2}$ 単位にあっても、 $(R^{11})SiO_{3/2}$ 単位にあっても、これら複数にあってもよいが、 $(R^{11})_3SiO_{1/2}$ 単位に有することが好ましい。

【0070】

該オルガノポリシロキサンは、公知の方法によって製造されたものであってよく、また市販品を用いてもよい。

【0071】

このようなオルガノポリシロキサンは、ビニル基やアリル基などのアルケニル基を有する有機ケイ素化合物(例えば、シラン、シロキサン、シラザン)と、他のシラン又はシロキサンとを共縮合させることにより得ることができる。共縮合は従来公知の方法に従えばよい。

アルケニル基含有シランとしては、好ましくは、ジメチルビニルクロロシラン、メチル

10

20

30

40

50

ビニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリビニルクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン及びこれらのアルコキシ体やシラノール体が挙げられる。アルケニル基含有シロキサンとしては、好ましくは、上記アルケニル基含有シラン単位を含んでいるダイマー、オリゴマー、ポリマーが挙げられる。アルケニル基含有シラザンとしては、ジビニルテトラメチルジシラザン、ジビニルジメチルジフェニルジシラザンが挙げられる。

上記アルケニル基含有有機ケイ素化合物と共縮合される、他のシラン及びシロキサンとしては特に限定されるものでないが、ハロゲン原子や酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含む一価炭化水素基を有するシランを好適に用いることができる。例えば、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシラン、フェニルジメチルクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、テトラクロロシラン、トリエチルクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、エチルトリクロロシラン、シクロヘキシルメチルジクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン及びこれらのアルコキシ体やシラノール体、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 γ -シアノエチルトリメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシランなどが使用できる。また、シロキサンとして、これらのオリゴマーやポリマーも好適に用いることができる。

【0072】

上記(D)成分のオルガノポリシロキサンは、好ましくは R^{11} で示される基の少なくとも1個が芳香族一価炭化水素基であるのがよい。特に、(D)成分は、ケイ素原子に結合する芳香族一価炭化水素基を、ケイ素原子に結合する全置換基の合計個数のうち3%以上で有することが好ましく、更に好ましくは5%以上である。該個数の上限は80%以下であることが更に好ましい。芳香族一価炭化水素基を好ましくは上記範囲内となる量で有することにより、(D)成分が高屈折率及び低ガス透過性を有し、且つ、(B)成分と良好に相溶することができる。これにより本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、透明性に優れた硬化物を与えることができ、半導体素子の封止のために好適に用いることができる。

【0073】

上記(D)成分を配合する場合の配合量は、(A)成分100質量部に対して5~900質量部であることが好ましく、10~400質量部がより好ましく、20~200質量部が更に好ましい。(D)成分が少なすぎると硬い硬化物を得にくい場合があり、多すぎると粘度が高く、作業性に劣る場合がある。

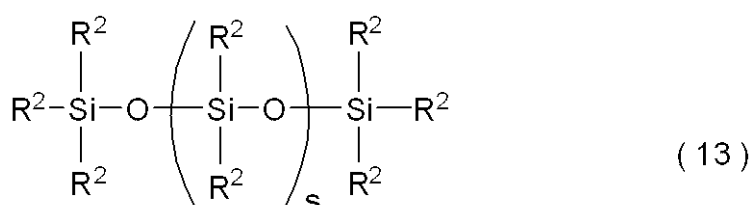
更に(A)成分及び(D)成分のアルケニル基の合計個数に対する(B)成分中のヒドロシリル基の個数が0.4~4となる量が好ましく、より好ましくは0.6~3となる量、更に好ましくは0.8~2となる量である。

【0074】

(E)直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン

本発明の付加硬化型シリコーン組成物には、任意成分として、上記(B)成分以外に、下記式(13)で示される直鎖状のオルガノハイドロジェン(ポリ)シロキサンを含んでもよい。

【化27】



【0075】

上記式(13)において、 R^2 は上記と同じであり、中でも水素原子、メチル基、フェニル基が好ましい。但し少なくとも2個は水素原子である。

sは0~100の整数であり、好ましくは1~75の整数であり、更に好ましくは1~50の整数である。

【0076】

(E)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子(SiH基)を有するものであり、該SiH基量が1.7~0.01モル/100g、特に1.6~0.05モル/100gであることが好ましい。

なお、SiH基は、分子鎖末端にあっても側鎖(分子鎖途中)にあっても、その両方にあってもよい。

【0077】

該オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、従来公知の方法で製造されたものであってよく、市販品であってもよい。

【0078】

(E)成分を配合する場合の配合量は、(A)成分、又は(A)成分及び(D)成分中のアルケニル基の合計個数に対して、(B)成分及び(E)成分中のヒドロシル基の合計個数が0.4~4となる量が好ましく、0.6~3となる量がより好ましく、0.8~2となる量が更に好ましい。

更に(B)成分及び(E)成分中の合計質量に対する(E)成分の割合は10~99質量%であるのが好ましく、より好ましくは50~98質量%であり、更に好ましくは80~97質量%である。この範囲内であれば、(B)成分による硬化速度向上の効果を十分に得ることができ、且つ耐クラック性に優れた硬化物を得ることができる。

【0079】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、上述した(A)~(E)成分以外に、必要に応じて、蛍光体、無機充填材、接着助剤、硬化抑制剤等を含んでもよい。以下、各成分について説明する。

【0080】

[蛍光体]

蛍光体は、特に制限されるものでなく、従来公知の蛍光体を使用すればよい。例えば、半導体素子、特に窒化物系半導体を発光層とする半導体発光ダイオードからの光を吸収し、異なる波長の光に波長変換するものであることが好ましい。このような蛍光体としては、例えば、Eu、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される窒化物系蛍光体・酸窒化物系蛍光体、Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に賦活されるアルカリ土類金属ハロゲンアパタイト蛍光体、アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体、アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体、アルカリ土類金属ケイ酸塩蛍光体、アルカリ土類金属硫化物蛍光体、アルカリ土類金属チオガレート蛍光体、アルカリ土類金属窒化ケイ素蛍光体、ゲルマン酸塩蛍光体、又は、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される希土類アルミン酸塩蛍光体、希土類ケイ酸塩蛍光体又はEu等のランタノイド系元素で主に賦活される有機及び有機錯体蛍光体、Ca-Al-Si-O-N系オキシ窒化物ガラス蛍光体等から選ばれる1種以上であることが好ましい。

【0081】

Eu、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される窒化物系蛍光体としては、 $M_2Si_5N_8$:Eu(Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種である)が挙げられる。また、 MSi_7N_{10} :Eu、 $M_{1.8}Si_5O_{0.2}N_8$:Eu、及び $M_{0.9}Si_7O_{0.1}N_{10}$:Eu(Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種である)などが挙げられる。

Eu、Ce等のランタノイド系元素で主に賦活される酸窒化物系蛍光体としては、 $MSi_2O_2N_2$:Eu(Mは、Sr、Ca、Ba、Mg、Znから選ばれる少なくとも1種である)が挙げられる。

Eu等のランタノイド系、Mn等の遷移金属系の元素により主に賦活されるアルカリ土

10

20

30

40

50

類金属ハロゲンアパタイト蛍光体としては、 $M_5(PO_4)_3X : R$ (M は、 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Mg 、 Zn から選ばれる少なくとも1種である。 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I から選ばれる少なくとも1種である。 R は、 Eu 、 Mn 、 Eu 及び Mn のいずれか1以上である)が挙げられる。

【0082】

アルカリ土類金属ホウ酸ハロゲン蛍光体としては、 $M_2B_5O_9X : R$ (M は、 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Mg 、 Zn から選ばれる少なくとも1種である。 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I から選ばれる少なくとも1種である。 R は、 Eu 、 Mn 、 Eu 及び Mn のいずれか1以上である)が挙げられる。

アルカリ土類金属アルミン酸塩蛍光体としては、 $SrAl_2O_4 : R$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25} : R$ 、 $CaAl_2O_4 : R$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{27} : R$ 、 $BaMg_2Al_{16}O_{12} : R$ 、及び $BaMgAl_{10}O_{17} : R$ (R は、 Eu 、 Mn 、 Eu 及び Mn のいずれか1以上である)が挙げられる。

アルカリ土類金属硫化物蛍光体としては、 $La_2O_2S : Eu$ 、 $Y_2O_2S : Eu$ 、及び $Gd_2O_2S : Eu$ などが挙げられる。

Ce 等のランタノイド系元素で主に賦活される希土類アルミン酸塩蛍光体としては、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Y_3(Al_{0.8}Ga_{0.2})_5O_{12} : Ce$ 、及び $(Y, Gd)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ の組成式で表される YAG 系蛍光体が挙げられる。また、 Y の一部もしくは全部を Tb 、 Lu 等で置換した $Tb_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Lu_3Al_5O_{12} : Ce$ などもある。

【0083】

その他の蛍光体には、 $ZnS : Eu$ 、 $Zn_2GeO_4 : Mn$ 、 $MGa_2S_4 : Eu$ (M は、 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Mg 、 Zn から選ばれる少なくとも1種である。 X は、 F 、 Cl 、 Br 、 I から選ばれる少なくとも1種である)などが挙げられる。

上記蛍光体は、所望に応じて Eu に代えて、又は、 Eu に加えて Tb 、 Cu 、 Ag 、 Au 、 Cr 、 Nd 、 Dy 、 Co 、 Ni 、 Ti から選択される1種以上を含有させることができる。

【0084】

$Ca-Al-Si-O-N$ 系オキシ窒化物ガラス蛍光体とは、モル%で、 $CaCO_3$ を CaO に換算して20~50モル%、 Al_2O_3 を0~30モル%、 SiO を25~60モル%、 AlN を5~50モル%、希土類酸化物又は遷移金属酸化物を0.1~20モル%とし、5成分の合計が100モル%となるオキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体である。なお、オキシ窒化物ガラスを母体材料とした蛍光体では、窒素含有量が15質量%以下であることが好ましく、希土類酸化物イオンの他に増感剤となる他の希土類元素イオンを希土類酸化物として蛍光ガラス中に0.1~10モル%の範囲の含有量で共賦活剤として含むことが好ましい。

また、上記蛍光体以外の蛍光体であって、同様の性能、効果を有する蛍光体を使用することもできる。

【0085】

また、蛍光体は、平均粒径10nm以上を有することが好ましく、より好ましくは10nm~10 μ m、更に好ましくは10nm~1 μ mを有するのがよい。上記平均粒径は、シーラスレーザ測定装置などのレーザ光回折法による粒度分布測定で測定される。

【0086】

蛍光体を配合する場合の配合量は、蛍光体以外の成分、例えば(A)~(C)成分100質量部に対して、0.1~2,000質量部が好ましく、より好ましくは0.1~100質量部である。本発明の付加硬化型シリコン組成物の硬化物を蛍光体含有波長変換フィルムとする場合は、蛍光体の含有量を10~2,000質量部とするのが好ましい。

【0087】

[無機充填材]

無機充填材としては、例えば、シリカ、ヒュームドシリカ、ヒュームド二酸化チタン、

10

20

30

40

50

アルミナ、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、酸化第二鉄、及び酸化亜鉛等を挙げることができる。これらは、1種単独で又は2種以上を併せて使用することができる。

無機充填材を配合する場合の配合量は特に制限されないが、例えば、(A)～(C)成分の合計100質量部あたり20質量部以下、好ましくは0.1～10質量部の範囲で適宜配合すればよい。

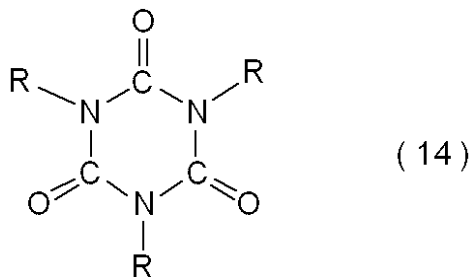
【0088】

[接着剤]

本発明の付加硬化型シリコン組成物は、接着性を付与するため、必要に応じて接着剤を含有してよい。接着剤としては、例えば、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子、アルケニル基から選ばれる置換基の1種以上と、アルコキシ基、エポキシ基又は窒素原子を含有する置換基の1種以上を有するオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。該オルガノシロキサンオリゴマーは、ケイ素原子数4～50個であることが好ましく、より好ましくは4～20個である。

また、接着剤として、下記式(14)で示されるオルガノオキシシリル変性イソシアヌレート化合物、及びその加水分解縮合物(オルガノシロキサン変性イソシアヌレート化合物)も使用することができる。

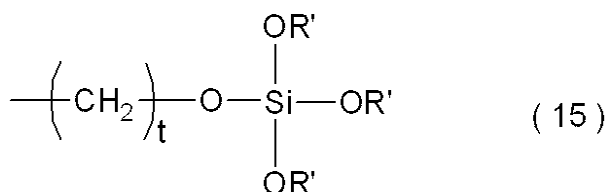
【化28】



【0089】

上記式(14)中、Rは互いに独立に、下記式(15)で示される有機基、又は酸素原子を有してよい脂肪族不飽和一価炭化水素基である。但し、Rの少なくとも1個は下記式(15)で示される基である。

【化29】



(式中、R'は水素原子又は炭素数1～6のメチル基、エチル基等の一価炭化水素基であり、tは1～6の整数、好ましくは1～4の整数である。)

【0090】

上記式(14)において、Rの酸素原子を有してよい脂肪族不飽和一価炭化水素基としては、好ましくは炭素数2～8、更に好ましくは炭素数2～6の、直鎖状又は分岐を有するアルケニル基、例えば、ビニル基、アリル基、1-ブテニル基、1-ヘキセニル基及び2-メチルプロペニル基や、(メタ)アクリル基等が挙げられる。

【0091】

なお、上記(A)、(B)、(D)、(E)成分とは、アルコキシ基、エポキシ基又は窒素原子を含有する置換基を含む点で相違するものである。

【0092】

接着剤を配合する場合の配合量は、(A)～(C)成分の合計100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、より好ましくは0.1～8質量部、特に好ましくは0.2～5質量部である。配合量が上記上限値以下であれば硬化物硬度が高いものとなり、表面

タック性も抑えられる。

また、接着助剤を配合する場合の配合量として、本接着助剤を含む全組成物中のアルケニル基の合計個数に対して、全組成物中のヒドロシリル基の合計個数が0.4~4となる量が好ましく、0.6~3となる量がより好ましく、0.8~2となる量が更に好ましい。

更に(A)、(B)、(D)及び(E)成分の合計質量に対して接着助剤成分の割合は、0.05~10質量%であるのが好ましく、より好ましくは0.1~5質量%であり、更に好ましくは0.2~3質量%である。この範囲内であれば、本発明のシリコーン組成物の効果を損なうことなく、接着力を向上することができる。

【0093】

10

[硬化抑制剤]

本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、反応性を制御して貯蔵安定性を高めるために、硬化抑制剤を含んでよい。硬化抑制剤としては、トリアリルイソシアヌレート、アルキルマレエート、アセチレンアルコール類、及びそのシラン変性物及びシロキサン変性物、ハイドロパーオキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、ベンゾトリアゾール、及びこれらの混合物からなる群から選ばれる化合物が挙げられる。

硬化抑制剤を配合する場合の配合量は、(A)~(C)成分の合計100質量部あたり、0.001~1質量部が好ましく、より好ましくは0.005~0.5質量部である。

【0094】

20

[その他の添加剤]

本発明の付加硬化型シリコーン組成物には、上記成分のほかに、その他の添加剤を配合することができる。その他の添加剤としては、例えば、老化防止剤、ラジカル禁止剤、難燃剤、界面活性剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤、有機溶剤等が挙げられる。これらの任意成分は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0095】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物の最も単純な実施形態は、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分からなる組成物である。特に、高い透明性を有する硬化物を得るために、シリカ充填材等の無機充填材を含有しないのがよい。該無機充填材の例は上述の通りである。

30

【0096】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物の調製方法は特に制限されるものでなく、従来公知の方法に従えばよく、上記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分、任意で(D)成分、(E)成分及びその他の任意成分を任意の方法により混合して調製すればよい。例えば、市販の攪拌機(THINKY CONDITIONING MIXER((株)シンキー製)等)に入れて、1~5分間程度、均一に混合することによって調製することができる。

【0097】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物を硬化する方法は特に制限されるものでなく、従来公知の方法に従えばよい。例えば、60~180、1~12時間程度で硬化することができる。特に、60~150でステップキュアによって硬化させることが好ましい。ステップキュアでは、以下の2段階を経ることがより好ましい。まず、シリコーン組成物を60~100の温度で0.5~2時間加熱し、十分に脱泡させる。次いで、シリコーン組成物を120~180の温度で1~10時間加熱硬化させる。これらの段階を経ることにより、硬化物が厚い場合であっても十分に硬化し、気泡の発生がなく、無色透明を有することができる。本発明において無色透明の硬化物とは、1mm厚に対する450nmにおける光透過率が80%以上、好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上であるものを意味する。

40

【0098】

50

本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、高い光透過性を有する硬化物を与える。従って、本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、LED素子封止用、特に青色LEDや紫外LEDの素子封止用として有用である。本発明の付加硬化型シリコーン組成物でLED素子等を封止する方法は従来公知の方法に従えばよい。例えば、ディスペンス法、及びコンプレッションモールド法などが使用できる。

【0099】

更に本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、優れた硬化速度、耐クラック性、耐熱性、耐光性、及び透明性等を有する硬化物を与えるため、ディスプレイ材料、光記録媒体材料、光学機器材料、光部品材料、光ファイバー材料、光・電子機能有機材料、及び半導体集積回路周辺材料等の用途にも有用である。

10

【実施例】

【0100】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明をより詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記例中Viはビニル基を示す。

【0101】

下記実施例における重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミアーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定した値である。以下に測定条件を示す。

[GPC測定条件]

展開溶媒：テトラヒドロフラン

20

流速：0.6 mL/min

カラム：TSK Guardcolumn SuperH-L

TSK gel SuperH4000 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 1)

TSK gel SuperH3000 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 1)

TSK gel SuperH2000 (6.0 mm I.D. × 15 cm × 2)

(いずれも東ソー社製)

カラム温度：40

試料注入量：20 μL (試料濃度：0.5質量% - テトラヒドロフラン溶液)

検出器：示差屈折率計(RI)

【0102】

30

下記実施例における¹H-NMR測定は、ULTRASHIELD™400PLUS (BRUKER社製)を使用して行った。

【0103】

下記実施例におけるSi-H基の量は、得られた生成物0.2gを1-ブタノール15gに溶解し、25℃で攪拌しながら20質量% - 水酸化ナトリウム水溶液20gを加え、発生した水素ガス量(V_H)を気体の状態方程式に当てはめて計算した値である。

$$\text{Si-Hの量} [\text{mol} / 100 \text{g}] = 1 / \{ (0.2 [\text{g}]) \times 0.0821 [\text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}] \times (25 + 273 [\text{K}]) / (1 [\text{atm}]) \times V_{\text{H}} [\text{dm}^3] \}$$

下記に示したVi値(mol/100g)は、化合物の400MHzの¹H-NMRスペクトルを測定し、ジメチルスルホキシドを内部標準として得られた水素原子の積分値から計算したものである。¹H-NMR測定は、ULTRASHIELD™400PLUS (BRUKER社製)を使用して行った。

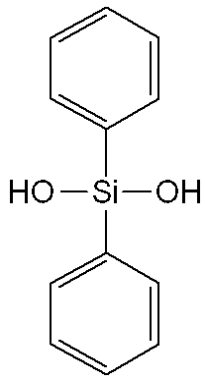
40

【0104】

実施例において使用した化合物の構造を以下に示す。

(1) ジフェニルシランジオール

【化 3 0】

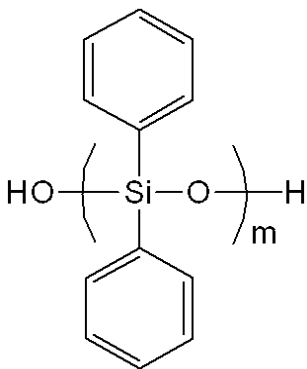


10

【 0 1 0 5】

(2) 両末端ヒドロキシ基含有ジフェニルポリシロキサン

【化 3 1】



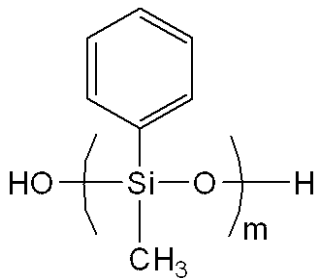
20

(m = 平均 3)

【 0 1 0 6】

(3) 両末端ヒドロキシ基含有メチルフェニルポリシロキサン A

【化 3 2】



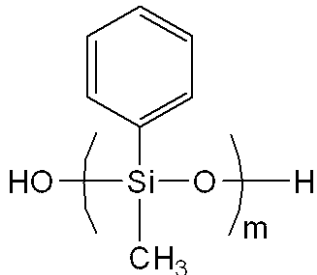
30

(m = 平均 7)

【 0 1 0 7】

(4) 両末端ヒドロキシ基含有メチルフェニルポリシロキサン B

【化 3 3】



40

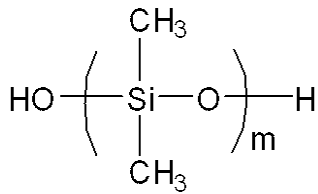
(m = 平均 2 0)

【 0 1 0 8】

50

(5) 両末端ヒドロキシ基含有ジメチルポリシロキサン A

【化34】



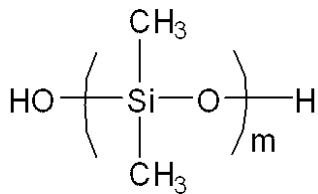
(m = 平均 20)

【0109】

10

(6) 両末端ヒドロキシ基含有ジメチルポリシロキサン B

【化35】



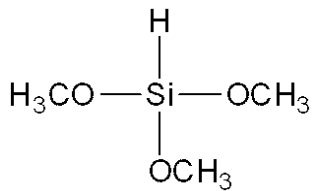
(m = 平均 40)

【0110】

20

(7) トリメトキシシラン

【化36】

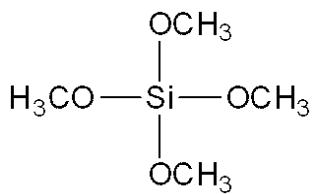


【0111】

(8) テトラメトキシシラン

【化37】

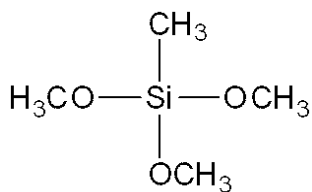
30



【0112】

(9) メチルトリメトキシシラン

【化38】

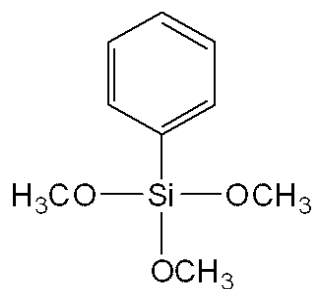


40

【0113】

(10) フェニルトリメトキシシラン

【化 3 9】

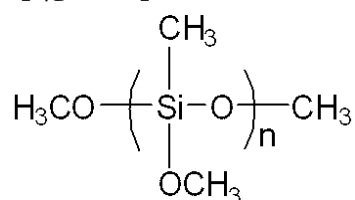


【 0 1 1 4】

10

(1 1) メチルトリメトキシシランオリゴマー

【化 4 0】



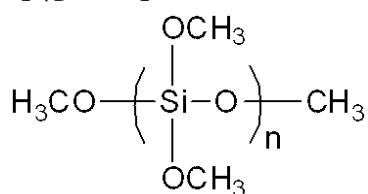
(n = 平均 2)

【 0 1 1 5】

20

(1 2) テトラメトキシシランオリゴマー

【化 4 1】



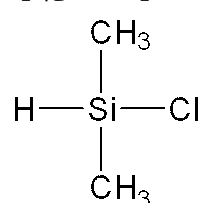
(n = 平均 4)

【 0 1 1 6】

30

(1 3) ジメチルクロロシラン

【化 4 2】

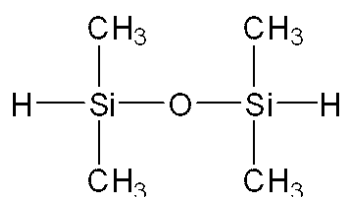


【 0 1 1 7】

(1 4) 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン

【化 4 3】

40



【 0 1 1 8】

[実施例 1]

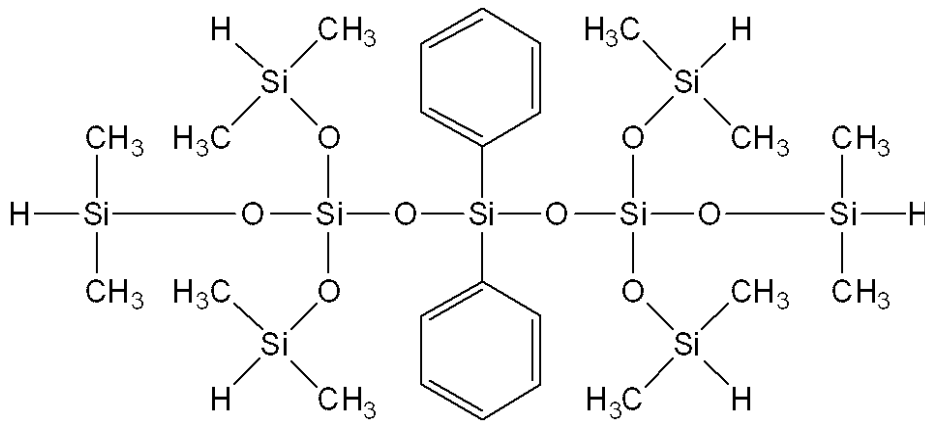
上記 (1) のジフェニルシランジオール 2 1 6 . 3 1 g (1 . 0 m o l)、及び上記 (8) のテトラメトキシシラン 6 0 8 . 9 0 g (4 . 0 m o l) を混合し、攪拌しながら温

50

度を10に調節した。その後、Ca(OH)₂を10g加え、10で16時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、未反応のテトラメトキシシランを減圧留去した後、10以下で上記(14)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン483.60g(3.6mol)を加えてよく攪拌した。次いで、10以下を保つように3質量%-硫酸水200gを滴下した後、25で8時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 926、Si-H基量 = 0.84 [mol / 100g]であった。得られた生成物の¹H-NMRスペクトル及びGPCチャートを、それぞれ図1及び図2に示す。¹H-NMRスペクトルの積分値は、Si-CH₃(-0.5~0.5ppm) : 38.1、Si-H(4~5ppm) : 6.0、Si-C₆H₅(6.8~7.8ppm) : 12.2であった。

10

【化44】



20

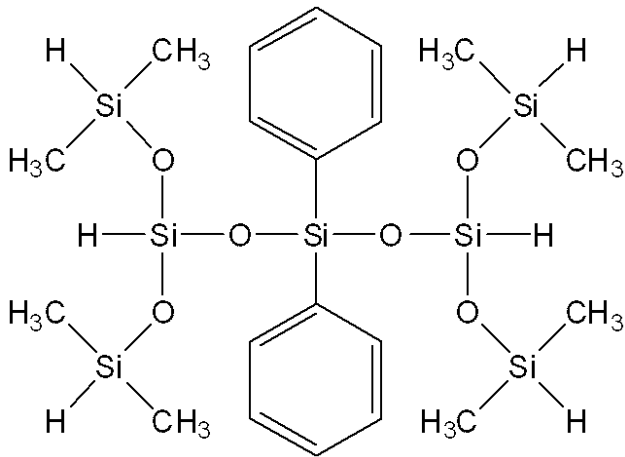
【0119】

[実施例2]

上記(1)のジフェニルシランジオール216.31g(1.0mol)、及び上記(7)のトリメトキシシラン484.77g(4.0mol)、トルエン200g、メタノール60gを混合し、攪拌しながら温度を30に調節した。その後、Mg(OH)₂を10g加え、30で8時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、溶剤及び未反応のトリメトキシシランを減圧留去した後、0~10まで冷却し、上記(14)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン322.40g(2.4mol)を加えてよく攪拌した。次いで、10以下を保つように3質量%-硫酸水150gを滴下した後、25で8時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 769、Si-H基量 = 1.01 [mol / 100g]であった。得られた生成物の¹H-NMRスペクトル及びGPCチャートを、それぞれ図3及び図4に示す。¹H-NMRスペクトルの積分値は、Si-CH₃(-0.5~0.5ppm) : 23.5、Si-H(4~5ppm) : 6.0、Si-C₆H₅(6.8~7.8ppm) : 13.6であった。

30

【化 4 5】



10

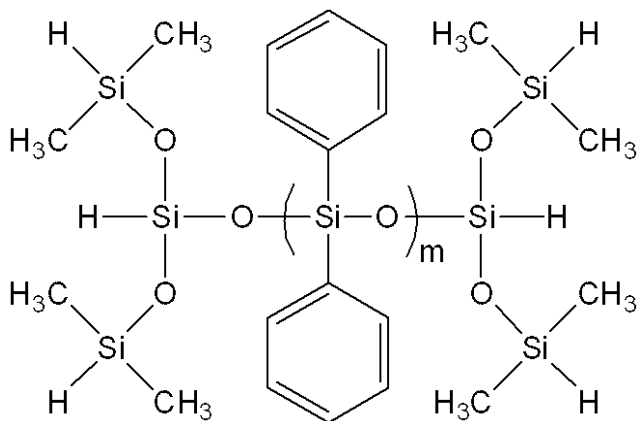
【 0 1 2 0】

[実施例 3]

上記(2)の両末端ヒドロキシ基含有ジフェニルポリシロキサン612.89g(1.0mol)、及び上記(7)のトリメトキシシラン484.77g(4.0mol)、トルエン400g、メタノール60gを混合し、攪拌しながら温度を30℃に調節した。その後、Mg(OH)₂を20g加え、30℃で16時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、溶剤及び未反応のトリメトキシシランを減圧留去した後、0~10℃まで冷却し、上記(14)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン322.40g(2.4mol)を加えてよく攪拌した。次いで、10℃以下を保つように3質量%-硫酸水150gを滴下した後、25℃で8時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 1,216、Si-H基量 = 0.60[mol/100g]であった。¹H-NMRスペクトルの積分値は、Si-CH₃(-0.5~0.5ppm):24.3、Si-H(4~5ppm):6.0、Si-C₆H₅(6.8~7.8ppm):34.1であった。

20

【化 4 6】



30

(m = 平均 3)

40

【 0 1 2 1】

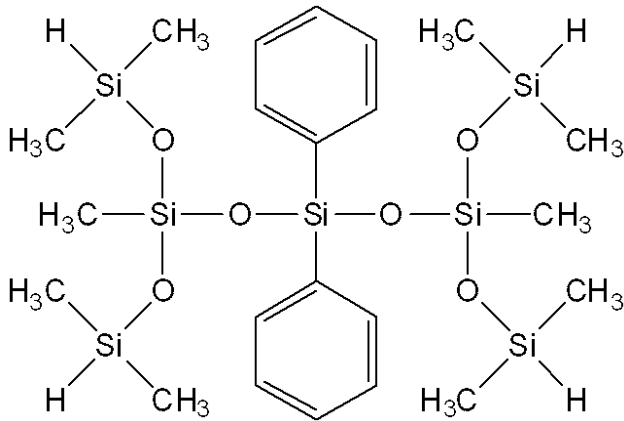
[実施例 4]

上記(1)のジフェニルシランジオール216.31g(1.0mol)、及び上記(9)のメチルトリメトキシシラン544.90g(4.0mol)、トルエン200g、メタノール60gを混合し、攪拌しながら温度を60℃に調節した。その後、Ca(OH)₂を10g加え、60℃で8時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、溶剤及び未反応のメチルトリメトキシシランを減圧留去した後、0~10℃まで冷却し、上記(14)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン322.40g(2.4mol)を加えてよく攪拌した。次いで、10℃以下を保つように3質量%-硫酸

50

水 150 g を滴下した後、25 で 16 時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 809、Si-H 基量 = 0.66 [mol / 100 g] であった。¹H-NMR スペクトルの積分値は、Si-CH₃ (-0.5 ~ 0.5 ppm) : 26.0、Si-H (4 ~ 5 ppm) : 4.0、Si-C₆H₅ (6.8 ~ 7.8 ppm) : 12.9 であった。

【化 47】



10

【0122】

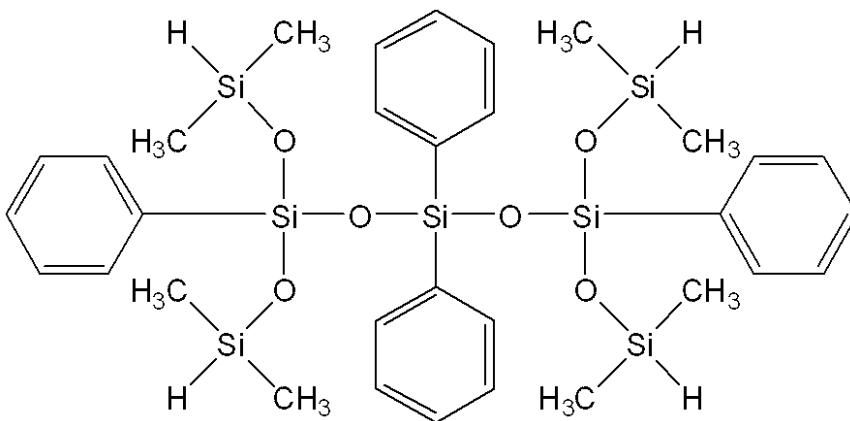
[実施例 5]

上記(1)のジフェニルシランジオール 216.31 g (1.0 mol)、及び上記(10)のフェニルトリメトキシシラン 793.17 g (4.0 mol)、トルエン 200 g、メタノール 60 g を混合し、攪拌しながら温度を 60 に調節した。その後、Sr(OH)₂ を 15 g 加え、60 で 8 時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、溶剤及び未反応のフェニルトリメトキシシランを減圧留去した後、0 ~ 10 まで冷却し、上記(14)の 1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 322.40 g (2.4 mol) を加えてよく攪拌した。次いで、10 以下を保つように 3 質量% - 硫酸水 150 g を滴下した後、25 で 16 時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 984、Si-H 基量 = 0.52 [mol / 100 g] であった。¹H-NMR スペクトルの積分値は、Si-CH₃ (-0.5 ~ 0.5 ppm) : 25.8、Si-H (4 ~ 5 ppm) : 4.0、Si-C₆H₅ (6.8 ~ 7.8 ppm) : 23.3 であった。

20

30

【化 48】



40

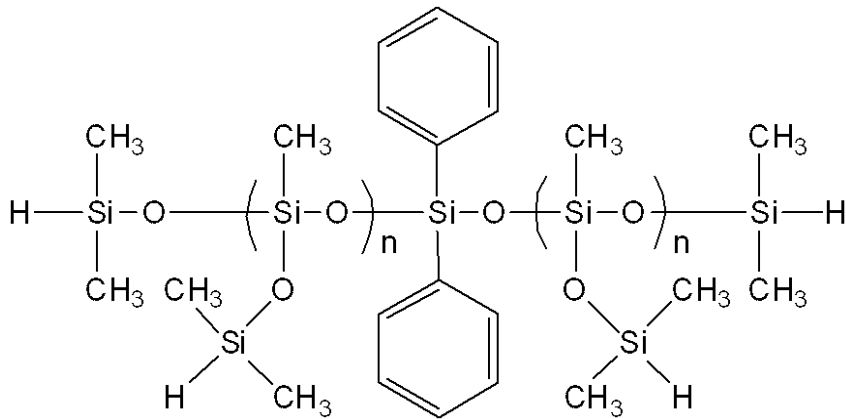
【0123】

[実施例 6]

上記(1)のジフェニルシランジオール 216.31 g (1.0 mol)、及び上記(11)のメチルトリメトキシシランオリゴマー 905.54 g (4.0 mol)、メタノール 60 g を混合し、攪拌しながら温度を 60 に調節した。その後、Ca(OH)₂ を

50

20 g 加え、60 で8時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、溶剤及び未反応のメチルトリメトキシシランオリゴマーを減圧留去した後、0~10まで冷却し、上記(13)のジメチルクロロシラン681.24 g (7.2 mol)を加えてよく攪拌した。次いで、20以下を保つように15質量% - 塩酸水400 gを滴下した後、25で16時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 1,029、Si-H基量 = 0.70 [mol / 100 g]であった。¹H-NMRスペクトルの積分値は、Si-CH₃ (-0.5~0.5 ppm) : 45.1、Si-H (4~5 ppm) : 6.0、Si-C₆H₅ (6.8~7.8 ppm) : 10.8であった。
【化49】



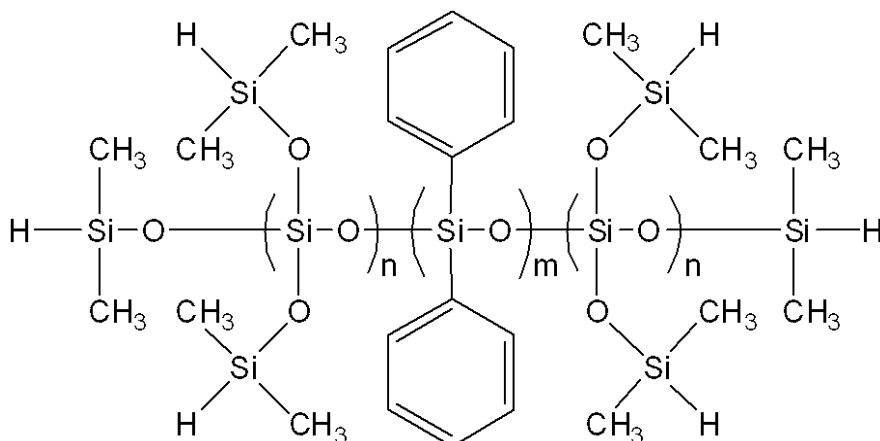
(n = 平均2)

【0124】

[実施例7]

上記(2)の両末端ヒドロキシ基含有ジフェニルポリシロキサン612.89 g (1.0 mol)、及び上記(12)のテトラメトキシシランオリゴマー1,882.8 g (4.0 mol)、トルエン400 gを混合し、攪拌しながら温度を60に調節した。その後、Sr(OH)₂ · 8H₂Oを25 g加え、60で8時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、溶剤及び未反応のテトラメトキシシランオリゴマーを減圧留去した後、0~10まで冷却し、上記(13)のジメチルクロロシラン1,021.85 g (10.8 mol)を加えてよく攪拌した。次いで、20以下を保つように15質量% - 塩酸水400 gを滴下した後、25で16時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 2,377、Si-H基量 = 0.81 [mol / 100 g]であった。¹H-NMRスペクトルの積分値は、Si-CH₃ (-0.5~0.5 ppm) : 116.2、Si-H (4~5 ppm) : 18.0、Si-C₆H₅ (6.8~7.8 ppm) : 30.5であった。

【化50】



(m = 平均 3、 n = 平均 4)

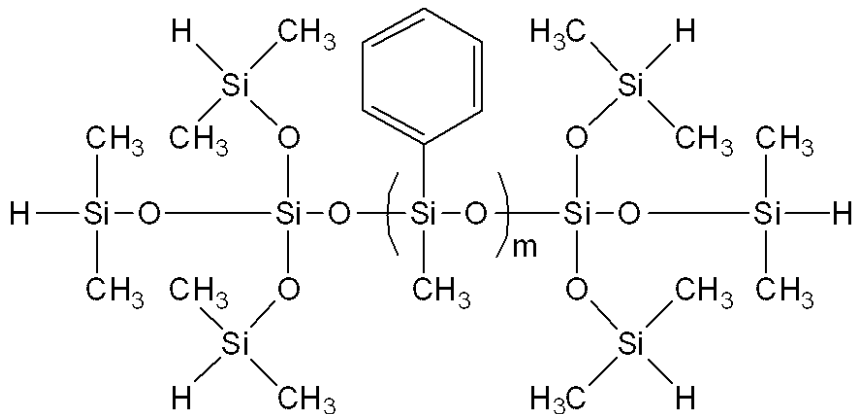
【 0 1 2 5 】

[実施例 8]

上記 (3) の両末端ヒドロキシ基含有メチルフェニルポリシロキサン A 9 7 1 . 5 8 g (1 . 0 m o l)、及び上記 (8) のテトラメトキシシラン 6 0 8 . 9 0 g (4 . 0 m o l) を混合し、攪拌しながら温度を 1 0 に調節した。その後、Ca (OH)₂ を 2 0 g 加え、1 0 で 1 6 時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、未反応のテトラメトキシシランを減圧留去した後、1 0 以下で上記 (1 4) の 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン 4 8 3 . 6 0 g (3 . 6 m o l) を加えてよく攪拌した。次いで、1 0 以下を保つように 3 質量 % - 硫酸水 2 0 0 g を滴下した後、2 5 で 8 時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 1 , 7 0 1、Si - H 基量 = 0 . 4 1 [m o l / 1 0 0 g] であった。¹H - NMR スペクトルの積分値は、Si - CH₃ (- 0 . 5 ~ 0 . 5 p p m) : 6 0 . 0、Si - H (4 ~ 5 p p m) : 6 . 0、Si - C₆H₅ (6 . 8 ~ 7 . 8 p p m) : 3 7 . 6 であった。

10

【 化 5 1 】



20

(m = 平均 7)

【 0 1 2 6 】

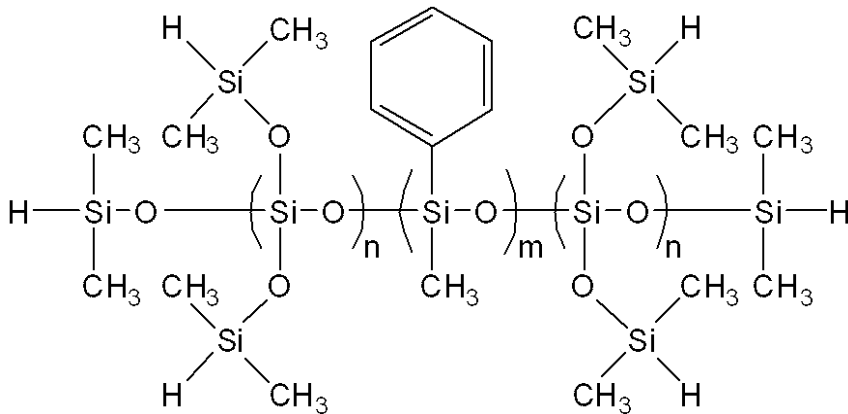
[実施例 9]

上記 (4) の両末端ヒドロキシ基含有メチルフェニルポリシロキサン B 2 , 7 4 2 . 5 g (1 . 0 m o l)、及び上記 (1 2) のテトラメトキシシランオリゴマー 1 , 8 8 2 . 8 g (4 . 0 m o l)、トルエン 1 , 0 0 0 g を混合し、攪拌しながら温度を 6 0 に調節した。その後、Sr (OH)₂ · 8 H₂O を 5 0 g 加え、6 0 で 8 時間反応を行った。得られた生成物から、濾過により触媒を除去し、溶剤及び未反応のテトラメトキシシランオリゴマーを減圧留去した後、トルエン 1 , 0 0 0 g を加え、0 ~ 1 0 まで冷却し、上記 (1 3) のジメチルクロロシラン 1 , 0 2 1 . 8 5 g (1 0 . 8 m o l) を加えてよく攪拌した。次いで、2 0 以下を保つように 1 5 質量 % - 塩酸水 4 0 0 g を滴下した後、2 5 で 1 6 時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 4 , 5 5 8、Si - H 基量 = 0 . 4 2 [m o l / 1 0 0 g] であった。¹H - NMR スペクトルの積分値は、Si - CH₃ (- 0 . 5 ~ 0 . 5 p p m) : 1 3 6 . 3、Si - H (4 ~ 5 p p m) : 1 8 . 0、Si - C₆H₅ (6 . 8 ~ 7 . 8 p p m) : 9 9 . 6 であった。

30

40

【化52】



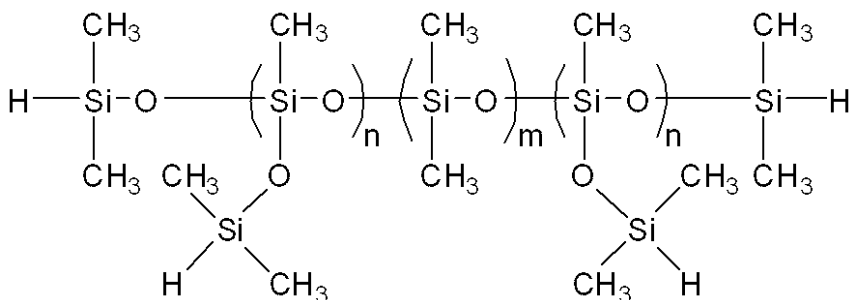
(m = 平均 20、 n = 平均 4)

【0127】

[実施例10]

上記(5)の両末端ヒドロキシ基含有ジメチルポリシロキサンA1, 501.18g (1.0mol)、及び上記(11)のメチルトリメトキシシランオリゴマー905.54g (4.0mol)を混合し、攪拌しながら温度を60 に調節した。その後、ベンジルアミンを80g加え、60 で8時間反応を行った。得られた生成物に酢酸を0.25mol加えて中和した後、濾過により酢酸アミン塩を除去し、溶剤及び未反応のメチルトリメトキシシランオリゴマーを減圧留去した後、トルエン500gを加え、0~10 まで冷却し、上記(13)のジメチルクロロシラン1,021.85g (10.8mol)を加えてよく攪拌した。次いで、20 以下を保つように15質量%-塩酸水400gを滴下した後、25 で16時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 2,360、Si-H基量 = 0.27 [mol / 100g]であった。¹H-NMRスペクトルの積分値は、Si-CH₃ (-0.5~0.5ppm) : 177.6、Si-H (4~5ppm) : 6.0であった。

【化53】



(m = 平均 20、 n = 平均 2)

【0128】

[実施例11]

上記(6)の両末端ヒドロキシ基含有ジメチルポリシロキサンB2, 382.98g (1.0mol)、及び上記(12)のテトラメトキシシランオリゴマー1,882.8g (4.0mol)を混合し、攪拌しながら温度を60 に調節した。その後、n-ブチルアミンを140g加え、60 で8時間反応を行った。得られた生成物に酢酸を0.5mol加えて中和した後、濾過により酢酸アミン塩を除去し、溶剤及び未反応のテトラメトキシシランオリゴマーを減圧留去した後、トルエン500gを加え、0~10 まで冷却し、上記(13)のジメチルクロロシラン1,021.85g (10.8mol)を加えてよく攪拌した。次いで、20 以下を保つように15質量%-塩酸水400gを滴下した後、25 で16時間末端封鎖を行った。水洗、減圧留去によって精製することにより、下記式で示されるヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを得た。Mw = 4,868

10

20

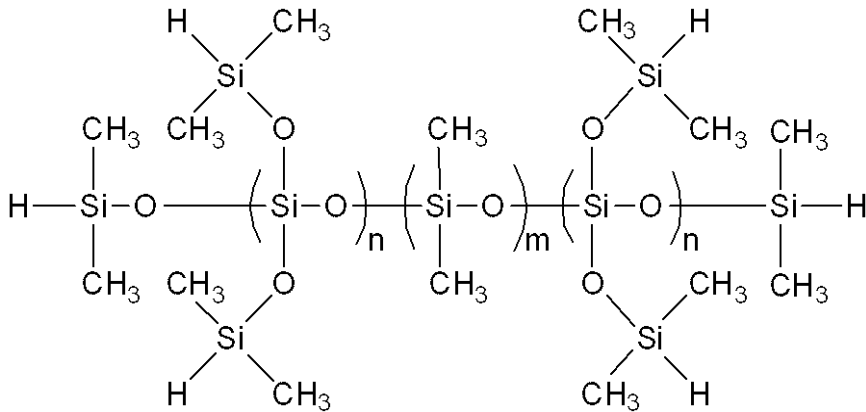
30

40

50

、Si-H基量 = 0.36 [mol / 100g]であった。¹H-NMRスペクトルの積分値は、Si-CH₃ (-0.5 ~ 0.5 ppm) : 358.0、Si-H (4 ~ 5 ppm) : 18.0であった。

【化54】



10

(m = 平均40、n = 平均4)

【0129】

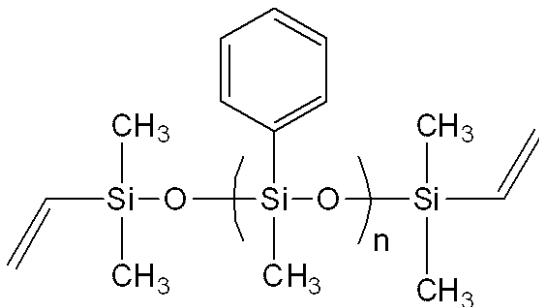
次に、付加硬化型シリコン組成物についての実施例と比較例を示す。なお、実施例及び比較例にて使用した(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分は以下の通りである。

20

【0130】

(A-1) 下記式で表されるシリコンオイル(信越化学工業株式会社製、Vi価 = 0.038 mol / 100g)

【化55】



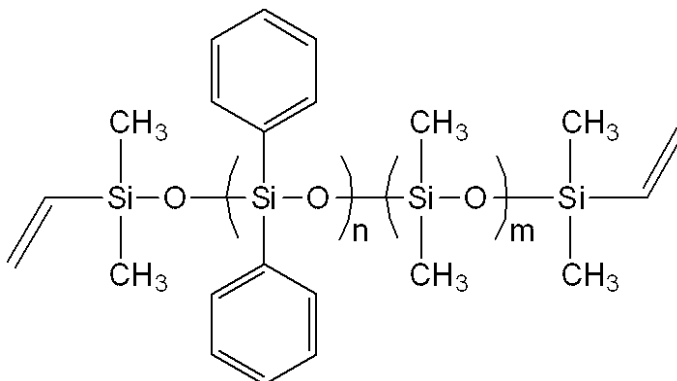
30

(n = 38 (平均値))

【0131】

(A-2) 下記式で表されるシリコンオイル(信越化学工業株式会社製、Vi価 = 0.022 mol / 100g)

【化56】



40

(n = 6、m = 104 (平均値))

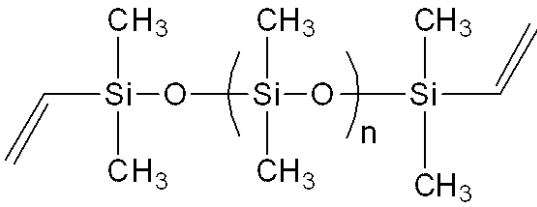
【0132】

(A-3) 下記式で表されるシリコンオイル(信越化学工業株式会社製、Vi価 = 0.

50

0 1 3 m o l / 1 0 0 g)

【化 5 7】

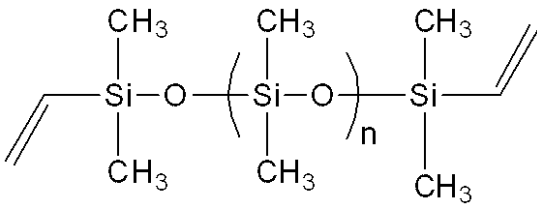


(n = 2 0 0 (平均値))

【 0 1 3 3】

(A - 4) 下記式で表されるシリコンオイル (信越化学工業株式会社製、V i 価 = 0 . 0 0 3 m o l / 1 0 0 g)

【化 5 8】

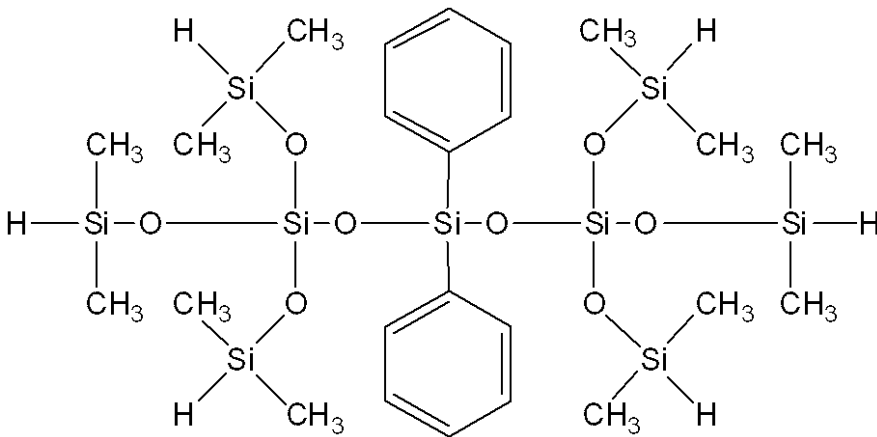


(n = 8 0 0 (平均値))

【 0 1 3 4】

(B - 1)

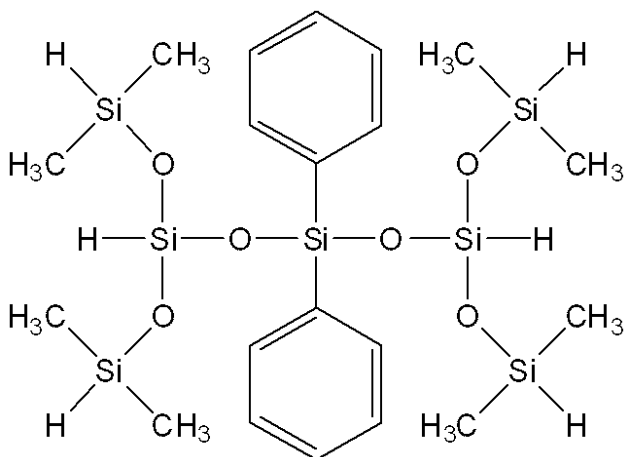
【化 5 9】



【 0 1 3 5】

(B - 2)

【化 6 0】



10

20

30

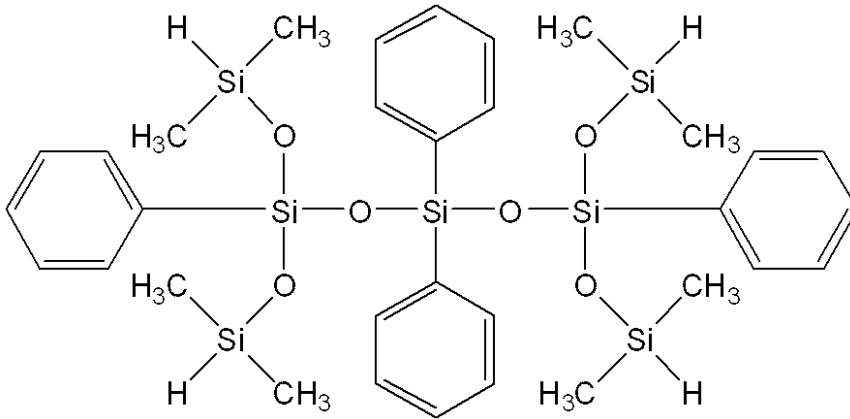
40

50

【 0 1 3 6 】

(B - 3)

【 化 6 1 】

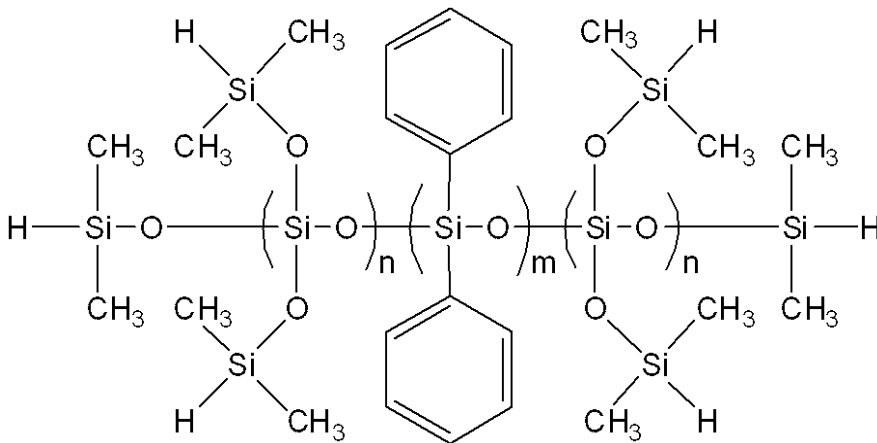


10

【 0 1 3 7 】

(B - 4)

【 化 6 2 】



20

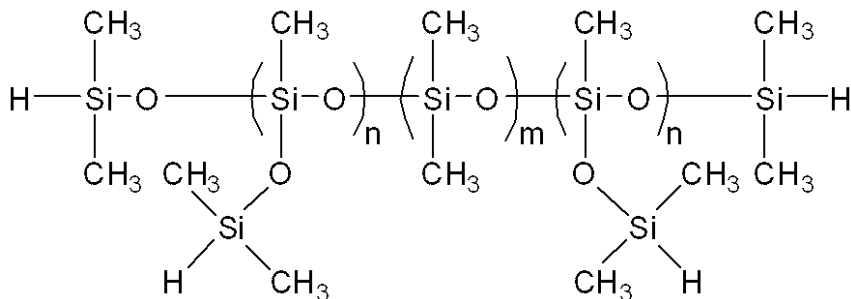
(m = 平均 3 、 n = 平均 4)

30

【 0 1 3 8 】

(B - 5)

【 化 6 3 】



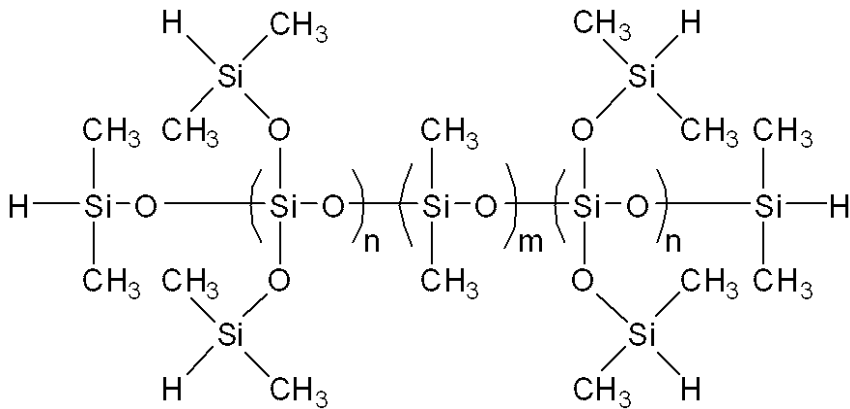
40

(m = 平均 2 0 、 n = 平均 2)

【 0 1 3 9 】

(B - 6)

【化64】



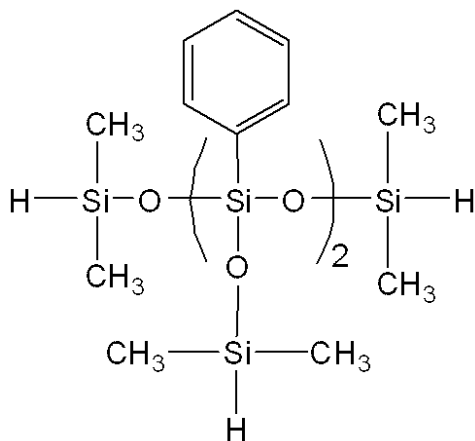
10

(m = 平均 40、n = 平均 4)

【0140】

(B' - 1) 下記式で表される分岐状オルガノヒドロジェンシロキサン (信越化学工業株式会社製、SiH価 = 0.90 mol / 100 g)

【化65】



20

【0141】

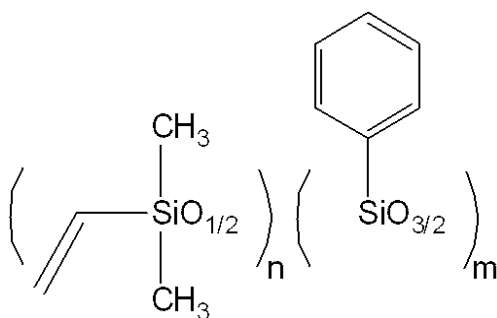
30

(C) 塩化白金酸のジビニルシロキサン錯体 (白金金属原子換算で 2×10^{-4} 質量% 含有)

【0142】

(D - 1) 下記式で表されるフェニル系シリコーンレジン (信越化学工業株式会社製、Vi価 = 0.147 mol / 100 g、重量平均分子量 Mw = 1,563)

【化66】



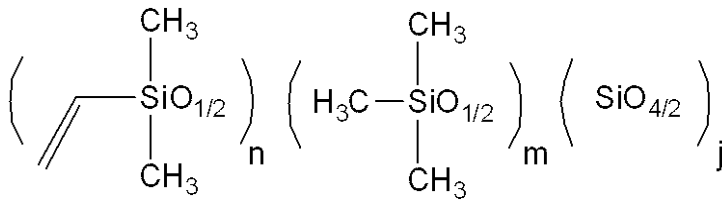
40

(n 単位数とm単位数の比率 : n = 0.22、m = 0.78)

【0143】

(D - 2) 下記式で表されるメチル系シリコーンレジン (信越化学工業株式会社製、Vi価 = 0.091 mol / 100 g、重量平均分子量 Mw = 5,211)

【化67】

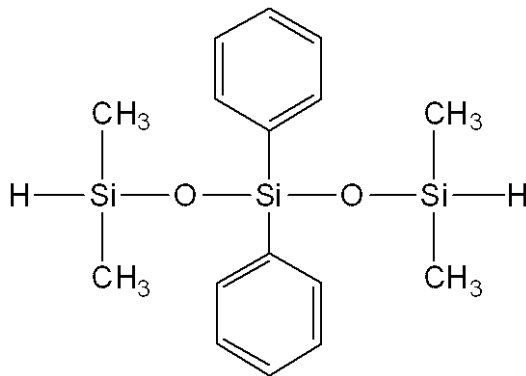


(n 単位数、 m 単位数及び j 単位数の比率 : n = 0 . 0 6、 m = 0 . 3 6、 j = 0 . 5 8)

【0144】

(E - 1) 下記式で表される直鎖状オルガノヒドロジェンシロキサン (信越化学工業株式会社製、 S i H 価 = 0 . 6 0 m o l / 1 0 0 g)

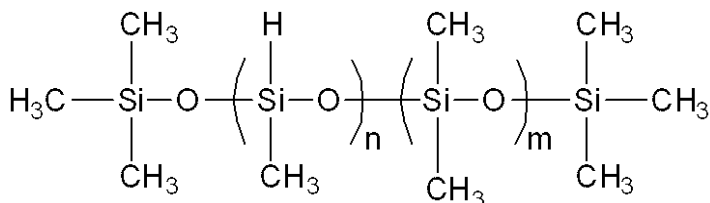
【化68】



【0145】

(E - 2) 下記式で表される直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン (信越化学工業株式会社製、 S i H 価 = 0 . 9 1 m o l / 1 0 0 g)

【化69】



(n = 平均 2 8、 m = 平均 1 6)

【0146】

[実施例 1 2 ~ 1 8 及び比較例 1 ~ 4]

触媒以外の上記各成分を表 1 に記載の配合量で混合して、(C) 触媒を組成物全体の質量に対して白金質量として 2 p p m となる量加えて更に混合し、シリコン組成物を調製した。実施例 1 2 ~ 1 8 及び比較例 1 ~ 4 で調製したシリコン組成物について、以下に示す試験を行った。なお、表 1 に記載の H / V i の値は、組成物全体におけるビニル基の合計個数に対するヒドロシル基の合計個数の比である。

【0147】

[(1) 硬化物の硬さ]

5 0 m m 径 × 1 0 m m 厚のアルミシャーレにシリコン組成物を流し込み、 6 0 × 1 時間、 1 0 0 × 1 時間、次いで 1 5 0 × 4 時間の順でステップキュアして硬化物を得た。得られた硬化物の硬さ (デュロメータ T y p e A もしくは T y p e D) を J I S K 6 2 5 3 - 3 : 2 0 1 2 に準拠して測定した。また、上記測定で得られた硬化物の硬さに達成するまでの時間 (フルクユア時間) を調べるため、 1 5 0 において 0 ~ 3 0 分までは 5 分毎に、 3 0 ~ 1 2 0 分までは 1 0 分毎に硬化物の硬さを同様に測定した。結果を表 2、3 に記載する。

10

20

30

40

50

【0148】

〔(2) 硬化物の光透過率及び耐熱性〕

50 mm × 20 mm × 1 mm厚のスライドガラス2枚の間に凹型の1 mm厚ポリテトラフルオロエチレンスペーサーを挟み、それらを固定した後、シリコーン組成物を流し込み、60 × 1時間、100 × 1時間、次いで150 × 4時間の順でステップキュアして硬化物サンプルを作製した。得られたサンプルの450 nmにおける光透過率を分光光度計 U-4100 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製)にて測定した。また、作製したサンプルを150 で1,000時間放置した後の450 nmにおける光透過率を測定することでサンプルの耐熱性を評価した。結果を表2、3に記載する。

【0149】

〔(3) 硬化物の引張強さ及び切断時伸び〕

150 mm × 200 mm × 2 mm厚の凹型ポリテトラフルオロエチレン金型にシリコーン組成物を流し込み、60 × 1時間、100 × 1時間、次いで150 × 4時間の順でステップキュアして硬化物サンプルを作製した。JIS K 6251:2010に準拠して、EZ TEST (EZ-L、株式会社島津製作所製)を用いて、試験速度500 mm/min、つかみ具間距離80 mm、標点間距離40 mmの条件でサンプルの引張強さと切断時伸びを測定した。結果を表2、3に記載する。

【0150】

〔(4) 硬化速度〕

シリコーン組成物の80 における貯蔵弾性率 G' (Pa)の経時変化をALPHA TECHNOLOGIES APA 2000により測定し、得られた貯蔵弾性率の値から導き出される T_{an} の値を時間に対してプロットしたグラフからピークトップの時間を読み取り、この時間をゲル化タイムとした。測定条件は、周波数100 cpm、振幅角0.75度で行った。結果を表2、3に記載する。

【0151】

〔(5) 水蒸気透過率〕

150 mm × 200 mm × 2 mm厚の凹型ポリテトラフルオロエチレン金型にシリコーン組成物を流し込み、60 × 1時間、100 × 1時間、次いで150 × 12時間の順でステップキュアして硬化物サンプルを作製した。得られたサンプルをJIS K 7129に準拠して、Lysy法(装置名L80-5000、Lysy社製)により水蒸気透過率を測定した。結果を表2、3に記載する。

【0152】

〔(6) 温度サイクル試験〕

Tiger 3528パッケージ(信越化学工業株式会社製)にシリコーン組成物をディスペンスし、60 × 1時間、100 × 1時間、次いで150 × 4時間の順でステップキュアし、硬化物でパッケージを封止した試験体を製造した。該試験体の20個について、-50 ~ 140、1,000回のサーマルサイクル試験(TCT)を行い、封止物にクラックが生じた試験体の数を計測した。結果を表2、3に記載する。

【0153】

10

20

30

【表 1】

配合量 (質量部)		実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(A)	(A-1)	100	100	—	100	100	—	—	100	100	—	—
	(A-2)	—	—	100	—	—	—	—	—	—	100	—
	(A-3)	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	100
	(A-4)	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—
(B)	(B-1)	2.7	0.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-2)	—	—	7.62	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B-3)	—	—	—	83.9	—	—	—	—	—	—	—
	(B-4)	—	—	—	—	14.0	—	—	—	—	—	—
	(B-5)	—	—	—	—	—	41.8	—	—	—	—	—
	(B-6)	—	—	—	—	—	—	1.7	—	—	—	—
	(B'-1)	—	—	—	—	—	—	—	2.6	—	8.6	—
(D)	(D-1)	50	50	—	900	5	—	—	50	50	—	—
	(D-2)	—	—	—	—	—	100	50	—	—	—	100
(E)	(E-1)	23.9	30	—	335.6	—	—	—	23.7	30.4	—	—
	(E-2)	—	—	—	—	—	—	2.6	—	—	—	12
(C)	白金質量 として	2ppm										
H/Vi		1.0	1.1	3.5	1.8	2.5	1.2	0.6	1.0	1.1	3.5	1.2

10

20

【 0 1 5 4 】

【表 2】

				実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
結果	硬さ	Type A	—	76	73	30	—	40	74	58
		Type D	—	—	—	45	—	—	—	
	フルキュア 時間	150°C	min	5	5	20	5	10	5	5
	透過率 及び 耐熱性	1mm厚、 450nm、0hr	%T	99.4	99.5	99.6	99.5	99.4	99.7	99.7
		150°C, 1,000hr後	%T	98.4	98.6	99.1	98.9	98.8	99.5	99.4
	引張強さ	25°C	MPa	4.2	3.4	0.6	6.1	1.1	3.6	2.2
	切断時伸び	25°C	%	80	100	180	60	140	50	80
	ゲル化タイム	80°C	min	3	4	6.5	2	5.5	2.5	3.5
	水蒸気 透過率	Lyssy法	g/m ² ·day	18	21	26	14	23	55	61
	TCT試験	-50°C ⇔ 140°C 1,000サイクル	クラックが 発生した サンプル数	0/20	0/20	0/20	2/20	0/20	0/20	0/20

30

40

【 0 1 5 5 】

【表 3】

			比較例	比較例	比較例	比較例	
			1	2	3	4	
結果	硬さ	Type A	—	75	72	35	85
	フルキュア 時間	150℃	min	40	70	60	25
	透過率 及び 耐熱性	1mm厚、 450nm、0hr	%T	99.5	99.4	99.3	99.7
		150℃、 1,000hr後	%T	96.4	98.4	96.0	99.5
	引張強さ	25℃	MPa	4.1	3.2	0.3	5.1
	切断時伸び	25℃	%	60	80	180	30
	ゲル化タイム	80℃	min	10	14.5	14	7
	水蒸気 透過率	Lyssy法	g/m ² ・day	20	21	28	45
	TCT試験	-50℃ ⇄ 140℃ 1,000サイクル	クラックが 発生した サンプル数	18/20	12/20	6/20	20/20

10

20

【0156】

表2、3に示されるように、本発明の末端ヒドロシリル基を同一分子内に複数個有するヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンを含むシリコーン組成物は、短いゲル化タイムで硬化物を与えることができ、得られた硬化物は、耐熱性に優れるものであった。また、ヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは、構造内にR²₂SiO_{2/2}単位を有していることから、これを含むシリコーン組成物の硬化物は柔軟で、耐クラック性に優れたものとなることもわかった。

【0157】

実施例12及び比較例1のシリコーン組成物に含まれる(A)成分及び(B)成分は共に芳香族基を有する。一方、実施例6のシリコーン組成物に含まれる(A)成分及び(B)成分はいずれも芳香族基を有さない。上記結果に示す通り、より低いガス透過性を有する硬化物を得るためには(A)成分及び(B)成分、更には(D)、(E)各成分全てが芳香族基を有することが好ましい。

30

【0158】

[実施例19]

上記(A-1)のシリコーンオイル100gに、(B-1)のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサン4.5gを混合し、更に塩化白金酸の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体を白金含有質量として5ppmとなるように加え、THINKY CONDITIONING MIXER((株)シンキー製)にて1分間均一に混合した。調製したシリコーン樹脂溶液(シリコーン組成物)の粘度をJIS Z 8803:2011に準じ、B型粘度計を用いて23℃でのシリコーン組成物の粘度を測定した結果、6.1Pa・sであった。

40

また、上記シリコーン組成物の硬化物の物性は以下の通りであった。

【0159】

[(1)硬化物の硬さ]

50mm径×10mm厚のアルミシャーレに、調製したシリコーン組成物を流し込み、60℃×1時間、100℃×1時間、150℃×4時間の順でステップキュアして、ゴム状の硬化物を得た。得られた硬化物の硬さ(デュロメータType A)をJIS K 6253-3:2012に準拠して測定した結果、硬さはType A 40であった。

50

【 0 1 6 0 】

[(2) 硬化物の光透過率]

50 mm × 20 mm × 1 mm 厚のスライドガラス 2 枚の間に凹型の 1 mm 厚ポリテトラフルオロエチレンスペーサーを挟み、それらを固定した後、シリコン組成物を流し込み、60 × 1 時間、100 × 1 時間、次いで 150 × 4 時間の順でステップキュアして硬化物サンプルを作製した。得られたサンプルの 450 nm における光透過率を分光光度計 U - 4100 (株式会社日立ハイテクノロジーズ製) にて測定した。結果、波長 450 nm において透過率は 99.1 % であった。

【 0 1 6 1 】

[(3) 硬化物の引張強さ及び切断時伸び]

150 mm × 200 mm × 2 mm 厚の凹型ポリテトラフルオロエチレン金型に調製したシリコン組成物を流し込み、60 × 1 時間、100 × 1 時間、次いで 150 × 4 時間の順でステップキュアして硬化物サンプルを作製した。JIS K 6251 : 2010 に準拠して、EZ TEST (EZ - L、株式会社島津製作所製) を用いて、試験速度 500 mm / min、つかみ具間距離 80 mm、標点間距離 40 mm の条件でサンプルの引張強さと切断時伸びを測定した。結果は引張強さが 1.5 MPa であり、切断時伸びが 80 % であった。

10

【 産業上の利用可能性 】

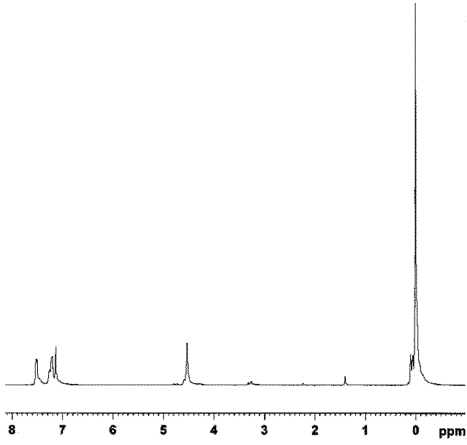
【 0 1 6 2 】

本発明のヒドロシリル基含有オルガノポリシロキサンは、ヒドロシリル化に供し得るヒドロシリル基を多数有するために、付加硬化型シリコン樹脂組成物の架橋剤としてだけでなく、各種有機基変性オルガノポリシロキサンの原料とすることができるなど、多くの用途があり、非常に有用である。特に、付加硬化型シリコン樹脂組成物の架橋剤として用いる場合には、シリコン樹脂硬化物が容易に得られるために、ゴム製品や半導体封止材などへの応用が可能である。

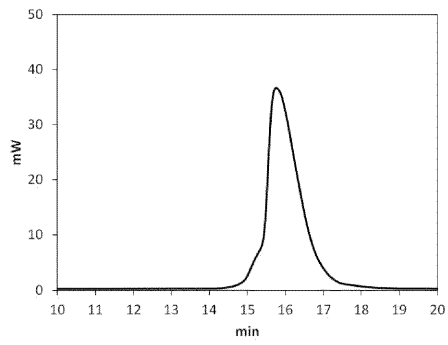
20

また、本発明の付加硬化型シリコン組成物は、短時間で硬化物を与えることができ、生産性の向上に寄与し、その硬化物は、高い透明性と耐熱性、耐クラック性を示すため、高信頼性を有する半導体素子封止用材料として最適である。

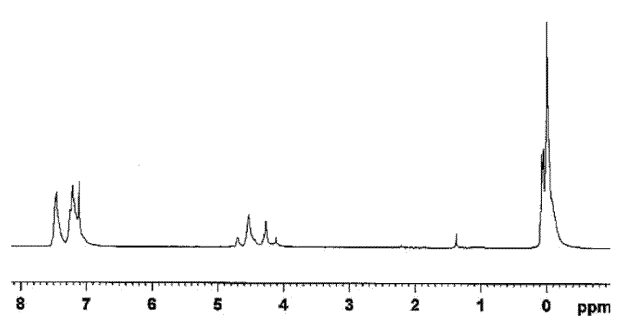
【 図 1 】



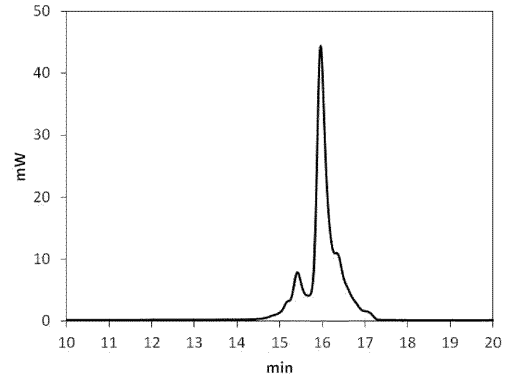
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



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 23/29	(2006.01)	H 0 1 L	23/30	F
H 0 1 L 23/31	(2006.01)	H 0 1 L	33/56	
H 0 1 L 33/56	(2010.01)			

(72)発明者 水梨 友之

群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

Fターム(参考) 4H049 VN01 VP07 VP09 VP10 VQ79 VR11 VR21 VR22 VR41 VR42
 VR43 VR44 VS20 VS21 VS76 VT05 VT23 VU24 VW02
 4J002 CP043 CP044 CP141 CP142 DE196 FD206 GQ05
 4J246 AA03 AB11 BA050 BA05X BB010 BB012 BB01X CA010 CA01E CA01X
 CA120 CA12E CA12U CA12X CA240 CA24X CA400 CA40X FA081 FA271
 FA321 FA381 FA421 FB041 FC061 FE26 FE32 FE33 FE34 FE35
 GA01 GC18 HA29 HA56
 4M109 AA01 CA02 EA10 EB13 EC03 EC05 EC11 GA01
 5F142 AA82 AA86 CG05 CG13 CG42 DA12

【要約の続き】

【選択図】図1