

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006 年 8 月 3 日 (03.08.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/080459 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 83/04 (2006.01) H01L 23/10 (2006.01)
C09D 183/04 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)
C09J 183/04 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01)

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/301358

(22) 国際出願日:

2006 年 1 月 27 日 (27.01.2006)

(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 2005-024393 2005 年 1 月 31 日 (31.01.2005) 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 瑞穂 (ISHIDA, Mizuho) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 新山 聡 (NIYAMA, Satoshi) [JP/JP]; 〒2218755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

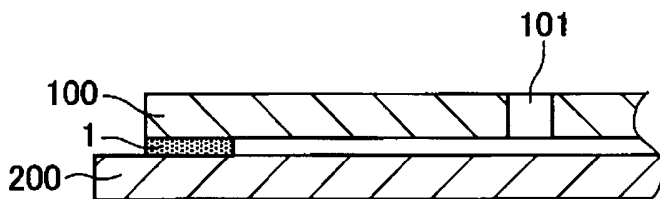
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITION, HERMETIC CONTAINER USING SAME AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 硬化性シリコン樹脂組成物、それを用いた気密容器および電子部品



a refractory filler. The amounts of the curable methylphenyl silicone resin, linear diorganosilicone resin and refractory filler are respectively not less than 10% by mass, 0.1-25% by mass and 10-80% by mass relative to the total amount of these three components. (In this connection, the amount of the linear diorganosilicone resin is equal to or less than the amount of the curable methylphenyl silicone resin.)

(57) Abstract: Disclosed is a curable silicone resin composition suitable for sealing materials or overcoat materials wherein embrittlement and cracks occurring when the resin composition is over-cured are significantly reduced. Specifically disclosed is a curable silicone resin composition containing a tri- or more-functional curable methylphenyl silicone resin, a monofunctional or bifunctional linear diorganosilicone resin and

(57) 要約: 封着材またはオーバーコート材として好適な硬化性シリコン樹脂組成物であって、過硬化時に生じる脆化およびクラックが大幅に低減された硬化性シリコン樹脂組成物の提供。3 官能以上の硬化性メチルフェニルシリコン樹脂、1~2 官能の直鎖ジオルガノシリコン樹脂、および耐火物フィラーを含有し、それら 3 者の総量に対して、前記硬化性メチルフェニルシリコン樹脂の量が 10 質量%以上、前記直鎖ジオルガノシリコン樹脂の量が 0.1~25 質量% (ただし、前記硬化性メチルフェニルシリコン樹脂の量に対して等量以下)、前記耐火物フィラーの量が 10~80 質量%であることを特徴とする硬化性シリコン樹脂組成物。

WO 2006/080459 A1

明 細 書

硬化性シリコーン樹脂組成物、それを用いた気密容器および電子部品 技術分野

[0001] 本発明は、気密容器の封着材または電子部品等のオーバーコート材としての特性に優れた硬化性シリコーン樹脂組成物に関する。本発明において、気密容器を本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて封止する際、または本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を用いてオーバーコートを形成する際に、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物が過硬化された場合に生じる樹脂硬化物の脆化が大幅に低減される。したがって、前記樹脂組成物が硬化された封着部またはオーバーコートにおけるクラックの発生が大幅に低減されている。このため、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、封着材またはオーバーコート材としての硬化マージンが広がり作業性に優れる。また、封着部またはオーバーコートの気密信頼性および接着強度の信頼性に優れている。

また、本発明は、該硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて封着された気密容器に関する。さらにまた、本発明は、該硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成されたオーバーコートを備えた電子部品に関する。

背景技術

[0002] ガラス、セラミックスまたは金属製の部材の接合面同士を気密に封着してなる気密容器を用いて作成される製品として、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極線管(CRT)、蛍光表示管(VFD)、電界放出ディスプレイ(FED)、表面伝導型電子放出ディスプレイ(SED)、有機エレクトロルミネセンス(EL)ディスプレイなどのディスプレイや、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明として用いられる平面蛍光板(FFL)、圧電振動子、レーザーダイオード(LD)、発光ダイオード(LED)、複層ガラス、マイクロマシン(MEMS)などが知られている。

これらの製品において、接合面を気密封着するために使用される封着材または接着剤としては、低融点ガラスフリット、低融点金属のような無機系封着材や、エポキシなどの有機系封着材が用いられている。

[0003] しかしながら、低融点ガラスフリットとしては、ガラスの融点を下げするために、酸化鉛の形で鉛が添加された鉛系ガラスフリットが最も一般的である。このような鉛系ガラスフリットで封着した製品が屋外に廃棄・放置され風雨に曝された場合、封着材中の鉛が溶け出し、環境を汚染する可能性がある。このため、人体に対して有害な鉛を用いない封着材の開発が要求されるようになってきている。また、他の低融点ガラスフリットとして知られている磷酸ガラス系ガラスフリットは、吸水による特性劣化が大きく実際に使用する上での課題が多い。さらに、鉛系ガラスフリットの封着温度は350℃以下に下げることができない。したがって、鉛系ガラスフリットが封着材として用いられた場合、気密容器内の部材、例えば、ディスプレイや平面蛍光板やLEDに使用される蛍光体、有機EL素子、FEDやSEDの電界放出素子等が熱劣化を受けるおそれがある。

[0004] 気密容器が複層ガラスである場合にも、脆性破壊しやすい低融点ガラスフリットで封着すると、封着部にクラックが生じやすいという欠点があった。

また、気密容器が複層ガラスである場合、強度を高めるために強化ガラスが用いられることがある。強化ガラスは、加熱処理等により、ガラス表面付近に残留応力層を形成させたものである。従来の低融点ガラスフリットを用いた封着では、強化ガラスが高温にさらされることにより、強化ガラスに加えられた残留応力が低下または喪失するおそれがあった。

[0005] 一方、低融点金属は、有害物質を含まない点、および低温で封着可能である点では低融点ガラスフリットに比べて優れる。しかし、低融点金属には、被封着物に対する接着強度が十分でない点、他の封着材に比べて価格が高い点などの問題がある。

また、エポキシなどの有機系封着材は、有害物質を含まない点、低温で封着可能である点、接着強度、および価格の面では、低融点ガラスフリットおよび低融点金属と比較して同等レベルであるか、もしくはこれら他の封着材よりも優れている。しかし、有機系封着材は、耐熱性、耐紫外線性、耐水性、耐湿性はこれらに比べて劣る。したがって、有機系封着材は、長期の信頼性に問題がある。例えば、POWER LED用封着剤のように、使用時に150℃前後の高温状態になる場合、有機系封着材の耐熱性は不十分である。さらに、高气密性や耐透湿性が要求される用途に用い

られる場合に、有機系封着材は、要求される気密性や透湿性を十分に満足することが出来ない。

[0006] これらの問題を解決すべく本発明者らは、鉛を含有せず、350℃より低温で封着が可能で、ガラス、セラミックスおよび金属製の部材に対して十分な接着強度を有し、かつこれら部材の接合面同士を気密に封着して作成される上記製品に要求される耐熱性、気密性および耐候性を有するシリコン系の封着材料を既に開発している(特許文献1および特許文献2参照)。

しかし、このシリコン系の封着材料は、加熱硬化条件が好適条件からずれた場合(加熱硬化の硬化温度が高いもしくは加熱硬化の時間が長いなど)、過硬化が生じる。前記封着材料の過硬化が生じた場合、封着材料である樹脂硬化物が脆化し、封着部にクラックが生じる場合があった。封着部に発生するクラックの程度は、樹脂硬化物の脆化の程度によるため、封着条件によって大きく異なる。このため、シリコン系封着材料の製造ロット間で封着部のクラック発生無し、有りのバラツキが生じる場合がある。前記バラツキが原因で封着部の気密性、接着強度等の特性がバラツクことが懸念された。

[0007] 気密容器を製造する際に、気密封止する被封着物(気密容器)の形態や、封着部の厚みなどの条件が変わった場合、最適条件となるように、封着条件を検討することが必要となる。上記した樹脂硬化物の脆化の程度に起因する封着部の特性のバラツキが生じた場合、封着条件の検討が煩雑になる場合がある。

また、封着部のクラック発生は、封着部の厚さが厚くなればなるほど発生し易くなる傾向がある。したがって、特許文献1や特許文献2に記載のシリコン系封着材を使用する場合、封着部を厚膜化することが困難である場合があった。

[0008] また、ガラスやセラミックス基板上に形成された抵抗、導体、誘電体電極等の電子部品を水や埃から保護するために、前記電子部品上にオーバーコートが形成されたチップ抵抗や弾性表面波デバイスなどが知られている。オーバーコートは、次のようにして形成される。低融点ガラスフリット、低融点金属等の無機系オーバーコート材や、エポキシなどの有機系オーバーコート材を溶融させる、または、前記オーバーコート材が溶媒に溶解された溶液とする。次に、前記溶融されたオーバーコート材また

は前記オーバーコート材が溶解された溶液は電子部品の所望の部位に塗布される。塗布後、硬化することで形成される。なお、有機系オーバーコート材としては、過硬化時に樹脂硬化物が脆化しにくく硬化マージンや膜厚マージンの広いものが好ましい。さらに、オーバーコート材は、電気絶縁性、防水性、防湿性、耐熱性等に優れることが要求される。

[0009] さらにまた、電子部品へのオーバーコートの形成は、該電子部品が基板上に取り付けられた状態で実施される場合もある。しかし、該電子部品がディスプレイ、平面蛍光板、有機EL、FEDまたはSEDのように、熱に対して脆弱な構成要素を含んだデバイスに使用される場合、前記電子部品へのオーバーコートの形成は、300℃以下の低温で実施されることが好ましい。

[0010] 特許文献1:特開2001-207152号公報

特許文献2:特開2004-162039号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0011] したがって、本発明は、作業性に優れる硬化性シリコーン樹脂組成物であり、かつ、耐熱性、気密信頼性および接着強度の信頼性に優れた封着部またはオーバーコートとすることができる硬化性シリコーン樹脂組成物を提供することを本発明の目的とする。

また、本発明は、該硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて封着された気密容器を提供することを目的とする、さらにまた、本発明は、該硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成されたオーバーコートを備えた電子部品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明は、前記の目的を達成するべくなされたものである。

すなわち、本発明は、3官能以上の硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂、1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および耐火物フィラーを含有し、

前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および前記耐火物フィラーの総量に対して、

前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の量が10質量%以上であ

り、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の量が0.1～25質量%（ただし、前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の量に対して等量以下）であり、前記耐火物フィラーの量が10～80質量%である、ことを特徴とする硬化性シリコーン樹脂組成物（以下、封着材組成物と記すこともある。）を提供する。

[0013] 本発明の封着材組成物において、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、末端にシラノール基を有する直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂であることが好ましい。

またその末端にシラノール基を有する直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂の、B型粘度計で測定した30℃における粘度は、30～750cPであることが好ましい。

さらに、本発明の封着材組成物における前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂および前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の合計に対する前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の量が0.5～50質量%であることが好ましい。

また、前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および前記耐火物フィラーの総量に対する前記耐火物フィラーの量が55～75質量%であることが好ましい。

[0014] 本発明の封着材組成物は、さらに、ゲッター剤を、前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、前記耐火物フィラー、および前記ゲッター剤の総量に対して45質量%以下となる量で含んでもよい。

本発明の封着材組成物は、さらに、紫外線吸収剤を、前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、前記耐火物フィラー、および前記紫外線吸収剤の総量に対して3質量%以下となる量で含んでもよい。

[0015] また、本発明は、上記本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物で封着された気密容器を提供する。

また、本発明は、上記本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物の層を有す

る電子部品を提供する。

発明の効果

[0016] 3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および耐火物フィラーを含有する本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、気密容器の封着材として使用した場合に、従来の鉛系ガラスフリット(封着温度が400℃～550℃)を使用した場合に比べて、はるかに低い温度(130℃～300℃)で封着が可能である。これにより、気密容器内の構成要素、例えば、ディスプレイや平面蛍光板、LEDに使用される蛍光体、有機EL素子、FEDやSEDに使用される電界放出素子等が、封着時に熱劣化を受けるおそれが低減される。

[0017] また、気密容器が複層ガラスである場合、封着部におけるクラックの発生が防止される。さらに、複層ガラスに強化ガラスが使用されている場合には、封着時の加熱によって強化ガラス中の残留応力が低減または喪失して、ガラスの強度が損なわれるおそれが解消される。さらにまた、低温封着プロセスによる工程コストの低減を図ることができる。

[0018] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、気密容器の封着材として使用した場合に、封着部の接着強度に優れており、かつ該封着部の気密性に優れる。本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、従来の鉛系ガラスフリットで封着した場合と比較して、接着強度および封着部の気密性において遜色がない。

本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、有害性を指摘されている鉛を含まないので、対環境性にも優れている。

[0019] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、気密容器の封着材または電子部品等のオーバーコート材として使用した際、過硬化された場合に生じる樹脂硬化物の脆化およびそれによって生じる封着部またはオーバーコートでのクラックの発生が大幅に低減されている。

これにより、加熱硬化マージンが広がり作業性に優れ、かつ封着部の気密信頼性および接着強度信頼性に優れている。また、封着部またはオーバーコートを構成する樹脂硬化物は、高温下で使用した場合で生じる脆化が大幅に低減される。したがって、封着部またはオーバーコートでのクラックの発生が大幅に低減されている。

[0020] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物がゲッター剤を含有する場合、加熱硬化時の反応生成物として発生する水が除去される。したがって、樹脂硬化物中に残留する気泡量が大幅に低減されている。これにより、気密容器の封着材または電子部品等のオーバーコート材として本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物が使用された場合に、作業性に優れており、かつ封着部またはオーバーコートの外観、気密信頼性および接着強度信頼性に優れている。

また、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物が紫外線吸収剤を含有する場合、耐紫外線性、特に真空紫外域の波長の紫外線に対する耐真空紫外線性に優れている。このため、気密容器の封着材または電子部品等のオーバーコート材として本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物が使用された場合に、長期間紫外線照射にさらされても封着部またはオーバーコートの接着強度、気密性、および耐湿性などの特性が劣化することがない。

[0021] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物で封着された気密容器、すなわち、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて気密封止された気密容器は、封着部の接着強度および気密性に優れているため、信頼性に優れている。しかも封着時の過硬化や高温下での製品の使用による樹脂硬化物の脆化、およびこれによる封着部におけるクラックの発生が大幅に低減されている。したがって、前記気密容器の封着部の外観、気密信頼性および接着強度の信頼性に優れている。このため、本発明の気密容器は、作業性や長期の信頼性に優れている。

なお、本明細書において、気密容器の封止とは、気密容器を構成する基体間の接合面を気密に封着することを意味する。

[0022] また、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物の層を有する電子部品、すなわち、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成されたオーバーコートを備えた電子部品は、オーバーコートが電気絶縁性、防水性、防湿性、耐熱性等に優れる。したがって、電子部品が長期にわたって所望の性能を発揮することができる。特に、オーバーコート形成時の過硬化や高温下での製品の使用によるオーバーコートへのクラックの発生が抑制されているため、電気絶縁性等の特性に悪影響が生じるおそれがない。

図面の簡単な説明

[0023] [図1](a)、(b)は、リーク性評価に使用した試験サンプルのそれぞれの部品の平面図である。

[図2]組み立てられた状態のリーク性評価に使用した試験サンプルの部分断面図である。

[図3]接着性評価に使用した試験サンプルの斜視図である。

符号の説明

[0024] 1 : 封着材組成物
100、200: 基体
101 : 孔
300、301: 試験サンプル

発明を実施するための最良の形態

[0025] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂(以下、「硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂」という。)、1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂(以下、「直鎖ジオルガノシリコーン樹脂」という。)、および耐火物フィラーを含有する。本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の各成分について、以下詳細に説明する。

[0026] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、および直鎖ジオルガノシリコーン樹脂のシラノール基は、硬化性シリコーン樹脂組成物の他の成分と親和性がある。すなわち、耐火物フィラー表面、および随意に含まれるゲッター剤表面、紫外線吸収剤表面、と親和性があるため、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および随意に含まれるゲッター剤、紫外線吸収剤、の混合を均一かつ自在に制御できる。その結果、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および随意に含まれるゲッター剤、紫外線吸収剤、の特性を十分発現できる硬化性シリコーン樹脂組成物が得られる。該組成物(後述する部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂を含有するものも含む)は、気密容器に広く使用されるガラス、セラミックスおよび金属製の基体間の封着材、またはセラミックスもしくはガラス製の基板上に形成される抵抗、導体、誘電体電極等の電子

部品等に保護目的で形成されるオーバーコート材として好適である。なお、ここでいう基体間の封着とは、ガラス同士、またはセラミックス同士のような同種の基体間での封着と、ガラスーセラミックス間、セラミックス金属間、ガラスー金属間のような異種基体間での封着の両方を指す。

なお、本発明において、封着とは、封着後の構造体の内部空間を真空ないし減圧下においても、その真空ないし減圧を維持し、外部からのガスのリークを防止できる接着を意味する。

本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、これら基体間の封着、またはオーバーコートの形成を低温で行うことができ、接着強度が強く、接着加工性に優れ、かつ長期にわたって機械的耐熱性が高く、耐ガスリーク性がよく、気密保持性が高く、耐熱寸法安定性がよいなど、多数の特性を合わせもつ。

[0027] 一般に硬化性のシリコーン樹脂は、耐熱性、耐候性、耐湿性、電気特性などが優れるので、電気、電子、精密機器などの材料として多用される。硬化性のシリコーン樹脂にシリカのような補強用フィラーを配合し、強度向上を図ることも知られている。また、例えば、エポキシ樹脂で変成した硬化性シリコーン樹脂が、強度、耐熱性、耐湿性、離型性に優れており、さらに、これにシリカ等のフィラーを配合し、流動性、成形品の機械的強度を向上させた組成物が知られている(特開平7-316398号公報参照)。硬化性のシリコーン系樹脂またはその変成樹脂は比較的弾性率が小さいため、封着するガラス部材にかかる応力を小さくすることができ、熱膨張係数の違いによる歪を小さくすることができる。

[0028] 本発明における硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、2官能ケイ素モノマー(R_2Si-X_2)と3官能ケイ素モノマー($RSi-X_3$)とを、部分的に加水分解共縮重合することによって得られる(ただし、Rはメチル基またはフェニル基であり、ケイ素モノマー中にRが2個以上存在する場合、Rは同一であっても異なってもよく、同一であることが好ましい。Xは、水酸基、またはアルコキシ基、塩素原子などの加水分解可能な基であり、水酸基であることが好ましい。))。

本発明における硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂とは、Rとしてメチル基とフェニル基の両者を含む硬化性のシリコーン樹脂である。

なお、共縮重合時、1官能ケイ素モノマー (R_3Si-X) や4官能ケイ素モノマー ($Si-X_4$) を併用してもよい。

[0029] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、2官能ケイ素モノマーと3官能ケイ素モノマーとを、部分的に加水分解共縮重合することによって得られる。例えば、ジクロロジメチルシランとトリクロロフェニルシランとを加水分解共縮合させる方法、ジクロロジフェニルシランとトリクロロメチルシランとを加水分解共縮合させる方法などによって製造される。

硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、Xが加水分解されて生成したシラノール基を有する。硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、そのシラノール基によりさらに縮合が可能であり(硬化可能であり)、硬化させることにより最終的に実質的にシラノール基を有しない硬化物となる。硬化物は2官能ケイ素単位 (R_2SiO) と3官能ケイ素単位 ($RSiO_{3/2}$) からなり、全体として3官能以上である。硬化物は、1官能ケイ素単位 ($R_3SiO_{1/2}$) や4官能のケイ素単位 (SiO_2) を有していてもよい。

硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂における各ケイ素単位は、これら硬化物の各ケイ素単位とともに、Xが加水分解されて生成し、シリコーン樹脂の硬化性に寄与するシラノール基を含んだ各ケイ素単位をも意味する。例えば、シラノール基を有する2官能ケイ素単位は ($R_2Si(OH)-$) で表され、シラノール基を有する3官能ケイ素単位は ($RSi(OH)_2-$) や ($RSi(OH)=$) で表される。また、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂における各ケイ素単位のリモル比は原料である各ケイ素モノマーのリモル比に等しいと考えられる。

[0030] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、FT-IRから求めた、 $Si-O/Si-R$ の値が11.0~15.2であるのが好ましい。すなわち、 $Si-O$ のピーク面積(1250~950 cm^{-1} の範囲内に現れるピーク) (a)を、メチル基由来のピーク面積(1330~1250 cm^{-1} の範囲内に現れるピーク) (b)と、該メチル基由来のピーク面積(b)およびH-NMRから求めたフェニル基のリモル数/メチル基のリモル数の値(c)の積と、の和で除した値である。

$$(a) / [(b) + (c) \times (b)] = 11.0 \sim 15.2$$

一般的に硬化性のシリコーン樹脂のSiに結合するアルキル基が長鎖となるに従っ

て耐熱性が低下する。またフェニル基に代表される芳香族炭化水素基は、機械的耐熱性は最も短いアルキル基であるメチル基と同等あるいはそれ以上であり、その質量比が増えるに従って樹脂の被膜が固くなる一方、熱可塑性を帯びてくる。したがって、樹脂中のRの全数に対するフェニル基の数の比により、該樹脂の耐熱性、曲げ性等の機械的強度を調整することができる。本発明における硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂としては、H-NMRから求めたフェニル基モル数／メチル基モル数の値が0.1～1.2である、より好ましくは、0.3～0.9である。別の言い方をすると、樹脂中のRの全数に対するフェニル基の数の比が0.1～0.5である、より好ましくは0.2～0.5であるメチルフェニルシリコーン樹脂が好適である。また、FT-IRから求めたフェニル基由来のピーク高さ(3074cm^{-1})／メチル基由来のピーク高さ(2996cm^{-1})が0.1～1.2のメチルフェニルシリコーン樹脂も好ましい。

[0031] 本発明における硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、Si-NMRから求めた(2官能ケイ素単位と3官能ケイ素単位の合計)に対する2官能ケイ素単位のモル比(単に、2官能ケイ素単位のモル比ともいう)が0.05～0.55であり、0.2～0.4であることがより好ましい。

また、この硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は実質的に2官能ケイ素単位と3官能ケイ素単位のみからなるものが好ましい。このような硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、250℃以上の高温に長時間保持しても、容易に分解、変色することがなく、耐熱性にも優れる。

[0032] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂などで変性して使用することもできる。しかし変性する樹脂の量は少ないものが好ましく、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂としては実質的に変性されていない硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂が好ましい。

[0033] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物において、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および耐火物フィラーの総量に対する硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の配合量は10質量%以上である。硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂の量がこれよりも少ないと、耐火物フィラーの分散性、親和性が

悪くなり、結果として硬化物の接着強度の低下や気密性などの信頼性が低下する。
より好ましい硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂の量は上記3者の総計に対して
15～60質量%であり、さらに、20～45質量%が好ましい。

[0034] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物において、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、樹脂硬化物の脆化抑制剤である。すなわち、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を気密容器の封着材または電子部品等のオーバーコート材として使用した際、加熱硬化条件が好適条件からずれて過硬化が起こった場合に、硬化性のシリコーン樹脂組成物の硬化収縮を抑制することによって、樹脂硬化物の脆化およびそれによって生じる封着部またはオーバーコートでのクラックの発生を抑制する。直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、脆化抑制剤として耐熱性に優れており、かつ硬化性シリコーン樹脂組成物中に均一に分散可能である。また、該樹脂は直鎖構造であることにより、硬化後の硬化物に柔軟性を付与でき、封着部またはオーバーコートに発生するクラックを防止できると考えられる。

[0035] 直鎖ジオルガノシリコーン樹脂としては、直鎖ジアルキルシリコーン樹脂、直鎖ジアリールシリコーン樹脂、直鎖アルキルアリールシリコーン樹脂等が挙げられ、直鎖アルキルアリールシリコーン樹脂が好ましい。直鎖アルキルアリールシリコーン樹脂としては、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂中への分散性に優れるため、直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂が好ましい。また、直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂は他の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂に比較して耐熱性等の物性も良好であり、その配合により硬化性シリコーン樹脂の物性を低下させることが少ない。

[0036] 1～2官能の上記直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂との反応性を有する官能基を1個または2個有する。この官能基はケイ素原子に結合した水酸基(シラノール基)やケイ素原子に結合したアルコキシ基、塩素原子などの加水分解性基(すなわち、加水分解してシラノール基となる基)が好ましい。これら官能基を有する直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂と共縮重合反応して架橋することにより、封着部またはオーバーコートからの直鎖ジオルガノシリコーン樹脂のブリードアウトが防止される。

[0037] 上記官能基は直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の分子の両末端または片末端に存在

することが好ましい。片末端に2個の官能基が存在していてもよいが、通常は末端あたり1個の官能基を有し、2個の官能基を有する直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は分子の両末端に1個ずつ官能基を有する。官能基を有しない末端はトリオルガノシリル基で封鎖されていることが好ましい。1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、2種以上の混合物であってもよく、1官能のものと2官能のものの混合物であってもよい。好ましい直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は両末端にそれぞれシラノール基を有する2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂である。

[0038] 本発明における直鎖ジオルガノシリコーン樹脂としては両末端にシラノール基を有する直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂が最も好ましい。直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂は、前記2官能ケイ素モノマー(R_2Si-X_2)を、部分的に加水分解縮重合することによって得られる(ただし、Rはメチル基またはフェニル基であり、2個のRは同一であっても異なってもよい)。例えば、2個のRがメチル基とフェニル基である2官能ケイ素モノマーの加水分解縮重合、2個のRがメチル基である2官能ケイ素モノマーと2個のRがフェニル基である2官能ケイ素モノマーとの加水分解共縮重合、などにより得られる。直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂におけるフェニル基モル数/メチル基モル数の値および樹脂中のRの全数に対するフェニル基の数の比は、前記硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂のそれと同じ範囲にあることが、前記硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂との分散性が高い、などの理由で好ましい。

[0039] 直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、硬化性シリコーン樹脂組成物が過硬化された場合に生じる樹脂硬化物の脆化、すなわち硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化収縮を抑制するため、その分子量はできるだけ高いことが好ましい。直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の分子量が低い場合、硬化性シリコーン樹脂組成物中への均一分散性や被封着体との密着性は良いが(—OHが多いことによる)、過硬化された場合に生じる樹脂硬化物の脆化およびそれによって生じる封着部またはオーバーコートでのクラックの発生を抑制する効果は低下する。一方、分子量が高くなりすぎた場合、過硬化された場合に生じる樹脂組成物の硬化収縮が小さいため、樹脂硬化物の脆化およびそれによって生じる封着部またはオーバーコートでのクラックの発生を抑制する効果は発揮されるが、硬化性シリコーン樹脂組成物中への均一分散が困難になり、被封

着体との接着強度も低くなる。過硬化された場合に生じる樹脂硬化物の脆化およびそれによって生じる封着部またはオーバーコートでのクラックの発生を抑制する効果、および硬化性シリコーン樹脂組成物中への分散性や被封着体への密着性の点から、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は加熱処理により一定重合度範囲にしたものを使用することが好ましい。重合度の目安には、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の粘度を用いることができる。末端にシラノール基を有する直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂を例にとると、25℃における粘度(B型粘度計)は30～1700cPであることが好ましく、35～800cPであることがより好ましく、40～750cPであることがさらに好ましく、45～700cPであることがさらに好ましい。また、30℃における粘度(B型粘度計)は15～1600cPであることが好ましく、20～750cPであることがより好ましく、30～750cPであることがさらに好ましく、30～600cPであることがさらに好ましい。なお、この粘度は、B型粘度計を用いて後述する実施例に記載の条件に従って測定した粘度である。

[0040] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物における直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の配合量は、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂との相対量と組成物中の割合により調整される。直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の量は、まず硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の量に対して等量以下(すなわち、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂と硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の合計に対して、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂が50質量%以下)である必要がある。直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、主に、硬化物の脆化を抑制する作用を有する配合剤として使用される。本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の主たる硬化成分は硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂である。したがって、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の量が硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂よりも多くなると、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂よりもたらされる特性が低下するおそれが生じる。直鎖ジオルガノシリコーン樹脂と硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の合計に対する直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の量は0.5～50質量%が適当であり、1～40質量%が好ましく、特に3～30質量%が好ましい。

[0041] 上記硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂との相対量の範囲内において、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂および耐火物フィラーの

総量に対する直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の配合量は、0.1～25質量%であり、1～15質量%が好ましい。なお、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物がゲッター剤や紫外線吸収剤を含有する場合であっても、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の配合量は硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂および耐火物フィラーの総量に対して0.1～25質量%である。0.1質量%未満の場合には、樹脂硬化物の脆化抑制作用を発揮することができず、過硬化が起こった場合に封着部またはオーバーコートでクラックが発生し、封着部またはオーバーコートの外観、気密性および接着強度が悪化する。一方、25質量%を超える場合、硬化に要する時間が長くなる、封着部またはオーバーコートの強度が低下する。また、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の配合量が25%超である硬化性シリコーン樹脂を用いて封着された気密容器またはオーバーコートが形成された電子部品を長期間にわたって使用した場合、封着部やオーバーコートの分解が起きる懸念がある。

[0042] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物に含有される耐火物フィラーは、耐熱性の無機質粉末であり、具体的には、シリカ、アルミナ、窒化アルミニウム、ムライト、ジルコン、コーディエライト、 β -ユークリプタイト、 β -スポジュメン、 β -石英固溶体、フォルステライト、チタン酸ビスマス、チタン酸バリウム、酸化チタンなどである。もちろん、これらを併用することもできる。耐火物フィラーとしては、これらの中でもシリカまたはアルミナまたは窒化アルミニウムが好ましく、特に球状シリカまたは球状アルミナが好ましい。

[0043] 耐火物フィラーの平均粒径は0.1～130 μm であるのが好ましく、0.1～90 μm であるのがより好ましく、0.1～20 μm であるのがさらに好ましく、0.1～18 μm であるのがさらに好ましい。耐火物フィラーの平均粒径が0.1～20 μm であると、塗布作業性の良好な硬化性シリコーン樹脂組成物が得られる。平均粒径が0.1 μm 未満の場合、粒子同士が凝集して分散性が下がり、均一な組成物が得られにくくなる。また、増粘が生じるため、耐火物フィラーの配合量が制限されるという問題を有する。平均粒径が130 μm 超であると、粒子の沈殿が生じるため分散性が劣るようになり、やはり均一な組成物が得られにくくなる。

[0044] 上記したように、耐火物フィラーとしては、シリカまたはアルミナまたは窒化アルミニ

ウムが好ましく、特に球状シリカまたは球状アルミナが好ましい。ここで言うシリカやアルミナは、多孔質シリカや活性アルミナのように多孔質ではないことが好ましい。別の言い方をすると、耐火物フィラーは、比表面積が比較的小さいものであることが好ましい。具体的には、BET比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ 未満であることが好ましく、より好ましくは $30\text{m}^2/\text{g}$ 未満であり、さらに好ましくは $10\text{m}^2/\text{g}$ 未満である。特に $0.1\sim 8\text{m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する耐火物フィラーが好ましく、最も好ましい耐火物フィラーのBET比表面積は $0.5\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ である。

[0045] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物における耐火物フィラーの配合量は、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂および耐火物フィラーの総量に対して10～80質量%である。なお、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物がゲッター剤や紫外線吸収剤を含有する場合であっても、耐火物フィラーの配合量は硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂および耐火物フィラーの総量に対して10～80質量%である。10質量%未満の場合には、十分な耐熱性が発現することができない。80質量%を超える場合は、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂との分散性、親和性が悪くなり、結果として貼り合わせ作業性の低下、接着強度の低下が生じ、気密性などの信頼性が低下する。耐火物フィラーの量は上記3者の総量に対して30～75質量%が好ましく、特に55～75質量%が好ましい。

[0046] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を気密容器の封着材として使用する場合、上記平均粒径が $130\mu\text{m}$ 以下の耐火物フィラー以外に、より粒径が大きく($130\mu\text{m}$ 超)かつ粒径分布が狭い球状粒子をスペーサ材として少量配合することもできる。このような粒径が大きい耐火物フィラーを使用する場合、粒径が $150\sim 600\mu\text{m}$ の球状シリカ、高屈折率ガラス(チタン酸バリウムガラスなど)、ソーダライムガラス、セラミックス(ジルコニア、アルミナ、窒化ケイ素、 SiC など)、またはカーボンなどが好ましい。その配合量は硬化性のメチルフェニルシリコーン系樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂および耐火物フィラーの総量に対して0.1～15質量%(ただし、耐火物フィラーに対して50質量%以下)が好ましく、1～5質量%が特に好ましい。

また、このようなスペーサ材は、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物に配合する

のではなく、スペーサ材の周囲に本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を塗布したものを、気密容器の封着面等、所望の部位に配置し、その後加熱硬化することで、スペーサ材を固定してもよく、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を、気密容器の封着面等、所望の部位に塗布し、該塗布面にスペーサを散布し、その後加熱硬化してもよい。

- [0047] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、必要に応じてゲッター剤をさらに含有することができる。本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物に含有されるゲッター剤は、硬化性シリコーン樹脂組成物の加熱硬化時に副生物として発生する水を除去するものであり、吸湿剤または吸着剤として公知のものから広く選択することができる。但し、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、130℃～300℃の温度で加熱硬化されるため、ゲッター剤として使用される吸湿剤または吸着剤は、耐熱性に優れ、かつ硬化性シリコーン樹脂組成物中に均一に分散可能な粉末状の無機系の吸湿剤または吸着剤が好ましい。このような吸湿剤または吸着剤の具体例としては、ハイドロタルサイト類化合物、ゼオライト類(モレキュラーシーブズ)、多孔質シリカ、活性アルミナ、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化マグネシウムアルミニウム、シリカゲル、アルミノシリカゲルなどが挙げられる。

これらは目的に応じて1種のみ使用してもよく、または2種以上を組み合わせ使用してもよい。ゲッター剤としては、ハイドロタルサイト類化合物、ゼオライト類、多孔質シリカ、活性アルミナ、酸化カルシウムが好ましく、ハイドロタルサイト類化合物、ゼオライト類、酸化カルシウムが特に好ましい。ハイドロタルサイト類化合物は、比較的安価であり、硬化性シリコーン樹脂組成物への分散性に優れており、さらに加熱硬化時に反応生成物として発生する水の除去特性に優れる。

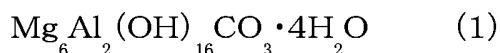
- [0048] 加熱硬化時に副生物として発生する水の除去特性、および硬化性シリコーン樹脂組成物への分散性の点から、ゲッター剤の粒子径は0.05 μm ～50 μm であることが好ましく、0.1 μm ～20 μm であることがより好ましく、0.1～15 μm であることがさらに好ましい。

また、ゲッター剤は、BET比表面積が10～700 m^2/g であることが好ましく、30～400 m^2/g であることがさらに好ましい。比表面積が大きすぎると、増粘性が高くなるの

で、硬化性シリコン樹脂組成物への配合量が制限される。また、接着強度が低下する。一方、水の除去特性の点からは、ゲッター剤は、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

ゲッター剤がハイドロタルサイト類化合物である場合、その粒子径は $0.05\sim 20\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $0.1\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。そのBET比表面積は $10\sim 250\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、特に $12\sim 220\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。

- [0049] 本発明で使用されるハイドロタルサイト類とは、下記式(1)で表されるハイドロタルサイト、及びそれと同形の化合物群、ならびにそれらを加熱脱水処理することによって得られる脱水型化合物群を包含するものである。

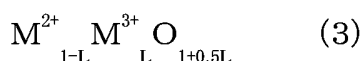


上記式(1)にて示されるように、ハイドロタルサイトは水酸化マグネシウム $\text{Mg}(\text{OH})_2$ において、2価のMgイオンの一部が3価のAlイオンにより置換されたものである。

- [0050] $[\text{M}^{\frac{2+}{1-L}}\text{M}^{\frac{3+}{L}}(\text{OH})_2][\text{A}^{\frac{n-}{L/n}}\cdot \text{ZH}_2\text{O}] \quad (2)$

上記式(2)中、 M^{2+} は2価の金属イオンを表し、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等が挙げられる。 M^{3+} は3価の金属イオンを表し、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Co^{3+} 等が挙げられる。上記の2価の金属及び3価の金属は、いずれも1種類に限定されるものではなく、複数種類の混合物でもよい。Lは $0.09\leq L\leq 0.33$ の範囲の数である。 A^{n-} は陰イオンを表し、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等の無機陰イオン、有機陰イオン、ヘテロポリアニオンなどが挙げられる。Zは0～8程度の数であり、金属陽イオンの2価と3価の比率や乾燥状態で変わるものである。

- [0051] また、上記の脱水型ハイドロタルサイト類化合物は、一般的には、下記式(3)により表される。



上記式(3)中、 M^{2+} は2価の金属イオンを表し、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等が挙げられる。 M^{3+} は3価の金属イオンを表し、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 In^{3+} 、 Co^{3+} 等が挙げられる。上記の2価の金属及び3価の金属は、いずれも1種類に限定されるものではなく、複数種類の混合物でもよい。Lは $0.09\leq L\leq 0.33$ の範囲の数

である。

- [0052] 上記に該当するハイドロタルサイト類化合物は、天然品または合成品のいずれであってもよく、市販品も使用可能である。市販品の具体例としては、協和化学工業社製の商品名キョーワード(KYOWAAD) 300、キョーワード1000、キョーワード2000、キョーワード2100、キョーワード2200、DHT-4A、DHT-4A-2、DHT-4C等が挙げられる。

本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物において、ゲッター剤として含有させるハイドロタルサイト類化合物は、特に限定されず上述のいずれの種類を用いても構わない。但し、上記ハイドロタルサイト類化合物は、水分含有量の少ないものが好ましい。この点から、上記例示したものの中でも、脱結晶水グレードのDHT-4A-2およびDHT-4C、または脱結晶水グレードのものをさらに乾燥させたタイプのキョーワード2000、キョーワード2100およびキョーワード2200が好ましい。

- [0053] また、上記ハイドロタルサイト類化合物は、アルカリ金属やアルカリ土類金属含有量の少ないものが好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属を含有すると、硬化性シリコーン樹脂組成物の特性、特に硬化特性にばらつきを生じさせるおそれがあるので好ましくない。上記例示したものの中でも、DHT-4Cは、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の含有量が約20ppmである。

- [0054] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物において、ゲッター剤の配合量は、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、およびゲッター剤の合計量に対して45質量%以下である。但し、硬化性シリコーン樹脂組成物にゲッター剤が含まれると、硬化が促進され作業性が低下する場合があるため、副生物として発生する水が封着部やオーバーコートに性能にほとんど影響を与えないのであれば、ゲッター剤は含まないほうが好ましい。

ゲッター剤を含む場合は、0.1～45質量%が好ましく、0.5～40質量%が特に好ましい。なお、硬化性シリコーン樹脂組成物がさらに紫外線吸収剤を含有する場合であっても、ゲッター剤の配合量は硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂、耐火物フィラー、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂およびゲッター剤の総量に対して0.1～45質量%であることが好ましい。0.1質量%未満の場合には、加熱硬化時に反応生成物

として発生する水の除去特性を十分に発現することができない場合がある。45質量%を超える場合は、増粘性が高すぎて硬化性シリコーン樹脂組成物との分散性および親和性が悪化し、塗布性が低下する。

[0055] また、ゲッター剤の配合量が45質量%を超える場合、以下の点からも好ましくない。

(1)硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化が促進されるようになり、封着時またはオーバーコート形成時の作業性が低下する。(2)被封着体を構成する部材または電子部品等オーバーコートを形成する対象との接着性が悪化し、十分な接着強度が得られない。(3)被封着体を構成する部材または電子部品等オーバーコートを形成する対象との密着性および塗布性が悪化する。気密容器の場合、内部空間へガスがリークして、真空ないし所望の減圧が維持できなくなる。

[0056] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、必要に応じて紫外線吸収剤をさらに含有することができる。

硬化性シリコーン樹脂組成物に含有させる紫外線吸収剤は特に限定されず、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の有機系の紫外線吸収剤であってもよい。但し、硬化性シリコーン樹脂組成物は、130℃～300℃の温度で加熱硬化されるため、紫外線吸収剤は、耐熱性に優れ、かつ硬化性シリコーン樹脂組成物中に均一に分散可能な粉末状の無機系の紫外線吸収剤であることが好ましい。このような無機系の紫外線吸収剤の具体例としては、スピネル型構造酸化物(T_2O_4) [$T = \text{Cu}-\text{Cr}-\text{Mn}$ 、 $\text{Fe}-\text{Mn}$ 、 $\text{Co}-\text{Fe}-\text{Cr}$ 、 $\text{Co}-\text{Cr}-\text{Ni}$ 、 $\text{Ni}-\text{Mn}-\text{Fe}-\text{Co}$ など]、酸化鉄(鉄黒)、カーボンブラック、チタンブラック、黒鉛などが挙げられる。これらは目的に応じて1種のみで使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

これら粉末状の無機系の紫外線吸収剤は、平均粒径が0.01～5 μm であることが好ましく、特に0.01～2 μm であることが好ましい。

[0057] 紫外線吸収剤は、安価であることから、カーボンブラックが好ましい。カーボンブラックとしては、チャンネルブラック、ファーンズブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックが挙げられ、いずれの種類を用いても構わない。但し、紫外線吸収特性と硬化

性シリコーン樹脂組成物への分散性の点から、カーボンブラックの粒子径は15～70 nmであることが好ましく、15～60nmであることがさらに好ましい。

また、本発明におけるカーボンブラックは、フタル酸ジブチル(DBP)吸収量(JIS K6217-4)が $50\sim 300\text{cm}^3/100\text{g}$ であることが好ましく、 $80\sim 250\text{cm}^3/100\text{g}$ であることがさらに好ましい。DBP吸収量が高すぎると、増粘性が高くなるのでカーボンブラックの配合量が制限される。また、接着強度が低下する。DBP含有量が低すぎると、硬化性シリコーン樹脂組成物中における分散性が悪化する。

また、カーボンブラックのDBP含有量を下げするためには、一般的にK等のアルカリ金属がカーボンブラックに添加される。しかしながら、アルカリ金属の添加は、硬化性シリコーン樹脂組成物の特性、特に硬化特性にばらつきを生じさせるおそれがあるので好ましくない。

[0058] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物における紫外線吸収剤の配合量は、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラーおよび紫外線吸収剤の総量に対して5質量%以下である。但し、硬化性シリコーン樹脂組成物に紫外線吸収剤が含まれると、硬化が促進され作業性が低下する場合があるため、封着部やオーバーコートにおいて紫外線による影響がほとんどないのであれば、紫外線吸収剤は含まないほうが好ましい。

紫外線吸収剤を含む場合は、0.1～3質量%が好ましく、0.2～3質量%がより好ましい。

紫外線吸収剤の量が0.2～3質量%である場合、硬化性シリコーン樹脂組成物が耐真空紫外線性に優れており、真空紫外域の波長の紫外線にさらされても封着部またはオーバーコートの接着強度、気密性、および耐湿性などの特性が劣化することはない。

5質量%を超える場合は、増粘性が高すぎて硬化性シリコーン樹脂組成物との分散性、親和性が悪化する。また、紫外線吸収剤の配合量が5質量%を超える場合、さらに以下の点で好ましくない。

(1)硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化が促進されるようになり、封着時またはオーバーコート形成時の作業性が低下する。(2)被封着体を構成する部材または電子部

品等オーバーコートを形成する対象との接着性が悪化し、十分な接着強度が得られない。(3)被封着体を構成する部材または電子部品等オーバーコートを形成する対象との密着性および塗布性が悪化する。気密容器の場合、内部空間へガスがリークして、真空ないし所望の減圧が維持できなくなる。

[0059] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物には、硬化性のメチルフェニルシリコーン系樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および随意に含まれるゲッター剤、紫外線吸収剤などの成分以外の他の成分を含有させてもよい。このような他の成分としては、以下の成分が挙げられる。

(1)硬化性シリコーン樹脂組成物として機能する成分以外の成分(溶剤等)。

(2)硬化性シリコーン樹脂組成物に残る成分(シリコーン樹脂硬化触媒や着色顔料等)。

[0060] これら成分の硬化性シリコーン樹脂組成物中の含有量は、特に限定されないが、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物やそれから得られる硬化性シリコーン樹脂組成物の成形体の特性を阻害しない量である。(1)の成分は、溶剤を除いて、硬化性シリコーン樹脂組成物の構成成分の総量に対して20質量%以下が好ましい。溶剤の量は、硬化性シリコーン樹脂組成物を、液状で使用する、ペースト状で使用する、固体状で使用する、などの使用法、その他に応じて任意であるが、通常は硬化性シリコーン樹脂組成物の構成成分の総量に対して50質量%以下が好ましい。

[0061] 一方(2)の成分の具体例およびその好適量(ただし、溶剤を除いた硬化性シリコーン樹脂組成物の構成成分の総量に対する質量%)として、例えば、以下のものがある。硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂の硬化促進のためのアミン系硬化剤などを5質量%以下、硬化性シリコーン樹脂組成物のポットライフ向上、組成物中の各構成成分の分散性の向上、ならびに気密容器の封着材として使用する場合には封着性向上などの目的で、松やに、ロジン、ロジン誘導体などの粘着性付与剤を5質量%以下、または着色顔料を5質量%以下配合することができる。

[0062] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および必要に応じてゲッター剤、紫外線吸収剤を混合して均一な組成物とすることにより得られる。

硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂は、通常溶剤に溶解した溶液(ワニス)で輸送、保管などの取り扱いを受ける。本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、このワニスを用い、これと直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および必要に応じてゲッター剤、紫外線吸収剤を混合して製造することができる。このようにして製造されたものは流動性を有するペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物となる。

また、ワニスから溶剤を除去した後、硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂を所望の溶剤で溶解し、これに直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火性フィラー、および必要に応じてゲッター剤、紫外線吸収剤を混合することでペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物としてもよい。

[0063] また、ワニスから、予め溶剤を除去した後、溶剤がない硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂と、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および必要に応じてゲッター剤、紫外線吸収剤を混合することで固体状の硬化性シリコーン樹脂組成物とすることもできる。固体状の組成物とする場合、溶剤を揮発させて除去する温度は、使用する溶媒の種類にもよるが、70～180℃であり、好ましくは70～140℃である。

また、ワニスと、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および必要に応じてゲッター剤、紫外線吸収剤と、を混合した後、溶剤を除去して固体状の硬化性シリコーン樹脂組成物とすることもできる。

さらに、固体状の硬化性シリコーン樹脂組成物に溶剤を混合することで、ペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物とすることもできる。

ワニスにおける溶剤の使用量は5～50質量%であるのが好ましい。5質量%未満では硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂の溶解作用が不十分で各構成成分を均質に混合することが困難となりやすい。50質量%を超えると各構成成分を混合した場合、溶剤が相分離を起こしやすく、また各構成成分を混合した後、溶剤を除去する場合に、多大なエネルギーを要する。

[0064] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂のワニス化に用いる溶剤は特に限定されるものではなく、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂を溶解する溶剤であればいずれでもよい。例えば、キシレン、トルエン、ベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶媒;メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸nプロピ

ル、酢酸ブチル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、1-プロパノール、2-プロパノール、アリルアルコール等の沸点100℃以下の溶媒等を用いることができる。

後述するように、硬化性シリコーン樹脂組成物を溶媒に溶解させたペースト状の状態で使用する場合には、硬化性シリコーン樹脂組成物を塗布した後、加熱して溶媒を揮発させて除去することが容易であることから後者がより好ましい。

[0065] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、取扱性に優れることから、溶剤を含んだ、好ましくは溶剤を3～40質量%含んだ、ペースト状の状態で使用することが好ましい。固体の状態で使用する場合、その形状は特に限定されず、シート状、ワイヤー状、スティック状などの形状に成形されていてもよい。

なお、固体状の硬化性シリコーン樹脂組成物を溶剤に溶かしてペースト状とするために使用される溶剤としては、前記ワニス化に使用される溶剤と同様の溶剤が使用でき、好ましい態様も同様である。

[0066] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂は、硬化性シリコーン樹脂組成物中で部分的に重合させたメチルフェニルシリコーン樹脂(単に、部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂ともいう)として存在させることができる。部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂は、原料の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の脱水縮合反応がある程度進行しているので、原料の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂に比較して、被封着物を封着する時、または、オーバーコートを形成する時の水分の発生が少ない。したがって部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂を含む硬化性シリコーン樹脂組成物は、原料の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂に比較して気泡発生のおそれがより少なくなり、封着部またはオーバーコートの外観、気密信頼性および接着強度信頼性を向上させることができる。また、部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂は、原料の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂に比較して高粘度液体ないし熔融粘度の高い固体であり、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を成形体とする場合に適した性質を有する。例えば、被封着物またはオーバーコートを形成する対象の所定部位に配置した硬化性シリコーン樹脂組成物を硬化させる際に、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂が流動して所定部位からはみ出すおそれが少なくなる。

[0067] また、部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂は、原料の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂に比較して硬化時の収縮が少ないため、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物として適した性質を有する。例えば、過硬化された場合に生じる樹脂組成物の硬化収縮が少ないため、樹脂硬化物の脆化およびそれによって生じる封着部またはオーバーコートでのクラックの発生が抑制される。

[0068] なお、部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂は、その原料である硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の硬化が部分的に進んだ状態にある硬化性のメチルフェニルシリコーン樹脂である。本発明における硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂とは、部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂の原料である硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂を意味するとともに、この部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂をも意味する。

以下、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の製造段階で、特に硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の部分的な重合を行ったものを部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂という。

[0069] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の部分的な重合は、通常、原料の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の加熱による硬化反応が完全に終了しない程度で停止することにより行われる。例えば、通常の硬化反応の場合よりも低温で加熱する、通常の硬化に必要な時間よりも短時間加熱する、などの方法で原料の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂を部分的に硬化して得られる。硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の部分的な重合を行うには、例えば120℃～180℃の温度で重合を行い、架橋反応が進行しない、つまりゲル化がおこらないところで反応を停止する。

[0070] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の部分的な重合は、直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および随意に含まれるゲッター剤、紫外線吸収剤を混合する前の樹脂のみの段階で実施してもよく、または直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、耐火物フィラー、および随意に含まれるゲッター剤、紫外線吸収剤を混合した後の組成物中で実施してもよく、あるいはその組成物製造の過程で実施してもよい。

また、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂をワニス状態で使用する場合は、溶剤が存在する状態で行ってもよく、溶剤を除去した後に行ってもよい。通常は、上記のようにワニスから溶剤を除去し、引き続きその状態でさらに温度を上昇させて硬化

性メチルフェニルシリコーン樹脂の部分的な重合を行うことが好ましい。硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の部分的な重合は、架橋反応が進行する前に反応を停止させるため、硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂を含有する組成物の粘度や溶媒への溶解性を目安にしながら120～180℃の温度で実施する。なお、硬化反応が比較的遅く、粘度を目安とした反応の停止が容易であることから、部分的な重合は120～140℃の温度で実施することが好ましい。

[0071] 部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂を含む本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、シート状、ワイヤー状、スティック状などの形状に成形された成形体として使用してもよい。例えば、上記のように加熱して部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂とした硬化性シリコーン樹脂組成物は、熱可塑的な特性を有する組成物となり、加熱状態でこの熱可塑的な特性を有する組成物を鋳型に鋳込んで成形することができる。具体的には、フッ素樹脂などで作製した鋳型やシートまたはサイトップなどのフッ素樹脂で離型材処理した鋳型を用いて、シート状、ワイヤー状、スティック状などの所望の様々な形状の成形体に成形することができる。得られたシート状、ワイヤー状、スティック状などの形状をした硬化性シリコーン樹脂組成物の成形体は、その形状のまま気密容器を構成する基体間の接合面の封着、またはオーバーコート形成に適用できる。

または、部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂を含む本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、上記した好適な溶剤に溶解されたペースト状の状態で使用してもよく、取扱性に優れることからむしろ好ましい。ペースト状の状態で使用する場合、溶剤の配合量は上記した通りである。

[0072] 硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の脱水縮合による硬化は、通常加熱のみで進行し、該樹脂のシラノール基同士の脱水縮合反応、該樹脂のシラノール基と直鎖ジオルガノシリコーン樹脂のシラノール基との脱水縮合反応、該樹脂のシラノール基と耐火物フィラー表面のシラノール基の脱水縮合反応等により溶剤に不溶の硬化物が形成される。例えば、被封着物に塗布された硬化性シリコーン樹脂組成物は、140℃以上、好ましくは180℃から300℃の温度で1～120分間加熱するのみで該樹脂が硬化し、不溶化して、封着材またはオーバーコート材となる。通常、硬化性シリコーン

ン樹脂組成物に溶剤が含まれている場合は、加熱の初期に揮発除去され、有機物などの非耐熱性物質が存在する場合は、硬化の際に揮発除去または分解除去される。但し、安定した硬化を行うためには、溶剤の揮発除去は、硬化性シリコーン樹脂組成物を硬化させる前に、より低い温度で実施することが好ましい。このような溶剤の揮発除去は、溶媒の種類にもよるが、たとえば100～140℃の温度で30～60分間実施する。

硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の硬化温度を下げるために硬化触媒を用いてもよく、触媒として亜鉛、コバルト、錫、鉄、ジルコニウムなどの有機金属塩や、第4級アンモニウム塩、アルミニウム、チタンなどのキレート類、各種のアミン類もしくはその塩類などが例示される。

[0073] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、後述するように、気密容器の封着材、電子部品のオーバーコート材として好ましく使用することができる。

また、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、気密容器を形成しない耐熱性シール剤としても使用することができる。このような用途として、たとえばアルミニウムなどの放熱基板と銅などの電極を貼り合わせて大電流用回路基板を作製する際に、耐熱性、耐電圧性および熱伝導性に優れた耐熱性シール剤として使用することができる。

[0074] 本発明の気密容器は、上記した本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物から得られた硬化物または硬化性シリコーン樹脂組成物の成形体から得られた硬化物を用いて封着され、封着部が気密に封止されている。

気密容器の形状および構成は特に限定されず、ガラス、セラミックス、金属製の基体で構成され、該基体間の接合面を気密封着させて作成される気密容器として公知のものを広く含む。したがって、気密容器を有する製品、例えばPDP、CRT、VFD、FED、SED、有機ELなどのディスプレイ製品や、液晶バックライトや照明に用いられる平面蛍光板などの光発光デバイス製品や、圧電振動子、LD、LED、複層ガラス、MEMSなど公知のものから広く選択することができる。

[0075] 気密容器を構成する基体がガラス製の場合、使用可能な材料としては、ソーダ石灰ガラス、ホウケイ酸ガラス、シリカガラス、無アルカリガラス、パイレックス(登録商標)ガラス等のガラスを使用することができる。

気密容器を構成する基体がセラミックス製の場合、使用可能な材料としては、酸化アルミニウム質焼結体、ムライト質焼結体、窒化アルミニウム質焼結体、窒化珪素質焼結体、炭化珪素質焼結体等のセラミックスを使用することができる。

気密容器を構成する基体が金属製の場合、使用可能な材料としては、鉄－ニッケル－コバルト合金(コバール)、鉄－ニッケル合金、ステンレス鋼、銅等の金属材料などが挙げられる。また、金属とセラミックスからなる複合体、例えばAl-SiC複合物にも使用可能である。

[0076] 本発明の気密容器は、気密容器を構成する基体間の接合面を上記した本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて封着することによって製造することができる。具体的には以下の手順で製造することができる。

気密容器を構成する基体表面上の接合面に該当する部位に沿って本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を配置する。ここで、溶媒を含んだペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物(部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂を含んだ組成物も含む)である場合、刷毛、スプレー、ディスペンサなどで被封着物に塗布することができる。一方、シート状等の硬化性シリコーン樹脂組成物の成形体(部分重合メチルフェニルシリコーン樹脂を含んだ成形体も含む)を使用する場合、その形状のまま150～200℃に加熱された基体表面の接合面に該当する部位に該成形体を配置する。本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の配置は、他の方法を用いて実施してもよく、例えばスプレー方式、スクリーン印刷方式、スピコート方式等により実施してもよい。

なお、いずれの場合であっても、気密容器を構成する基体間の接合面における本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の層厚は、500 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは400 μ m以下である。

[0077] 次に、溶媒を含んだペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物を使用する場合は、硬化性シリコーン樹脂組成物の塗布後、70℃～120℃で1～60分間加熱して溶媒を揮発させて除去する。その後、ペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物または硬化性シリコーン樹脂組成物の成形体どちらの場合も、170～200℃で数分間乾燥させ、硬化性シリコーン樹脂組成物を軟化させてから、170～200℃に加熱した状態で、基体同士を接合させる。

続いて、所定の温度条件、例えば140℃以上、好ましくは180℃から300℃の温度で1～120分間加熱して、硬化性シリコン樹脂組成物を加熱硬化させる。この際、必要に応じて気密容器を構成する基体同士を加圧する。

[0078] 従来の低融点ガラスフリットを用いた封着では、ガラスフリットの軟化温度以上の温度である400～550℃まで加熱する必要があったのに対して、本発明の硬化性シリコン樹脂組成物を用いることにより、封着温度が大幅に低温化されている。したがって、気密容器を封止する際に、該気密容器内の構成要素、例えば、ディスプレイ、平面蛍光板、またはLED等を使用される蛍光体、有機EL素子、FEDやSEDに使用される電界放出素子等が、封着時に熱劣化を受けるおそれが低減されている。

[0079] 気密容器が複層ガラスである場合、強度を高めるために強化ガラスを用いられることがある。強化ガラスは、加熱処理等により、ガラス表面付近に残留応力層を形成させたものである。従来の低融点ガラスフリットを用いた封着では、強化ガラスが高温にさらされることにより、強化ガラスに加えられた残留応力が低下または喪失するおそれがあった。

本発明の硬化性シリコン樹脂組成物を用いた場合、封着温度が大幅に低温化されているので、複層ガラスに強化ガラスを使用した場合であっても、強化ガラスの強度が損なわれるおそれが低減されている。

[0080] 特定の用途、例えば、CRT、VFD、FED、SED、有機ELなどのディスプレイ製品や、液晶バックライトや照明に用いられる平面蛍光板、または圧電振動素子において使用される気密容器の場合、気密容器の内部を真空状態または所定の真空度の減圧状態にすることが必要となる。したがって、このような用途の気密容器を製造するには、上記手順に加えて、気密容器の内部を真空排気する手順が必要となる。

この手順では、気密容器に真空排気するための孔を設けておき、この孔に真空ポンプを接続して気密容器の内部を真空排気すればよい。そして、気密容器内部が所望の真空度(例えば、 1.3×10^{-2} Pa程度)となった時点で封着材を用いて孔を気密に封止すればよい。

[0081] ここで使用する封着材は特に限定されず、気密容器を構成する基体の材料に応じて適宜選択することができる。Au/Sn、銀ロウ、Au/Geのような鉛を含まない金属

材料を用いて熔融封止してもよいし、従来の鉛系ガラスフリットでもよい。但し、封止を低温で行うことができ、また鉛を含まず対環境性に優れていることから、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を使用することが好ましい。

[0082] また、気密容器を真空排気するための別の手段として、気密容器の壁面を貫通するように排気管を設けておき、この排気管に真空ポンプを接続して気密容器の内部を真空排気することも可能である。この場合、気密容器内部が所望の真空度(例えば、 1.3×10^{-2} Pa程度)となった時点で排気管を加熱溶解させて、排気管の開口部分を気密に封止すればよい。または、気密容器内部が所望の真空度となった時点で、排気管を切断して、排気管の開口部を封着材を用いて気密に封止してもよい。

[0083] 本発明の電子部品は、抵抗、誘電体、導体電極等の電子部品であって、上記した本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物からなる層を有する、すなわち、硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成されたオーバーコートを備える。これらの電子部品は、オーバーコートを備えることで、埃や水から適切に保護される。

なお、電子部品は、上記したものに限定されず、埃や水から保護するためにオーバーコートが必要な公知の電子部品から広く選択することができる。

[0084] 本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて、電子部品上にオーバーコートを形成するには、以下の手順で実施すればよい。

まず、電子部品表面上の所望の部位に、本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物を配置する。ここで、具体的な配置手順は、気密容器の封着手順について上記したのと同様の手順で実施すればよい。この際、電子部品は、ガラスまたはセラミックス基板上に取り付けられた状態であってもよく、または基板に取り付ける前の電子部品単体の状態であってもよい。

次に、溶媒を含んだペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物を使用する場合は、硬化性シリコーン樹脂組成物の塗布後、70℃～120℃で1～60分間加熱して溶媒を揮発させて除去する。その後、ペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物または硬化性シリコーン樹脂組成物の成形体どちらの場合も、所定の温度条件、例えば140℃以上、好ましくは180℃から300℃の温度で1～120分間加熱して、硬化性シリコーン樹脂組成物を加熱硬化させることにより、オーバーコートが形成される。

実施例

[0085] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明の解釈はこれらの例によって限定されるものではない。

(例1～29)

表1～5に示す特性[フェニル基のモル数/メチル基のモル数]を有する硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂を含むワニスと、攪拌しながら、減圧下120℃で1時間加熱することにより、溶媒を除去し、樹脂を部分的に重合させた。

次に、得られた硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂と、溶媒(酢酸エチル)とを表1の比率(質量比)に従って混合して粘度の高い硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂溶液を得た。

フェニル基のモル比は、¹H-NMRおよびFT-IRによって測定した。

得られた硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂溶液に表1～5に記した配合量で耐火物フィラー(球状シリカ)、両末端にシラノール基を有する2官能の直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂等を添加して混練し、ペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物を得た。この直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂としては、市販の2官能の直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂から低沸点化合物を除去し、重合度を高めるため、減圧下180℃で5時間加熱し攪拌することにより得たものを使用した。

なお、直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂の粘度は、B型粘度計(ブルックフィールド社製、商品番号:LVDV-II)を用いて測定した。スピンドルはSC4-31を用い、測定温度を30℃とした。回転数は、例1～77は毎分100回転、例78～80、84～86は毎分50回転、例81～83、87～89は毎分10回転とした。

得られたペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物について以下に示す評価を実施した。結果を表1～5に示す。なお、以下に示す評価では、各々同一組成物を用いてサンプルを複数個(2～10個)作成した。表に示す評価結果が範囲で示されている場合、これら複数のサンプル間での測定結果のバラツキを示している。

[0086] 塗布性&貼り合わせ性評価

得られたペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物を、ディスペンサを用いてガラス材料(ソーダライムガラス)製の基板上に塗布した際の塗布性を以下の評価基準に基

づき評価した。

○ :硬化性シリコーン樹脂組成物の流動性がよく、均一に平坦性よく塗布することができた。

× :硬化性シリコーン樹脂組成物の流動性が劣り、均一に平坦性よく塗布することができない。

[0087] 熱分解性評価

ペースト状の硬化性シリコーン樹脂組成物をアルミニウムカップに厚さ $100\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ になるように塗布し、 70°C で30分間、 120°C で20分間加熱して溶媒を揮発させて除去した後、 250°C で1時間または 300°C で1時間加熱して硬化性シリコーン樹脂組成物を加熱硬化させて試験サンプルを得た。該サンプルを 300°C まで加熱した際の質量減少を熱天秤(TGA、TAインスツルメンツ社製)を用いて測定した。測定は、乾燥空気中で実施し、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で行った。熱分解性評価の評価基準は以下の通りである。

○ : 300°C まで加熱した際の質量減少が1%以下。

× : 300°C まで加熱した際の質量減少が1%超。

[0088] 気密性評価

気密性評価は、以下の手順で実施した。

図1は、気密性評価に使用した試験サンプルの構成部品を示した平面図である。(a)は平板状の基体100であり($70\times 70\times 3\text{mm}$)であり、中央に直径6mmの孔101を有する。(b)は平板状の基体200($80\times 80\times 3\text{mm}$)である。試験サンプルの材料としては、ガラス材料(ソーダライムガラス)を使用した。図2は、組み立てられた状態の試験サンプルの側部断面図である。

図1に示す基体100の周縁部に沿ってペースト状の封着材組成物1を、ディスペンサを用いて塗布した。スペーサ用に約 $\phi 100\mu\text{m}$ のガラスビーズを封着材組成物1(硬化性シリコーン樹脂組成物)上に均一になるように散布した後、 70°C で30分間、 120°C で20分間加熱して溶媒を揮発させて除去し、さらに 200°C で5～10分乾燥させた。

[0089] 次に、 200°C に加熱した状態で、図2に示すように、基体200上に基体100を配置

し、基体100を上方から加圧しながら、250℃または300℃で1時間加熱硬化して、気密性評価用の試験サンプルを作製した。その後、リークの有無を測定した。

なお、封着材組成物1の厚さは約100 μm である。

- [0090] リークの有無の測定は、ULVACヘリウムリークディテクターHELIOTを用いたフード法により行った。最初に孔101に真空ポンプを接続して、バックグラウンド値が $1\sim 9 \times 10^{-11} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ になるまで試験サンプル内を排気した後、フード内にヘリウムガスを導入し、5分間ヘリウムガスのリーク速度を測定し、ヘリウムガスのリーク速度の最大値を記録してリークの有無を確認した。それぞれの表において、リークが認められなかった場合を○とし、リークが認められた場合を×とした。

[0091] 接着性評価

図3は、接着性評価に使用した試験サンプルを示した斜視図である。図3に示すように、板状の試験サンプル300、301の端部(10mm×3mm)を、硬化性シリコーン樹脂組成物1を用いて貼り合わせて、接着性評価用の試験サンプルを作成した。試験サンプルの材料には、塗布性評価、気密性評価、真空封着性評価と同じくガラス材料(ソーダライムガラス)を使用した。なお、試験サンプル300、301のサイズは10mm×100×6mmであった。

また、硬化性シリコーン樹脂組成物の塗布、乾燥および加熱硬化は、上記と同様の手順で実施した。接着性評価では、テンシロン(オリエンテック社製)を用いて、JIS K6850と同様の手順で引っ張り試験を行い封着部の接着強度を測定した。引っ張り速度は5mm/minで行った。

[0092] (例30～41)

耐火物フィラーとして球状シリカの代わりに平均粒径0.7 μm の球状アルミナ(BET比表面積 $2\text{m}^2/\text{g}$)を用い、その他の条件をそれぞれ表6、7に示す条件としたこと以外は例1と同様に実施した。結果を表6、7に示す。

(例62～69)ゲッター剤として、粒子径0.5 μm (カタログ値)、BET比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ (カタログ値)のハイドロタルサイト(商品名キョーワード2200、協和化学工業株式会社製)を用い、その他の条件をそれぞれ表10に示す条件としたこと以外は例1と同様に実施した。結果を表10に示す。

(例42～61)

紫外線吸収剤として粒子径48nm、DBP吸収量 $140\text{cm}^3/100\text{g}$ のカーボンブラックを用い、その他の条件をそれぞれ表8、9に示す条件としたこと以外は例1と同様に実施した。結果を表8、9に示す。

(例70～77)

ゲッター剤として、粒子径 $0.5\mu\text{m}$ (カタログ値)、BET比表面積 $150\text{m}^2/\text{g}$ (カタログ値)のハイドロタルサイト(商品名キョーワード2200、協和化学工業株式会社製)と紫外線吸収剤として粒子径48nm、DBP吸収量 $140\text{cm}^3/100\text{g}$ のカーボンブラックとを用い、その他の条件をそれぞれ表11に示す条件としたこと以外は例1と同様に実施した。結果を表11に示す。

(例78～89)

直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂として、粘度が500cpまたは1400cpである直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂を用い、表12、13に示す条件としたこと以外は例1と同様に実施する。結果を表12、13に示す。

[0093] [表1]

表1

材 料	例1					例2					例3					例4					例5				
	硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]					38					36					32					20				
	フェニル基のモル数/メチル基の モル数					0.6					0.6					0.6					0.6				
	フィラー 配合量[質量部]					60.0					60.0					60.0					60.0				
	フィラー粒子径[μm]					1					1					1					1				
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂配合量[質量部]					0					4					8					20				
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)					-					40					40					40				
	ゲッター剤配合量[質量部]					0					0					0					0				
	ゲッター剤粒子径[μm]					-					-					-					-				
	ゲッター剤比表面積[m ² /g]					-					-					-					-				
封 着 材 形 態	ペースト					ペースト					ペースト					ペースト					ペースト				
組 成 物 : 溶 剤	9:1					9:1					9:1					9:1					9:1				
塗 布 性	○					○					○					○					○				
貼 り 合 わ せ 性	○					○					○					○					○				
封 着 温 度 [°C]	300					250					300					250					300				
熱 分 解 性	○					○					○					○					○				
気 密 性	×					○					○					○					○				
ガラスへの接着[MN/m ²]	0~10					12~18					15~18					15~18					15~18				
価																					8以下				

[0094] [表2]

表2

材 料	例6	例7	例8	例9	例10
	硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]	36	32	20	20
	フェニル基のモル数/メチル基の モル数	0.6	0.6	0.6	0.6
	フィラー 配合量[質量部]	60.0	60.0	60.0	60.0
	フィラー粒子径[μm]	1	1	1	1
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂配合量[質量部]	2	4	8	20
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)	90~130cP	90~130cP	90~130cP	800cP
	ゲッター剤配合量[質量部]	0	0	0	0
	ゲッター剤粒子径[μm]	-	-	-	-
	ゲッター剤比表面積[m ² /g]	-	-	-	-
封 着 材 形 態	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
組 成 物 : 溶 剤	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
塗 布 性	○	○	○	×	×
貼 り 合 わ せ 性	○	○	○	×	×
封 着 温 度 [°C]	300 250 300 250 300 250	300 250 300 250 300 250	300 250 300 250 300 250	300 250 300 250 300 250	300 250 300 250 300 250
熱 分 解 性	○	○	○	○	○
気 密 性	○	○	○	○	○
特 性 評 価	ガラスへの接着[MN/m ²]	15~18 10~15 15~18 10~15 15~18 10~15	15~18 10~15 15~18 10~15 15~18 10~15	8以下	5~8

[0095] [表3]

表3

材 料	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]	35	33.25	31.5	28	33.25	31.5	28
フェニル基のモル数/メチル基の モル数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
フィラー 配合量[質量部]	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
フィラー粒子径[μm]	1	1	1	1	1	1	1
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 配合量[質量部]	0	1.75	3.5	7	1.75	3.5	7
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)	-	40	40	40	90~130cP	90~130cP	90~130cP
ゲッター剤配合量[質量部]	0	0	0	0	0	0	0
ゲッター剤粒子径[μm]	-	-	-	-	-	-	-
ゲッター剤比表面積[m^2/g]	-	-	-	-	-	-	-
封 着 材 形 態	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
組成物:溶剤	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
塗布性	○	○	○	○	○	○	○
貼り合わせ性	○	○	○	○	○	○	○
封着温度[°C]	300	250	300	250	300	250	300
熱分解性	-	○	○	○	○	○	○
気密性	×	○	○	○	○	○	○
ガラスへの接着[MN/m ²]	0~10	-	10~15	9~14	10~15	9~14	10~17
特 性 評 価							

[0096] [表4]

表4

材 料	例18	例19	例20	例21	例22	例23	例24
硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]	30	28.5	27	24	28.5	27	24
フェニル基のモル数/メチル基の モル数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
フィラー配合量[質量部]	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
フィラー粒子径[μm]	1	1	1	1	1	1	1
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂配合量[質量部]	0	1.5	3	6	1.5	3	6
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)	-	40	40	40	90~130cP	90~130cP	90~130cP
ゲッター剤配合量[質量部]	0	0	0	0	0	0	0
ゲッター剤粒子径[μm]	-	-	-	-	-	-	-
ゲッター剤比表面積[m ² /g]	-	-	-	-	-	-	-
封 着 材 形 態	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
組成物: 溶剤	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
塗布性	○	○	○	○	○	○	○
貼り合わせ性	○	○	○	○	○	○	○
封着温度[°C]	300	250	300	250	300	250	300
熱分解性	-	-	○	○	○	○	○
気密性	-	-	○	○	○	○	○
ガラスへの接着[MN/m ²]	10~14	9~13	10~15	9~13	10~16	9~13	10~16
特 性 評 価							

[0097] [表5]

表5

材 料	例25				例26				例27				例28				例29			
	硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]				20				19				16				19			
封 着 材 形 態	フェニル基のモル数/メチル基の モル数				0.6				0.6				0.6				0.6			
	ファイラー 配合量[質量部]				80.0				80.0				80.0				80.0			
	ファイラー粒子径[μm]				1				1				1				1			
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂配合量[質量部]				0				1				6				1.5			
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30℃)				-				40				40				90~130			
	ゲッター剤配合量[質量部]				0				0				0				0			
	ゲッター剤粒子径[μm]				-				-				-				-			
	ゲッター剤比表面積[m ² /g]				-				-				-				-			
	形態				ペースト				ペースト				ペースト				ペースト			
	組成物:溶剤				9:1				9:1				9:1				9:1			
作 業 性	塗布性				x				x				x				x			
	貼り合わせ性				x				x				x				x			
特 性 評 価	封着温度[℃]				300				250				300				250			
	熱分解性				-				-				-				-			
	気密性				-				-				-				-			
	ガラスへの接着[MN/m ²]				0~				-				4~6				5~8			

[0098] [表6]

表6

材 料	例30		例31		例32		例33		例34		例35	
	硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]		31.5		28		33.25		31.5		28	
フェニル基のモル数/メチル基の モル数	0.6		0.6		0.6		0.6		0.6		0.6	
フィラー 配合量[質量部]	65.0		65.0		65.0		65.0		65.0		65.0	
フィラー粒子径[μm]	0.7		0.7		0.7		0.7		0.7		0.7	
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂配合量[質量部]	1.75		3.5		7		1.75		3.5		7	
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)	40		40		40		90~130cP		90~130cP		90~130cP	
ゲッター剤配合量[質量部]	0		0		0		0		0		0	
ゲッター剤粒子径[μm]	-		-		-		-		-		-	
ゲッター剤比表面積[m^2/g]	-		-		-		-		-		-	
封 着 材 形 態	ペースト		ペースト		ペースト		ペースト		ペースト		ペースト	
組成物:溶剤	9:1		9:1		9:1		9:1		9:1		9:1	
塗布性	○		○		○		○		○		○	
貼り合わせ性	○		○		○		○		○		○	
封着温度[°C]	300	250	300	250	300	250	300	250	300	250	300	250
熱分解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
気密性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラスへの接着[MN/m^2]	10~15	9~13	10~15	9~13	10~15	9~13	10~17	9~13	10~17	9~13	10~17	9~13

[0099] [表7]

表7

材 料	例36	例37	例38	例39	例40	例41
	硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]	27	24	28.5	27	24
フェニル基のモル数/メチル基の モル数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
フイラー 配合量[質量部]	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
フイラー粒子径[μm]	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂配合量[質量部]	1.5	3	6	1.5	3	6
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)	40	40	40	90~130cP	90~130cP	90~130cP
ゲッター剤配合量[質量部]	0	0	0	0	0	0
ゲッター剤粒子径[μm]	-	-	-	-	-	-
ゲッター剤比表面積[m^2/g]	-	-	-	-	-	-
封 着 材 形 態	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
組 成 物 : 溶 剤	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
塗 布 性	○	○	○	○	○	○
貼 り 合 わ せ 性	○	○	○	○	○	○
封 着 温 度[°C]	300 250	300 250	300 250	300 250	300 250	300 250
熱 分 解 性	○	○	○	○	○	○
気 密 性	○	○	○	○	○	○
価 値	10~15 9~13	10~15 9~13	10~15 9~13	10~17 9~13	10~17 9~13	10~17 9~13
ガラスへの接着[MN/m ²]						

[0100] [表8]

表8

材料	例42	例43	例44	例45	例46	例47	例48	例49	例50	例51
硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂配合量[質量部]	33.25	31.5	28	33.25	31.5	28	31.5	28	31.5	28
フェニル基のモル数/メチル基のモル数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
フイラー配合量[質量部]	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.0	64.0	64.0	64.0
フイラー粒子径[μm]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂配合量[質量部]	1.75	3.5	7	1.75	3.5	7	3.5	7	3.5	7
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂粘度[cP](at 30°C)	40	40	40	90~130cP	90~130cP	90~130cP	40	40	90~130cP	90~130cP
ゲッター剤配合量[質量部]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ゲッター剤粒子径[μm]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
ゲッター剤比表面積[m^2/g]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
カーボン粒子径[nm]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	1	1	1
カーボンブラックDBP吸収量[$\text{cm}^3/100\text{g}$]	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
形態	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
組成物:溶剤	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
貼り合わせ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
封着温度[°C]	300	250	300	250	300	250	300	250	300	250
熱分解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
気密性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラスへの接着[MN/m^2]	10~17	9~15	10~17	9~15	10~17	9~15	10~17	9~15	10~17	9~15

[0102] [表10]

表10

材 料	例62	例63	例64	例65	例66	例67	例68	例69
	硬化性メチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]	36	32	36	32	36	36	32
フェニル基のモル数/メチル基の モル数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
フィラー配合量[質量部]	57.0	57.0	58.0	58.0	57.0	57.0	58.0	58.0
フィラー粒子径[μm]	1	1	1	1	1	1	1	1
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 配合量[質量部]	4	8	4	8	4	8	4	8
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)	40	40	40	40	90~130cP	90~130cP	90~130cP	90~130cP
ゲッター剤配合量[質量部]	3	3	2	2	3	3	2	2
ゲッター剤粒子径[μm]	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
ゲッター剤比表面積[m ² /g]	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170
部]	0	0	0	0	0	0	0	0
カーボン粒子径[nm]	-	-	-	-	-	-	-	-
カーボンブラックDBP吸収量 [cm ³ /100g]	-	-	-	-	-	-	-	-
封 着 材 形 態	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
組成物: 溶剤	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○
貼り合わせ性	○	○	○	○	○	○	○	○
封着温度[°C]	300	250	300	250	300	250	300	250
熱分解性	○	○	○	○	○	○	○	○
気密性	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラスへの接着[MN/m ²]	10~14	12~15	12~15	10~14	12~15	12~15	10~14	12~15

[0103] [表11]

表 11

材 料	例70	例71	例72	例73	例74	例75	例76	例77
硬化性マチルフェニルシリコーン 樹脂配合量[質量部]	32	32	32	32	32	32	32	32
フェニル基のモル数/マチル基の モル数	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
フィラー 配合量[質量部]	56.5	56.0	57.5	57.0	56.5	56.0	57.5	57.0
フィラー粒子径[μm]	1	1	1	1	1	1	1	1
直鎖マチルフェニルシリコーン樹脂 配合量[質量部]	8	8	8	8	8	8	8	8
直鎖マチルフェニルシリコーン樹脂 脂粘度[cP](at 30°C)	40	40	40	40	90~130cP	90~130cP	90~130cP	90~130cP
ゲッター剤配合量[質量部]	3	3	2	2	3	3	2	2
ゲッター剤粒子径[μm]	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6	0.4~0.6
ゲッター剤比表面積[m ² /g]	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170	150~170
部]	0.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	1
カーボン粒子径[nm]	48	48	48	48	48	48	48	48
カーボンブラックDBP吸収量 [cm ³ /100g]	140	140	140	140	140	140	140	140
形態	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
組成物:溶剤	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○
貼り合わせ性	○	○	○	○	○	○	○	○
封着温度[°C]	300	250	300	250	300	250	300	250
熱分解性	○	○	○	○	○	○	○	○
気密性	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラスへの接着[MN/m ²]	10~14	12~15	10~14	12~15	10~14	12~15	10~14	12~15

[0104] [表12]

表12

材 料	例78										例80										例81										例82										例83									
	硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂配合量[質量部]										32										38										36										32									
ル数	0.6										0.6										0.6										0.6										0.6									
フィラー 配合量[質量部]	60.0										60.0										60.0										60.0										60.0									
フィラー 粒子径[μm]	1										1										1										1										1									
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂配合量[質量部]	2										8										2										4										8									
直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂粘度[cP](at 30°C)	500										500										1400										1400										1400									
ゲッター剤配合量[質量部]	0										0										0										0										0									
ゲッター剤粒子径[μm]	-										-										-										-										-									
ゲッター剤比表面積[m^2/g]	-										-										-										-										-									
封 着 材 形 態	ペースト										ペースト										ペースト										ペースト										ペースト									
組 成 物 : 溶 剤	9:1										9:1										9:1										9:1										9:1									
塗 布 性	○										○										○										○										○									
貼 り 合 わ せ 性	○										○										○										○										○									
封 着 温 度 [°C]	300 250										300 250										300 250										300 250										300 250									
熱 分 解 性	○										○										○										○										○									
気 密 性	○										○										○										○										○									
ガラスへの接着[MN/m^2]	10~14 12~15										10~14 12~15										10~14 12~15										10~14 12~15										10~14 12~15									

[0105] [表13]

表13

表13

材 料	例84	例85	例86	例87	例88	例89
	硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂					
	脂配合量[質量部]					
	28.5	27	24	28.5	27	24
	ル数					
	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	フィラー 配合量[質量部]					
	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
	フィラー粒子径[μm]					
	1	1	1	1	1	1
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂					
	配合量[質量部]					
	1.5	3	6	1.5	3	6
	直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂					
	粘度[cP](at 30℃)					
	500	500	500	1400	1400	1400
	ゲッター剤配合量[質量部]					
	0	0	0	0	0	0
	ゲッター剤粒子径[μm]					
	-	-	-	-	-	-
	ゲッター剤比表面積[m ² /g]					
	-	-	-	-	-	-
	封 着 材					
	形 態					
	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト	ペースト
	組 成 物 : 溶 剤					
	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1	9:1
	塗 布 性					
	○	○	○	○	○	○
	貼 り 合 わ せ 性					
○	○	○	○	○	○	
作 業 性	封着温度[℃]					
	300	250	300	250	300	250
	熱分解性					
	○	○	○	○	○	○
	気密性					
	○	○	○	○	○	○
	ガラスへの接着[MN/m ²]					
	10~14	12~15	10~14	12~15	10~14	12~15
	10~14	12~15	10~14	12~15	10~14	12~15
	10~14	12~15	10~14	12~15	10~14	12~15

産業上の利用可能性

[0106] 本発明は、ガラス、セラミックスまたは金属製の基体間の接合面を気密封着するための封着材、あるいは電子部品等のオーバーコート材として好適な硬化性シリコーン

樹脂組成物であり、封着された気密容器、オーバーコートを備えた電子部品などの作製に利用できる。

なお、2005年1月31日に出願された日本特許出願2005－24393号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

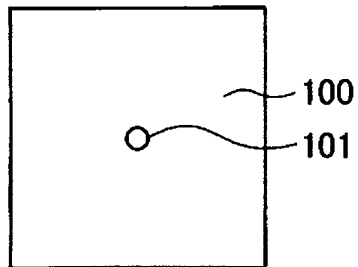
請求の範囲

- [1] 3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および耐火物フィラーを含有し、
前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および前記耐火物フィラーの総量に対して、
前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の量が10質量%以上であり、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の量が0.1～25質量%(ただし、前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂の量に対して等量以下)であり、前記耐火物フィラーの量が10～80質量%である、
ことを特徴とする硬化性シリコーン樹脂組成物。
- [2] 前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂は、末端にシラノール基を有する直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂である請求項1に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。
- [3] 前記末端にシラノール基を有する直鎖メチルフェニルシリコーン樹脂の、B型粘度計で測定した30℃における粘度が15～1600cPである請求項2に記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。
- [4] 前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂および前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の合計に対する前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂の量が0.5～50質量%である、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。
- [5] 前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、および前記耐火物フィラーの総量に対する前記耐火物フィラーの量が55～75質量%である、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。
- [6] さらに、ゲッター剤を、前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、前記耐火物フィラー、および前記ゲッター剤の総量に対して45質量%以下含む、請求項1～5のいずれかに記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。

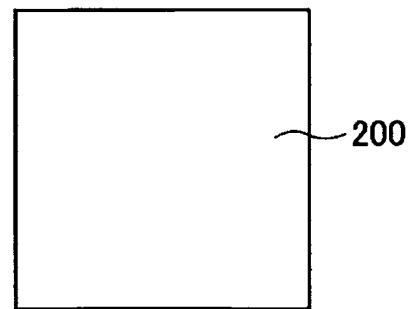
- [7] さらに、紫外線吸収剤を、前記3官能以上の硬化性メチルフェニルシリコーン樹脂、前記1～2官能の直鎖ジオルガノシリコーン樹脂、前記耐火物フィラー、および紫外線吸収剤の総量に対して3質量%以下含む、請求項1～6のいずれかに記載の硬化性シリコーン樹脂組成物。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物で封着された気密容器。
- [9] 請求項1～7のいずれかに記載の硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物の層を有する電子部品。

[図1]

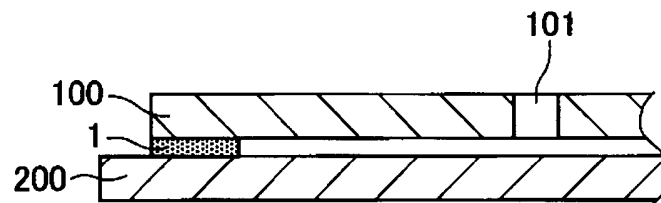
(a)



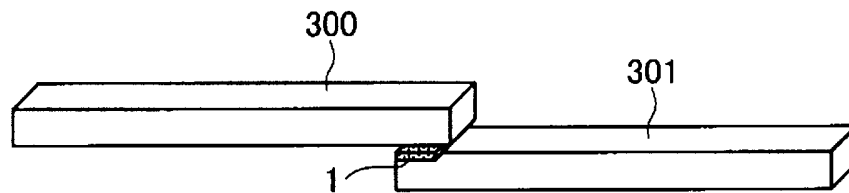
(b)



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301358

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/04 (2006.01) , **C09D183/04** (2006.01) , **C09J183/04** (2006.01) ,
C09K3/10 (2006.01) ,
H01L23/10 (2006.01) , **H01L23/29** (2006.01) , **H01L23/31** (2006.01)

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16, C09J183/00-183/16, C09K3/10, H01L23/10,
H01L23/28-23/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L, CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-162039 A (Yugen Kaisha Sofia Product, Asahi Glass Co., Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0023] to [0024], [0029] (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-307606 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), Par. No. [0017] (Family: none)	1-9
Y	JP 2000-129133 A (KANEKA Corp.), 09 May, 2000 (09.05.00), Par. Nos. [0046], [0068] & WO 99/61528 A1 & EP 1099728 A1	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 March, 2006 (28.03.06)

Date of mailing of the international search report
04 April, 2006 (04.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/301358

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-207152 A (Minoru YAMADA, Asahi Glass Co., Ltd.), 31 July, 2001 (31.07.01), Claims 1 to 5 (Family: none)	1-9
A	JP 11-228190 A (Dow Corning S.A.), 24 August, 1999 (24.08.99), Claims 1 to 9 & EP 916801 A2 & US 6238755 B1	1-9
A	JP 2001-11380 A (Nissei Technica Co., Ltd.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims 1 to 7; Par. No. [0008] (Family: none)	1-9
A	JP 2004-50772 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 19 February, 2004 (19.02.04), Claims 1 to 4; Par. No. [0014]; table 1 (Family: none)	1-9
P,A	JP 2005-260466 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 September, 2005 (22.09.05), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-9

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), C09D183/04 (2006.01), C09J183/04 (2006.01), C09K3/10 (2006.01), H01L23/10 (2006.01), H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01)			
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. C08L 83/00—83/16, C09D183/00—183/16, C09J183/00—183/16, C09K 3/10, H01L 23/10, H01L 23/28—23/31			
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—2006年 日本国実用新案登録公報 1996—2006年 日本国登録実用新案公報 1994—2006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)			
WPI/L CAS ONLINE			
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 請求の範囲の番号	
Y	J P 2 0 0 4 - 1 6 2 0 3 9 A (有限会社ソフィアプロダクト、旭硝子株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 1 0 , 請求項1~10, 段落[0023]~[0024], 段落[0029] (ファミリーなし)	1-9	
Y	J P 2 0 0 2 - 3 0 7 6 0 6 A (日新製鋼株式会社) 2 0 0 2 . 1 0 . 2 3 , 段落[0017] (ファミリーなし)	1-9	
☒ 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 「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 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 28.03.2006		国際調査報告の発送日 04.04.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 孝泰	4 J 9 4 5 6
		電話番号 03-3581-1101 内線	3457

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 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 1 2 9 1 3 3 A (鐘淵化学工業株式会社) 2 0 0 0 . 0 5 . 0 9 , 段落[0046], 段落[0068] & W O 9 9 / 6 1 5 2 8 A 1 & E P 1 0 9 9 7 2 8 A 1	1-9
A	J P 2 0 0 1 - 2 0 7 1 5 2 A (山田実、旭硝子株式会社) 2 0 0 1 . 0 7 . 3 1 , 請求項1~5 (ファミリーなし)	1-9
A	J P 1 1 - 2 2 8 1 9 0 A (ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム) 1 9 9 9 . 0 8 . 2 4 , 請求項1~9 & E P 9 1 6 8 0 1 A 2 & U S 6 2 3 8 7 5 5 B 1	1-9
A	J P 2 0 0 1 - 1 1 3 8 0 A (株式会社ニッセイテクノカ) 2 0 0 1 . 0 1 . 1 6 , 請求項1~7, 段落[0008] (ファミリーなし)	1-9
A	J P 2 0 0 4 - 5 0 7 7 2 A (日新製鋼株式会社) 2 0 0 4 . 0 2 . 1 9 , 請求項1~4, 段落[0014], [表1] (ファミリーなし)	1-9
P A	J P 2 0 0 5 - 2 6 0 4 6 6 A (旭硝子株式会社) 2 0 0 5 . 0 9 . 2 2 , 請求項1~4 (ファミリーなし)	1-9