

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7560231号
(P7560231)

(45)発行日 令和6年10月2日(2024.10.2)

(24)登録日 令和6年9月24日(2024.9.24)

(51)国際特許分類		F I			
B 3 2 B	37/00 (2006.01)	B 3 2 B	37/00		
B 3 2 B	7/12 (2006.01)	B 3 2 B	7/12		
B 3 2 B	27/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/00	1 0 1	
C 0 8 L	83/04 (2006.01)	C 0 8 L	83/04		
H 0 1 L	23/29 (2006.01)	H 0 1 L	23/30	R	
		請求項の数 10		(全80頁)	最終頁に続く
(21)出願番号 特願2020-218374(P2020-218374)		(73)特許権者 719000328			
(22)出願日 令和2年12月28日(2020.12.28)		ダウ・東レ株式会社			
(65)公開番号 特開2021-107149(P2021-107149 A)		東京都品川区東品川二丁目2番24号			
(43)公開日 令和3年7月29日(2021.7.29)		(72)発明者 山本 真一			
審査請求日 令和4年12月15日(2022.12.15)		千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内			
(31)優先権主張番号 特願2019-238728(P2019-238728)		(72)発明者 山崎 亮介			
(32)優先日 令和1年12月27日(2019.12.27)		千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内			
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)		(72)発明者 吉田 伸			
(31)優先権主張番号 特願2019-238730(P2019-238730)		千葉県市原市千種海岸2番2 ダウ・東レ株式会社内			
(32)優先日 令和1年12月27日(2019.12.27)		審査官 鏡 宣宏			
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)					
		最終頁に続く			

(54)【発明の名称】 積層体及びそれからなる電子部品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程：

工程1：減圧チャンバー内で、前記チャンバー内に配置した基材に対して、
 $R^1SiO_3/2$ （式中、 R^1 は独立に置換もしくは非置換のアルキル基又は置換もしくは非置換のアリール基を表す）で表されるシロキサン単位及び $SiO_4/2$ で表されるシロキサン単位からなる群から選択されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂を含む硬化性ホットメルトシリコーン組成物であって、その剪断速度 $1s^{-1}$ における $100^{\circ}C$ での溶融粘度が $5000Pa\cdot s$ 以下であり、フローテスターにより $2.5MPa$ の圧力で測定される（極限シアレートでの） $100^{\circ}C$ での溶融粘度が $5000Pa\cdot s$ 以下であり、かつ、硬化したときに $-50^{\circ}C$ から $200^{\circ}C$ の範囲内で $100^{\circ}C$ 以上にわたる温度域で、その貯蔵弾性率と損失弾性率の比からなる $\tan\delta$ が 0.05 以上である硬化物を形成する、硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムを、前記シート又はフィルムが後の工程において前記基材と接するようにすることができるよう配置する工程、あるいは、減圧チャンバー内で前記チャンバー内に配置した基材に当該硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムを載置する工程、あるいは、当該硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムが基材と予め接するように載置した基材を減圧チャンバー内に設置する工程、

工程2：前記減圧チャンバー内を所定の圧力まで減圧する工程、

工程 3：減圧下で、減圧チャンバー内を加熱して硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート又はフィルムを溶融させて基材と密着させる工程、及び

工程 4：前記減圧チャンバー内の減圧を解除して、硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる層、その硬化層および半硬化層からなる群から選ばれる層と、前記層と接した基材を含む積層体を前記チャンバーから取り出す工程、

を含む、

基材、及び前記基材に接した硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を含む積層体の製造方法。

【請求項 2】

前記の工程 1 において、後の工程において前記基材と接するようにすることができるように配置された又は前記基材に予め載置された硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムの前記基材と後の工程で接することになる面又は前記基材と接している面とは別の面に、前記基材と同一または異なる基材が、前記硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムと後の工程において接するようにすることができるようにさらに配置されているか、あるいは前記の別の面に前記基材と同一または異なる基材がさらに前記硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムと予め接するように載置されている、請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 に記載の積層体の製造方法によって得られた、基材とその一つの面に硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムに由来する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層が積層された積層体の、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の前記基材と接していない側の外面に対して、工程 1～4 と同様にして、前記基材と同一または異なる基材をさらに積層する工程を備え、同一又は異なる 2 つの基材とその間に介装された硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を有する、積層体の製造方法。

20

【請求項 4】

前記の工程 3 において、硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート又はフィルムを基材に圧着させる時の温度が 50℃以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 5】

硬化性ホットメルトシリコーン組成物層が、その層の一つの面に接する機能層とからなる複層構造を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

30

【請求項 6】

基材が、電子部品又は半導体前駆体である基板である、請求項 1 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 7】

積層体が第一の基材及び第二の基材とそれらの間に介在する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を含む積層体であり、第一の基材が電子部品又は半導体前駆体である基板であり、第二の基材が剥離フィルムである、請求項 2 に記載の積層体の製造方法。

【請求項 8】

積層体が第一の基材及び第二の基材とそれらの間に介在する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を含む積層体であり、第一の基材及び第二の基材が共に電子部品又は半導体前駆体である基板である、請求項 2 に記載の積層体の製造方法。

40

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の積層体の製造方法により得られた積層体に含まれる硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を硬化させる工程を備えた、硬化したシリコーン層を含む積層体の製造方法。

【請求項 10】

電子部品の製造方法である、請求項 9 に記載の積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、1つ又は2つの基材と、基材に密着した硬化性ホットメルトシリコン組成物層を含む積層体、任意でさらに機能層を備えてもよい複層積層体に関する。本発明の積層体には、1つの基材とそれに接する硬化性ホットメルトシリコン組成物層とからなる積層体、及び同一又は異なる2つの基材とそれらの間に介在する硬化性ホットメルトシリコン組成物層からなる積層体を含む。基材は特に電子装置用基板、例えば、半導体基板、半導体素子が実装された電子回路基板であってよい。本発明の積層体は、本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物を用いることによって、簡便な方法により、かつ低コストで製造することができ、得られる積層体のシリコン層にはボイドなどの欠陥がないか又は極めて少ないという特徴がある。また、本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化した硬化物は応力緩和性が優れているので、内部応力が少ない積層体を含む又は積層体からなる電子部品を得ることができる。

10

【背景技術】

【0002】

電子部品に利用される素子が搭載された電子装置用基板（例えば、半導体装置用基板、半導体素子を搭載する半導体装置）は、その素子を外部から守り耐久性を向上させるために封止剤を用いて封止されることがある。また、電子部品や電子装置用基板を接合させるために、接着剤が使われることもある。優れた耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、撥水性、及び透明性を有する硬化物を形成することから硬化性のシリコン組成物が封止剤や接着剤として使用されることが多い。

20

【0003】

ここで、封止面積や接着面積が大きい場合は室温で液状の硬化性シリコン組成物をディスペンスにより、基材に塗布し、続いて当該組成物を硬化させて封止層や接着層とすることが一般的である。

本明細書において、室温とは、本発明の硬化性シリコン組成物を取り扱う者がいる環境の温度をいう。室温は、一般的には、0℃～40℃、特に15～30℃、とりわけ18℃～25℃をいう。

【0004】

一方、封止又は接着すべき面積が大きくなると、室温で液状の硬化性シリコン組成物を用いることが難しくなることが知られており、例えば、封止剤として用いる場合、特許文献1で開示されている様なコンプレッション成形を用いたり、特許文献2で開示されている様なダム材を用いて液状の封止剤が流れるのを堰き止めて封止する方法などがある。しかし、コンプレッション成形では基板の外に封止剤が漏れ出て、成形後にいわゆるバリが形成され、その除去が煩雑である、または成形用の金型自体が高額であるといった問題がある。

30

【0005】

また、ダム材を用いたディスペンス処方ではそもそも2種類の材料が必要であることや、大面積を封止する場合、ディスペンス後に発生する泡を除去する工程が煩雑であるという問題がある。

【0006】

また、特許文献3及び4にはホットメルト性のシリコンフィルムを用いて真空ラミネーションにより半導体素子を封止する工程が提案されている。しかしながら、ここで開示されているシリコンフィルムは高温状態で軟化するだけで、完全に溶融するわけではないので、液状化することによって、細かい凹凸を有する電子装置用基板の上に平坦な表面を形成しつつ封止することができず、いわゆるコンフォーマルコーティングが提案されている。

40

【0007】

一方、接着剤としてシリコン組成物を用いる場合も同様で、接着面積が大きくなると、液状の硬化性シリコン組成物を用いると得られる接着層から完全に泡を除去するのが難しいという問題がある。

50

【0008】

また、シリコン組成物は一般的に熱膨張係数が高い硬化物を形成するため、大面積の基板を封止又は接着した場合、基板との熱膨張率の差から、得られる積層体に大きな応力が掛かってしまう。近年の電子部品の小型化に伴って、基板の厚みが薄くなってきており、発生する応力のせいで積層体が反ってしまうといった問題が発生している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特許第4607429号

【文献】特開2014-237834号公報

【文献】国際公開第2019/049794号

【文献】国際公開第2019/049791号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、基材、特に半導体前駆体基板、電子装置用基板、例えば半導体素子を搭載する半導体装置、電子回路基板、及び電子回路実装基板などの基板と、それに密着しボイドなどを含まない平坦なシリコン封止層とからなる積層体、並びに、同種又は異種の基材2つが、その間に介在する、ボイドなどを含まないシリコン層を介して接着された構造を有する積層体を提供することを目的とする。さらに、本発明は、積層体の封止層又は接着層に特定の組成のシリコン層を使用することで、基板に応力のかかりにくい積層体、及びそれからなる低応力の電子装置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】

【0011】

一つの態様では、本発明の積層体は、基材、及び前記基材に接した硬化性ホットメルトシリコン組成物層を含む積層体であって、

前記硬化性ホットメルトシリコン組成物が、 $R^1SiO_{3/2}$ （式中、 R^1 は独立に置換もしくは非置換のアルキル、特に $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、好ましくはメチル基、又は置換もしくは非置換のアリール、特に $C_6 \sim C_{20}$ アリール基、好ましくはフェニル基を表す）で表されるシロキサン単位及び $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位からなる群から選択されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂を含み、

前記硬化性ホットメルトシリコン組成物のフローテストにより2.5MPaの圧力で測定される（極限シェアレートでの）100℃での熔融粘度が5000Pa・s以下であることを特徴とする。

【0012】

本発明の別の態様の積層体は、第一の基材と第二の基材の間に硬化性ホットメルトシリコン組成物層が介在した構造を有するものであり、硬化性ホットメルトシリコン組成物層は第一の基材と接した面と反対側の面でさらに第二の基材と接しているものである。この態様の積層体は、特に、並行ないしほぼ平行に配置された2つの基板の間に、硬化性ホットメルトシリコン組成物の層が介在する構造であることが好ましい。したがって、後者の場合、積層体は、（第一の基材－硬化性ホットメルトシリコン組成物層－第二の基材）という3層構造となる。

【0013】

上記の積層体において、硬化性ホットメルトシリコン組成物層は1つの層であっても、又は2つ以上の層からなってもよく、硬化性ホットメルトシリコン組成物層が2層以上からなる場合には、隣接する層の硬化性ホットメルトシリコン組成物の組成は互いに異なる。硬化性ホットメルトシリコン組成物層が2種類以上の組成の異なる組成物からなる場合、それぞれの層は、組成物が硬化した場合に異なる物性、例えば、異なる弾性率を有することができる。本発明の一つの態様では、硬化性ホットメルトシリコン組

10

20

30

40

50

成物層は、1種類の硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる単層であることが好ましい。

【0014】

上記積層体において、積層体に含まれる基材が1つである場合にはその基材が、また、積層体が第一及び第二の2つの基材とその間に介在する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を含む場合にはそれらの2つの基材のいずれか1つが電子部品又は半導体前駆体であるか、あるいは2つの基材が両方とも電子部品又は半導体前駆体であることが好ましい。

【0015】

本発明の一つの態様では、積層体が第一及び第二の2つの基材を含む場合、第一の基材が電子部品又は半導体前駆体である基板であり、第二の基材が剥離フィルムであることが好ましい。

10

【0016】

本発明の一つの態様では、積層体が第一及び第二の2つの基材を含む場合、第一の基材及び第二の基材が互いに同種又は異種の電子部品又は半導体前駆体である基板であることが好ましい。

【0017】

上述した積層体において、オルガノポリシロキサン樹脂の $R^1SiO_{3/2}$ 単位の R^1 はアリール基、好ましくは非置換アリール基であり、特にフェニル基であることが好ましい。

【0018】

本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、少なくとも、
(A) $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂、及び
(B) 25℃において液状の又は可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン
を含有することが特に好ましい。

20

【0019】

本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、剪断速度 $1s^{-1}$ における100℃での熔融粘度が5000Pa・s以下、かつ、フローテスターを用いて測定される100℃での熔融粘度が500Pa・s以下であることが特に好ましい。

【0020】

本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、それを硬化させて得られる硬化物が、-50℃から200℃の範囲内で100℃以上にわたる温度域で、その貯蔵弾性率と損失弾性率の比からなる $\tan\delta$ が0.05以上であることが好ましく、0.1以上であることがさらに好ましい。

30

【0021】

また、本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、それを硬化させて得られる硬化物のショアA硬度が40以上であることが好ましい。

【0022】

本発明の積層体のうち、1つの基材とそれに接する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を有する積層体は、以下の工程：

40

工程1：減圧チャンバー内で、前記チャンバー内に配置した基材に対して、硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムを、前記シート又はフィルムが後の工程において前記基材と接するようにすることができるよう配置する工程、あるいは、減圧チャンバー内で前記チャンバー内に配置した基材に硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムを載置する工程、あるいは、硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルムが基材と予め接するように載置した基材を減圧チャンバー内に設置する工程、

工程2：前記減圧チャンバー内を所定の圧力まで減圧する工程、

工程3：減圧下で、減圧チャンバー内を加熱して硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート又はフィルムを熔融させて基材と密着させ、さらに必要に応じて、当該密着後の基

50

材および前記のシート又はフィルムのいずれか又は両方を加圧して、硬化性ホットメルトシリコン組成物シート又はフィルムを前記基材に圧着させる工程、及び

工程４：前記減圧チャンバー内の減圧を解除して、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層、その硬化層および半硬化層からなる群から選ばれる層と、前記層と接した基材を含む積層体を前記チャンバーから取り出す工程、

からなる方法により製造された積層体であることが好ましい。

なお、工程１において、前記チャンバー内に配置した基材に、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシート又はフィルムを前記基材と接するように前記基材上に載置する工程は、減圧チャンバー内を減圧してから行うこともできる。

【００２３】

また、本発明の積層体のうち、同一又は異なる２つの基材の間に硬化性ホットメルトシリコン組成物層が介在した構造を有する積層体は、上述した１つの基材とそれに接する硬化性ホットメルトシリコン組成物層を有する積層体の製造方法の工程１において、後の工程、特に工程３において前記基材と接するようにすることができるよう配置された又は前記基材に予め載置された硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシート又はフィルムの前記基材と後の工程で接することになる面又は前記基材と接している面とは別の面に、前記基材（第一の基材）と同一または異なる種類の第二の基材が、前記硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシート又はフィルムと後の工程において接するようにすることができるようさらに配置されているか、あるいは前記別の面に前記基材（第一の基材）と同一または異なる種類の第二の基材がさらに前記硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシート又はフィルムと予め接するように載置されているようにして、工程１より後の工程、特に工程３において、硬化性ホットメルトシリコン組成物シート又はフィルムの片面に第一の基材を圧着し、もう一方の面に第二の基材を圧着することを

含む方法によって製造することが好ましい。

【００２４】

また、同一又は異なる２つの基材とその間に介装された硬化性ホットメルトシリコン組成物層を有する本発明の積層体は、基材（第一の基材）と、その基材の一つの面に硬化性ホットメルトシリコン組成物層が積層された積層体を上述した工程１～４にしたがって作製し、その積層体の第一の基材とは接していない硬化性ホットメルトシリコン組成物層の外面对して、工程１～４と同様にさらに第一の基材と同一又は異なる種類の

【００２５】

本発明の一つの態様では、上述した本発明の積層体の製造方法において、工程３において硬化性ホットメルトシリコン組成物シート又はフィルムを基材に圧着させる時の温度が５０℃以上である。

【００２６】

本発明の積層体は、コンプレッション成形、プレス成型、または真空ラミネーションのいずれかの製造方法により製造されたものであってもよい。

【００２７】

本発明の積層体の一つの態様は、上述した積層体に含まれる硬化性ホットメルトシリコン組成物を硬化させて得られる、硬化したシリコン層を含む積層体も提供する。この積層体は、（基材－硬化したシリコン層）、及び（第一の基材－硬化したシリコン層－第二の基材）のいずれの構造の積層体も包含する。

【００２８】

一つの態様では、本発明の積層体は電子部品である。

【００２９】

また、本発明の一つの態様では、上記課題を解決する手段として、基材、例えば基板を封止するための封止シートとして用いることができる新規な複層積層体を提供し、その複層積層体は、硬化性ホットメルトシリコン組成物層と前記層の少なくとも一つの面に接する機能層とからなる複層構造を有してもよい。

【発明の効果】

【0030】

本発明の積層体は、簡便な方法により、かつ低コストで、硬化性ホットメルトシリコーン組成物を基板に積層して基板を封止することによって得られ、又は、同種または異種の2つの基材を硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる層を用いて接着することによって製造することができる。さらに、本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる層は硬化して応力緩和性に優れた硬化物を形成するので、内部応力が小さな積層体（したがって経時による反りなどの問題が起こりにくい）及びその積層体からなる又はその積層体を含む電子部品を提供できるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】図1は、ダイヤフラム型真空ラミネーター及びラミネーション治具を用いて実施される、本発明の積層体を製造する方法の一例を示す模式的な断面図である。

【図2】図2は、実施例において使用した、硬化性ホットメルトシリコーン組成物シートを製造するための装置の概略図である。

【図3】図3は、本発明の一つの硬化性ホットメルトシリコーン組成物の硬化物の粘弾性特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明は以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0033】

〔積層体〕

本発明の一つの態様では、積層体は、少なくとも、1つ以上基材と、基材に接した硬化性ホットメルトシリコーン組成物層とを含む。基材はシリコーン樹脂で封止又は接着させたい任意のものであってよいが、特に、基板として、電子装置用基板、特に電子回路基板もしくは電子回路実装基板、半導体装置用基板、又は半導体素子を搭載する半導体装置基板を用いることが好ましい。本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物を適切な方法で用いることによって、基材の上にボイドなどの欠陥の少ない又は欠陥のないシリコーン封止層を形成できる。また、本発明の別の態様では、積層体は、第一及び第二の2つの基材と、その間に介在する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層とを含む。この場合、本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物を適切な方法で用いることによって、ボイドなどの欠陥が少ない又は欠陥を含まない硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を介して同種又は異種の2つの基材が接着された積層体を得られる。この場合、2つの基材のうちの一方の基材は、電子装置用基板、特に電子回路基板もしくは電子回路実装基板、半導体装置用基板、又は半導体素子を搭載する半導体装置基板であることが好ましく、他方の基材は、前述した基板から選択される同種又は異種の基板であるか、又は全く別の基板もしくは基材、例えば、電子装置用基板等を保護するための基材、剥離可能な保護シート又はフィルム、例えば保護フィルム又は剥離フィルムであることができる。したがって、この場合の積層体は、第一及び第二の基材とそれらの間に介装された、2つの基材を接着している硬化性ホットメルトシリコーン組成物接着層からなる3層構造を含む。これらの態様では、本発明の積層体は、基材、例えば、電子装置用基板等が、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層で仮固定された状態にあり、当該シリコーン組成物は後述の様に圧力が掛からない状態では溶融しても粘度が下がらず、自重等で流れることがないため、硬化時にシリコーン組成物に発生する体積変化が、従来の液状の硬化性シリコーン組成物と比べて小さくなる。さらに、後述する応力緩和特性に優れた硬化性ホットメルトシリコーン組成物を用いることで、シリコーン組成物が硬化したときに積層体に発生する応力を著しく低減させることが可能である。

【0034】

また、本明細書において硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート又はフィルムを、

10

20

30

40

50

記載を簡単にするために単に「封止シート」ともいうが、封止シートは、封止剤として用いる場合に限らず、接着剤として用いる場合にもこの用語を用いている点に注意されたい。したがって、本発明の「封止シート」は、封止剤として用いる場合と、接着剤として用いる場合の両方を含む。

【0035】

〔電子装置用基板もしくは基材〕

本発明の積層体の構成の一部である基板又は基材は特に制限はないが、電子装置に使用される部品又はそのような部品が実装された基板が特に好ましい。そのようなものの例としては、電子装置用基板、特に電子回路基板もしくは電子回路実装基板、半導体装置用基板、又は半導体素子を搭載する半導体装置基板が挙げられるがこれらに限定されない。本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化して得られる硬化物は高温における耐着色性が優れているため、封止材の透明性が求められる光半導体装置を基材とする積層体の製造に特に好適に用いることができる。

したがって、基材としては、例えば電子回路が搭載されている基板が挙げられ、PCB基板に代表されるプラスチック系の基板、アルミニウム、銅、ニッケル、及びシリコンなどに代表される金属系の基板、窒化アルミニウム、アルミナ、及びシリコンカーバイドなどに代表されるセラミック系の基板など、さまざまな電子装置用あるいは電子材料用の基板（以下、これらを電子基板という）が挙げられる。この様な電子基板とシリコン層の2層構造からなる積層体に関しては、シリコン層は一般的には「封止層」と呼ばれ、電子材料の用途によっては封止層の表層は平坦であることが好まれることが多く、後述の特定のシリコン層を特定の封止工程を用いて積層体を製造することによって、その表層が面一の平坦性を有するようにすることが可能である。電子装置用あるいは電子材料用の基板はその上に回路などが搭載されていることが多く、基板表面には凹凸があり、封止工程にて、泡の混入なしにこうした凹凸の形状に沿って基板をシリコン層で封止する必要がある。後述の通り、特定のホットメルト性シリコン組成物層を用いて、特定の封止工程によって基板に硬化性ホットメルトシリコン組成物層を積層することで、当該凹凸からなるギャップを泡の混入なしにシリコンで埋めることが可能である。

【0036】

一方で、本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物層又は当該組成物を硬化させた層を「接着層」として用いて、同種又は異種の第一及び第二の基材を接着させた、（第一の基材－硬化性ホットメルトシリコン組成物層－第二の基材）という構成の3層構造の積層体としてもよい。この場合も、基材として前述した基板から選択されるものを使用することができるが、そのような基材を第一の基材に用いる場合、第二の基材は上述した電子装置用基板等とは別の材料からなる基材であってもよい。そのような別の基材として、ガラス板、プラスチック板、金属板、セラミック板など各種材料が使用でき、生産する電子装置の用途に合わせて材料は選定できる。前述の通り、どのような材料を基材として用いてもよいが、硬化性ホットメルトシリコン組成物層と基材とが接する面、すなわち接着面はボイドなどを含まず、基材の回路などによる凹凸を完全に硬化性シリコン組成物で埋める必要がある。そのためには、後述する様な特定の硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層を特定の工程によって基材上に適用することが好ましい。

【0037】

積層体が上述した2層構造を有する場合であっても、3層構造を有する場合であっても、ホットメルト性を有しない、室温で液状の硬化性シリコン組成物を用いて積層体を製造すると、基材とシリコン組成物層の間からボイドを取り除くことが難しく、しかも、積層体のサイズが大きくなるとボイドを完全に取り除くことが不可能となる場合がある。これに対し、本発明ではホットメルト性を有する硬化性シリコン組成物を用いるので、積層体のサイズによらず、ボイドのない2層又は3層構造を有する積層体を製造することが可能である。

【0038】

また、一般的にはどのような様な基材（基板を含む）であっても、その熱膨張係数は低い

基材に積層されるシリコン層の熱膨張係数は高いため、それらを組み合わせて積層体としたときには、無視できないレベルの応力が積層体に発生する。このため、本発明で定義する様なホットメルト性を有する硬化可能なシリコン組成物からなる層（硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層）によって基材が仮固定された積層体が、応力の発生を抑制できるため、好ましい。特に、3層構造の積層体で基材1と基材2が異種のものである場合、基材1と基材2は通常異なる熱膨張係数を有し、それらを接着する層には相当な熱応力が掛かることが想定される。この様な用途に対応するために、以下で説明する特定の硬化物特性を持つシリコン層を本発明の積層体に用いることが好ましい。

【0039】

〔基板又は基材の表面処理〕

本発明の積層体の構成の一部である基板／基材およびホットメルト性を有する硬化可能なシリコン組成物からなる層（硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層）との密着性を向上させるため、所望により、かつ、本発明の技術的効果を損なわない範囲において、上記の基板／基材の表面に、酸化法または凸凹化法などによる表面処理、あるいはプライマー処理を施した後に、上記の硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層を積層してもよい。ここで、酸化法としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ放電処理、クロム酸化処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン処理、および紫外線照射処理などが挙げられ、また、凸凹化法としては、例えば、サンドブラスト法、及び溶射処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は、基板／基材の種類および求められる密着性に応じて適した方法を選択することができるが、本発明の積層体の構成の一部がガラス板、プラスチック板、金属板、セラミック板などである場合、表面処理によって得られる効果、特に密着性の改善効果が高いこと及び操作が簡便であることから、コロナ放電処理法が好ましい方法としてあげられる。当該表面処理により、積層後の接触界面密着力、特に硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層の硬化反応前における基板／基材との密着性を改善できる場合がある。

【0040】

〔硬化性ホットメルトシリコン組成物〕

本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物は、 $R^1SiO_3/2$ （式中、 R^1 は独立に置換もしくは非置換のアルキル、特に $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、好ましくはメチル基、又は置換もしくは非置換のアリール、特に $C_6 \sim C_{20}$ アリール基、好ましくはフェニル基を表す）で表されるシロキサン単位及び $SiO_4/2$ で表されるシロキサン単位からなる群から選択されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂を含み、かつ、当該硬化性ホットメルトシリコン組成物のフローテスターにより2.5 MPaの圧力で測定される（極限シェアレートでの）100℃での溶融粘度が5000 Pa・s以下であることを満たす、ホットメルト性を有する硬化性シリコン組成物であればどのようなものでも用いることができる。基板の凹凸を隙間なく埋める、かつ基板とシリコン組成物層を泡噛みなく、すなわちボイドなどの欠陥なしに圧着させるという観点から、好ましい溶融粘度は前記の条件で3000 Pa・s以下、より好ましくは1000 Pa・s以下、さらに好ましくは500 Pa・s以下である。

【0041】

しかし、特に好ましい硬化性ホットメルトシリコン組成物は、少なくとも、

(A) $SiO_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂、及び

(B) 25℃において液状の又は可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン、を含有する、ホットメルト性を有する硬化性のシリコン組成物である。

【0042】

さらに、本発明の積層体には、剪断速度 $1 s^{-1}$ における100℃での溶融粘度が5000 Pa・s以下、かつ、フローテスターを用いて2.5 MPaの圧力で測定される100℃での溶融粘度が500 Pa・s以下である、硬化性ホットメルトシリコン組成物を

用いることが好ましい。

【0043】

さらに、本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、それを硬化させて得られる硬化物が、 -50°C から 200°C の範囲内で 100°C 以上にわたる温度域で、その貯蔵弾性率と損失弾性率の比からなる $\tan\delta$ が 0.05 以上が好ましく、 0.1 以上であるものがさらに好ましい。

【0044】

また、本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、それを硬化させて得られる硬化物のショアA硬度が 40 以上であるものが好ましい。

【0045】

以下に本発明に用いる上述した硬化性ホットメルトシリコーン組成物のいくつかの態様を説明するが、硬化性ホットメルトシリコーン組成物の硬化反応は特定の反応に限定されず、ヒドロシリル化反応による硬化、有機過酸化物硬化及びUV硬化を含めたラジカル反応による硬化、縮合反応による硬化など、どのような硬化反応でもよい。本発明に用いることができる硬化性ホットメルトシリコーン組成物の一例として、少なくとも(A)硬化性オルガノポリシロキサン樹脂と(C)硬化剤及び／又は(D)硬化触媒からなり、必要に応じて(B)直鎖状又は分岐状のポリオルガノシロキサンや(E)硬化遅延剤、さらに(F)機能性無機フィラーなどのその他の添加剤を含有している組成物を挙げることができる。以下に成分(A)～(F)について説明する。

【0046】

[成分(A)]

成分(A)は、本組成物の主剤であり、硬化剤及び／又は硬化触媒(C)により硬化する、オルガノポリシロキサン樹脂である。ここで、成分(A)は、硬化反応性の官能基を有することが好ましく、官能基は、縮合反応性基、ヒドロシリル化反応性基、ラジカル反応性基および過酸化物硬化性基から選ばれる1種類以上の官能基であるが、ヒドロシリル化反応性基およびラジカル反応性基から選択される反応性基が好ましく、特に、炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基であることが好ましい。成分(A)の官能基がヒドロシリル化反応性基のうち例えばアルケニル基である場合、硬化剤(C)はケイ素結合水素原子を有する化合物、特にオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることが好ましく、硬化触媒(D)としてヒドロシリル化反応触媒を用いることが好ましい。また、成分(A)の官能基がラジカル反応性基である場合には、硬化剤(C)として有機過酸化物などのラジカル反応開始剤を用いることが好ましい。また、成分(A)の官能基がシラノール又は加水分解性ケイ素基などの縮合性シリル基である場合には、硬化触媒としてシラノール縮合反応を触媒できる化合物を成分(C)として用いることが好ましい。

【0047】

成分(A)が有するヒドロシリル化反応性基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数 $2\sim 20$ のアルケニル基、およびケイ素原子結合水素原子が例示される。このヒドロシリル化反応性基としては、アルケニル基が好ましい。このアルケニル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好ましくは、ビニル基、ヘキセニル基である。成分(A)は、一分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応性基を有することが好ましい。

【0048】

成分(A)中のヒドロシリル化反応性基以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、炭素数 $1\sim 20$ のハロゲン置換アルキル基、炭素数 $6\sim 20$ のアリール基、炭素数 $6\sim 20$ のハロゲン置換アリール基、炭素数 $7\sim 20$ のアラルキル基、アルコキシ基、および水酸基が例示される。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントラセニル基、フェナントリル基、ピレニル基等のアリール基；フェネチ

10

20

30

40

50

ル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；およびこれらの基に結合している水素原子の一部または全部を塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換した基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基が例示される。特に、フェニル基、水酸基が好ましい。

【0049】

また、成分（A）中のラジカル反応性基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1～20のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基等の炭素数2～20のアルケニル基；3-アクリロキシプロピル基、4-アクリロキシブチル基等のアクリル含有基；3-メタクリロキシプロピル基、4-メタクリロキシブチル基等のメタクリル含有基；およびケイ素原子結合水素原子が例示される。このラジカル反応性基としては、アルケニル基が好ましい。このアルケニル基は、直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好ましくは、ビニル基、ヘキセニル基である。成分（A）は、一分子中に少なくとも2個のラジカル反応性基を有することが好ましい。

【0050】

成分（A）中のラジカル反応性基以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、炭素数7～20のアラルキル基、アルコキシ基、および水酸基が例示され、前記と同様の基が例示される。特に、フェニル基、水酸基が好ましい。特に、成分（A）は、分子中の全有機基の10モル%以上がアリール基、特に、フェニル基であることが好ましい。

【0051】

本発明において、成分（A）は、好適には、硬化反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン樹脂微粒子を含むものであるが、当該オルガノポリシロキサン樹脂微粒子は、分子全体としてホットメルト性であってもよく、分子全体としてホットメルト性を有しないオルガノポリシロキサン樹脂微粒子を含んでも。なお、当該オルガノポリシロキサン樹脂微粒子がホットメルト性を有しない場合、さらなる成分（B）として直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンを用い、それとの混合物であることが好ましい。さらに、硬化反応性の官能基を有さず、分子全体としてホットメルト性を有しないオルガノポリシロキサン樹脂微粒子を併用してもよく、かつ、好ましい。

【0052】

すなわち、成分（A）の少なくとも一部または全部が、
（A1）軟化点が30℃以上であり、分子内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有するホットメルト性のオルガノポリシロキサン樹脂微粒子であってもよく、あるいは、

下記の（A2-1）成分および（A2-2）成分を0：100～90：10、好ましくは0：100～75：25の質量比で含むオルガノポリシロキサン樹脂微粒子（成分（A2））であってもよい。

（A2-1）分子全体としてホットメルト性を有さず、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂、

（A2-2）分子全体としてホットメルト性を有さず、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂。

【0053】

〔成分（A1）〕

成分（A1）は、それ自体がホットメルト性を有し、分子内に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有するため、後述する硬化剤（C）により硬化

する。このような成分（A₁）は、

（A₁）樹脂状オルガノポリシロキサン、

（A₂）少なくとも1種のオルガノポリシロキサンを架橋してなるオルガノポリシロキサン架橋物、及び

（A₃）樹脂状オルガノシロキサンプロックと鎖状オルガノシロキサンプロックからなるブロックコポリマー、

並びに、これらの少なくとも2種の混合物、
からなるオルガノポリシロキサン樹脂であることが好ましい。

【0054】

成分（A₁）はヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有する樹脂状オルガノポリシロキサンであり、T単位又はQ単位を多く有し、アリール基を有するホットメルト性の樹脂状オルガノポリシロキサンであることが好ましい。このような成分（A₁）としては、トリオルガノシロキシ単位（M単位）（オルガノ基はメチル基のみ、メチル基とビニル基またはフェニル基である。）、ジオルガノシロキシ単位（D単位）（オルガノ基はメチル基のみ、メチル基とビニル基またはフェニル基である。）、モノオルガノシロキシ単位（T単位）（オルガノ基はメチル基、ビニル基、またはフェニル基である。）及びシロキシ単位（Q単位）の任意の組み合わせからなるMQ樹脂、MDQ樹脂、MTQ樹脂、MDTQ樹脂、TD樹脂、TQ樹脂、及びTDQ樹脂が例示される。なお、成分（A₁）は、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基を有し、分子中の全有機基の10モル%以上がアリール基、特に、フェニル基

【0055】

成分（A₂）は、少なくとも1種のオルガノポリシロキサンを架橋してなるものであって、硬化剤（C）により硬化する際にクラックが発生しにくく、硬化収縮を小さくすることができる。ここで、「架橋」とは、原料であるオルガノポリシロキサンをヒドロシリル化反応、縮合反応、ラジカル反応、及び／又は高エネルギー線反応等により、前記オルガノポリシロキサンを連結することである。このヒドロシリル化反応性基やラジカル反応性基（高エネルギー線反応性基を含む）としては、前記と同様の基が例示され、縮合反応性基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基、及びアシルオキシ基が例示される。

【0056】

成分（A₂）を構成する単位は限定されず、シロキサン単位、シリアルキレン基含有シロキサン単位が例示され、また、得られる硬化物に十分な硬度と機械的強度を付与することから、同一分子内に樹脂状ポリシロキサン単位と鎖状ポリシロキサン単位を有することが好ましい。すなわち、成分（A₂）は、樹脂状（レジン状）オルガノポリシロキサンと鎖状（直鎖状または分岐鎖状を含む）オルガノポリシロキサンとの架橋物であることが好ましい。成分（A₂）中に、樹脂状オルガノポリシロキサン構造－鎖状オルガノポリシロキサン構造を導入することで、成分（A₂）は良好なホットメルト性を示すと共に、硬化剤（C）により、良好な硬化性を示す。

【0057】

成分（A₂）は、

（1）一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサンのヒドロシリル化反応を経て、分子中に樹脂状オルガノポリシロキサン構造－鎖状オルガノポリシロキサン構造をアルキレン結合により連結したもの、

（2）一分子中に少なくとも2個のラジカル反応性基を有する少なくとも2種のオルガノポリシロキサンの有機過酸化物によるラジカル反応を経て、分子中に樹脂状オルガノポリシロキサン構造－鎖状オルガノポリシロキサン構造をシロキサン結合またはアルキレン結合により連結したもの、

（3）少なくとも2種のオルガノポリシロキサンの縮合反応を経て、分子中に樹脂状オルガノポリシロキサン構造－鎖状オルガノポリシロキサン構造をシロキサン（－Si－O－S

10

20

30

40

50

i-)結合により連結したもの、

のいずれかである。このような成分(A₂)は、樹脂構造—鎖状構造のオルガノポリシロキサン部分がアルキレン基または新たなシロキサン結合により連結された構造を有するので、ホットメルト性が著しく改善される。

【0058】

上記(1)および(2)において、成分(A₂)中に含まれるアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等の炭素数2~20のアルケニル基が例示され、これらは直鎖状でも分岐鎖状でもよく、好ましくは、エチレン基、ヘキシレン基である。

【0059】

樹脂状オルガノポリシロキサンと鎖状(直鎖状または分岐鎖状を含む)オルガノポリシロキサンの架橋物は、例えば、以下のシロキサン単位およびシルアルキレン基含有シロキサン単位により構成される。

M単位： $R^1 R^2_2 Si O_{1/2}$ で表されるシロキサン単位、

D単位： $R^1 R^2 Si O_{2/2}$ で表されるシロキサン単位、

$R^3 M / R^3 D$ 単位： $R^3_{1/2} R^2_2 Si O_{1/2}$ で表されるシルアルキレン基含有シロキサン単位および $R^3_{1/2} R^2 Si O_{2/2}$ で表されるシルアルキレン基含有シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種のシロキサン単位、ならびに

T/Q単位： $R^2 Si O_{3/2}$ で表されるシロキサン単位および $Si O_{4/2}$ で表されるシロキサン単位から選ばれる少なくとも1種のシロキサン単位

【0060】

上記式中、 R^1 は、各々独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2~20のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7~20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。 R^1 は、メチル基、ビニル基、及びフェニル基から選択される基であることが好ましい。ただし、全シロキサン単位のうち、少なくとも2個の R^1 はアルケニル基であることが好ましい。

【0061】

また、上記式中、 R^2 は、各々独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数6~20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7~20のアラルキル基であり、前記 R^1 と同様の基が例示される。 R^2 は、メチル基、フェニル基が好ましい。

【0062】

また、上記式中、 R^3 は他のシロキサン単位中のケイ素原子に結合した、直鎖状または分岐鎖状の炭素数2~20のアルキレン基である。アルキレン基としては、前記と同様の基が例示され、エチレン基、ヘキシレン基が好ましい。

【0063】

M単位は成分(A₂)の末端を構成するシロキサン単位であり、D単位は直鎖状のポリシロキサン構造を構成するシロキサン単位である。なお、これらのM単位またはD単位、特に、M単位上にアルケニル基があることが好ましい。一方、 $R^3 M$ 単位および $R^3 D$ 単位はシルアルキレン結合を介して他のシロキサン単位中のケイ素原子に結合し、かつ、酸素原子を介して他のシロキサン単位中のケイ素原子に結合するシロキサン単位である。T/Q単位はポリシロキサンに樹脂状の構造を与える分岐のシロキサン単位であり、成分(A₂)が $R^2 Si O_{3/2}$ で表されるシロキサン単位および/または $Si O_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を含むことが好ましい。特に、成分(A₂)のホットメルト性を向上させ、成分(A₂)中のアリール基の含有量を調整することから、成分(A₂)は $R^2 Si O_{3/2}$ で表されるシロキサン単位を含むことが好ましく、特に、 R^2 がフェニル基であるシロキサン単位を含むことが好ましい。

【0064】

$R^3 M / R^3 D$ 単位は、成分(A₂)の特徴的な構造の1つであり、 R^3 のアルキレン基

を介して、ケイ素原子間が架橋された構造を表す。具体的には、 $R^3_{1/2}R^2_2SiO_{1/2}$ で表されるアルキレン基含有シロキサン単位および $R^3_{1/2}R^2SiO_{2/2}$ で表されるアルキレン基含有シロキサン単位から選ばれる少なくとも1種のシロキサン単位であり、成分(A₂)を構成する全シロキサン単位の少なくとも二つはこれらのアルキレン基含有シロキサン単位であることが好ましい。 R^3 のアルキレン基を有するシロキサン単位間の好適な結合形態は前記の通りであり、二つのアルキレン基含有シロキサン単位間の R^3 の数は、M単位における酸素等と同様に結合価「1/2」として表現している。仮に R^3 の数を1とすれば、 $[O_{1/2}R^2_2SiR^3SiR^2_2O_{1/2}]$ 、 $[O_{1/2}R^2_2SiR^3SiR^2O_{2/2}]$ および $[O_{2/2}R^2SiR^3SiR^2O_{2/2}]$ で表されるシロキサンの構造単位から選ばれる少なくとも1以上が成分(A₂)中に含まれ、各酸素原子(O)は、前記のM、D、T/Q単位に含まれるケイ素原子に結合する。かかる構造を有することで、成分(A₂)は、D単位からなる鎖状ポリシロキサン構造、T/Q単位を含む樹脂状ポリシロキサン構造を分子内に有する構造を比較的容易に設計可能であり、その物理的物性において著しく優れたものである。

【0065】

上記(1)において、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン(硬化剤(C))とを、 $[\text{アルケニル基のモル数}] / [\text{ケイ素原子結合水素原子のモル数}] > 1$ となる反応比でヒドロシリル化反応させることにより得ることができる。

【0066】

上記(2)において、一分子中に少なくとも2個のラジカル反応性基を有する少なくとも2種のオルガノポリシロキサンを、系中の全てのラジカル反応性基が反応するには足りない量の有機過酸化物(硬化剤(C))によりラジカル反応させることにより得ることができる。

【0067】

上記(1)および(2)において、成分(A₂)は、樹脂状シロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンと、鎖状シロキサン構造を有するオルガノポリシロキサンをヒドロシリル化反応またはラジカル反応したものである。

【0068】

例えば、成分(A₂)は、

(A^R)分子中に $R^2SiO_{3/2}$ (式中、 R^2 は、前記と同様の基である。)で表されるシロキサン単位および／または $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位を含有し、かつ、炭素数2～20のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子あるいはラジカル反応性の基を有する、少なくとも1種の樹脂状オルガノポリシロキサン、および

(A^L)分子中に $R^2_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位(式中、 R^2 は、前記と同様の基である。)を含有し、かつ、前記の(A^R)成分とヒドロシリル化反応またはラジカル反応可能な基であって、炭素数2～20のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有する少なくとも1種の鎖状オルガノポリシロキサンを、

成分(A^R)または成分(A^L)中のヒドロシリル化反応性基および／またはラジカル反応性基が反応後に残存するように設計された比率で反応させて得たオルガノポリシロキサンである。

【0069】

上記(1)において、成分(A^R)の少なくとも一部が、炭素数2～20のアルケニル基を有する樹脂状オルガノポリシロキサンである場合、成分(A^L)の少なくとも一部はケイ素原子結合水素原子を有する鎖状オルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0070】

同様に、成分(A^R)の少なくとも一部が、ケイ素原子結合水素原子を有する樹脂状オルガノポリシロキサンである場合、成分(A^L)の少なくとも一部は炭素数2～20のアルケニル基を有する鎖状オルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0071】

10

20

30

40

50

このような成分 (A₂) は、

成分 (a₁) : 下記成分 (a₁₋₁) および／または下記成分 (a₁₋₂) からなる分子中に炭素数 2～20 のアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンを有機過酸化物でラジカル反応させたもの、または

成分 (a₁) と、

オルガノハイドロジェンポリシロキサン (a₂) を、ヒドロシリル化反応用触媒の存在下において、上記成分 (a₁) に含まれる炭素原子数 2～20 のアルケニル基に対して、上記成分 (a₂) 中のケイ素原子結合水素原子のモル比が 0.2～0.7 モルとなる量でヒドロシリル化反応させたものが好ましい。

【0072】

成分 (a₁₋₁) は、分岐単位の量が比較的多いポリシロキサンであり、平均単位式： $(R^4_3SiO_{1/2})_a(R^4_2SiO_{2/2})_b(R^4SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^5O_{1/2})_e$

で表される一分子中にアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンである。式中、R⁴ は、各々独立に、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 2～20 のアルケニル基、炭素数 6～20 のアリール基、炭素数 6～20 のハロゲン置換アリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基であり、前記 R¹ と同様の基が例示される。R⁴ は、メチル基、ビニル基、またはフェニル基であることが好ましい。ただし、R⁴ の少なくとも 2 個はアルケニル基である。また、ホットメルト性が良好であることから、全 R⁴ の 10 モル% 以上、あるいは 20 モル% 以上がフェニル基であることが好ましい。また、式中、R⁵ は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基であり、前記と同様のアルキル基が例示される。

【0073】

また、式中、a は 0～0.7 の範囲内の数、b は 0～0.7 の範囲内の数、c は 0～0.9 の範囲内の数、d は 0～0.7 の範囲内の数、e は 0～0.1 の範囲内の数、かつ、c + d は 0.3～0.9 の範囲内の数、a + b + c + d は 1 であり、好ましくは、a は 0～0.6 の範囲内の数、b は 0～0.6 の範囲内の数、c は 0～0.9 の範囲内の数、d は 0～0.5 の範囲内の数、e は 0～0.05 の範囲内の数、かつ、c + d は 0.4～0.9 の範囲内の数、a + b + c + d は 1 である。これは、a、b、および c + d がそれぞれ上記範囲内の数であると、得られる硬化物の硬度や機械的強度が優れたものとなるからである。

【0074】

このような (a₁₋₁) 成分としては、次のオルガノポリシロキサンが例示される。式中、Me、Ph、Vi はそれぞれメチル基、フェニル基、ビニル基を表す。

$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(HO_{1/2})_{0.02}$

$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$

$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.20}(PhSiO_{3/2})_{0.80}$

$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(Me_3SiO_{1/2})_{0.38}(SiO_{4/2})_{0.47}(HO_{1/2})_{0.01}$

$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.13}(Me_3SiO_{1/2})_{0.45}(SiO_{4/2})_{0.42}(HO_{1/2})_{0.01}$

$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.85}(HO_{1/2})_{0.01}$

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.15}(MeViSiO_{2/2})_{0.10}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(HO_{1/2})_{0.04}$

$(MeViPhSiO_{1/2})_{0.20}(PhSiO_{3/2})_{0.80}(HO_{1/2})_{0.05}$

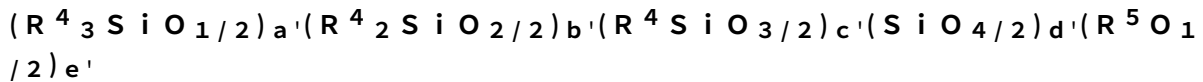
$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.15}(PhSiO_{3/2})_{0.75}(SiO_{4/2})_{0.10}(HO_{1/2})_{0.02}$

$(Ph_2SiO_{2/2})_{0.25}(MeViSiO_{2/2})_{0.30}(PhSiO_{3/2})_{0.45}(HO_{1/2})_{0.04}$

$(Me_3SiO_{1/2})_{0.20}(ViMePhSiO_{1/2})_{0.40}(SiO_{4/2})_{0.40}(HO_{1/2})_{0.08}$

【0075】

成分 (a_{1-2}) は、鎖状シロキサン単位の量が比較的多いポリシロキサンであり、平均単位式：



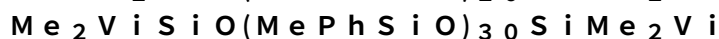
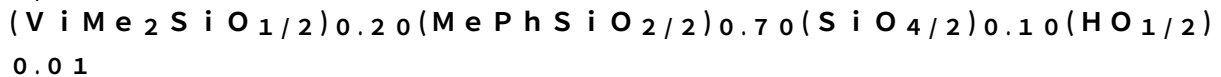
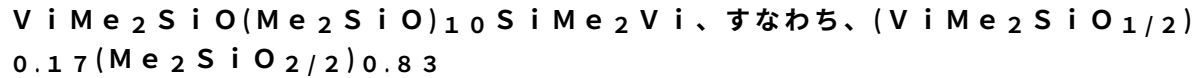
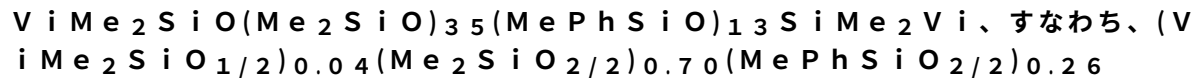
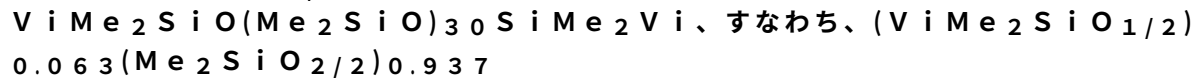
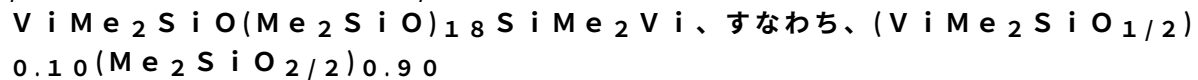
で表される、一分子中に炭素数 2～20 のアルケニル基を少なくとも 2 個有するオルガノポリシロキサンである。式中、 R^4 および R^5 は前記と同様の基である。

【0076】

また、式中、 a' は 0.01～0.3 の範囲内の数、 b' は 0.4～0.99 の範囲内の数、 c' は 0～0.2 の範囲内の数、 d' は 0～0.2 の範囲内の数、 e' は 0～0.1 の範囲内の数、かつ、 $c'+d'$ は 0～0.2 の範囲内の数、 $a'+b'+c'+d'$ は 1 であり、好ましくは、 a' は 0.02～0.20 の範囲内の数、 b' は 0.6～0.99 の範囲内の数、 c' は 0～0.1 の範囲内の数、 d' は 0～0.1 の範囲内の数、 j' は 0～0.05 の範囲内の数、かつ、 $c'+d'$ は 0～0.1 の範囲内の数、 $a'+b'+c'+d'$ は 1 である。これは、 a' 、 b' 、 c' 、 d' がそれぞれ上記範囲内の数であると、得られる硬化物に強靱性を付与できるからである。

【0077】

このような成分 (a_{1-2}) としては、次のオルガノポリシロキサンが例示される。式中、Me、Ph、及び Vi はそれぞれメチル基、フェニル基、及びビニル基を表す。



【0078】

成分 (a_{1-1}) は得られる硬化物に硬度と機械的強度を付与するという観点から好ましく用いられる。成分 (a_{1-2}) は得られる硬化物に強靱性を付与できるという観点から任意成分として添加できるが、以下の成分 (a_2) で鎖状シロキサン単位を多く有する架橋剤を用いる場合はそちらで代用してもよい。いずれの場合においても、分岐状シロキサン単位を多く有する成分と鎖状シロキサン単位を多く有する成分の質量比が 50：50～100：0 の範囲内、あるいは 60：40～100：0 の範囲内であることが好ましい。これは、分岐状シロキサン単位を多く有する成分と鎖状シロキサン単位を多く有する成分との質量比が上記範囲内の値であると、得られる硬化物の硬度ならびに機械的強度が良好となるからである。

【0079】

なお、成分 (a₁) を、有機過酸化物によるラジカル反応する場合、成分 (a₁₋₁) と成分 (a₁₋₂) を 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲内で反応させ、成分 (a₂) を用いなくてもよい。

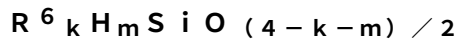
【0080】

成分 (a₂) は、ヒドロシリル化反応において、成分 (a₁₋₁) および／または成分 (a₁₋₂) を架橋するための成分 (硬化剤 (C)) であり、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも 2 個含有するオルガノポリシロキサンである。成分 (a₂) 中の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン置換アリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、アルコキシ基、エポキシ基含有基、または水酸基が例示され、前記と同様の基が例示される。

10

【0081】

このような成分 (a₂) は限定されないが、好ましくは、平均組成式：



で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。式中、R⁶ は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン置換アリール基、または炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、前記 R¹ と同様の基が例示され、好ましくは、メチル基、またはフェニル基である。

【0082】

また、上記式中、k は 1.0 ~ 2.5 の範囲の数、好ましくは、1.2 ~ 2.3 の範囲の数であり、m は 0.01 ~ 0.9 の範囲の数、好ましくは、0.05 ~ 0.8 の範囲の数であり、かつ、k + m は 1.5 ~ 3.0 の範囲の数、好ましくは、2.0 ~ 2.7 の範囲の数である。

20

【0083】

成分 (a₂) は、分岐状シロキサン単位を多く有する樹脂状オルガノハイドロジェンポリシロキサンであってもよく、鎖状シロキサン単位を多く有する鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサンであってもよい。具体的には、成分 (a₂) は、下記 (a₂₋₁) で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、下記 (a₂₋₂) で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、またはこれらの混合物が例示される。

【0084】

成分 (a₂₋₁) は、平均単位式：



で表されるケイ素原子結合水素原子を有する樹脂状オルガノハイドロジェンポリシロキサンである。式中、R⁷ は、各々独立に、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のハロゲン置換アルキル基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基、炭素数 6 ~ 20 のハロゲン置換アリール基、炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基、または水素原子であり、前記 R¹ と同様の基が例示される。また、式中、R⁵ は水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、前記と同様の基が例示される。

30

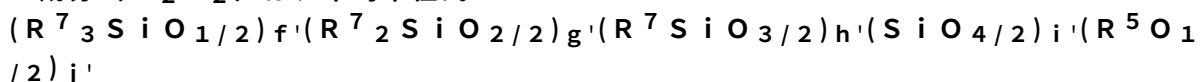
【0085】

また、上記式中、f は 0 ~ 0.7 の範囲内の数、g は 0 ~ 0.7 の範囲内の数、h は 0 ~ 0.9 の範囲内の数、i は 0 ~ 0.7 の範囲内の数、j は 0 ~ 0.1 の範囲内の数、かつ、h + i は 0.3 ~ 0.9 の範囲内の数、f + g + h + i は 1 であり、好ましくは、f は 0 ~ 0.6 の範囲内の数、g は 0 ~ 0.6 の範囲内の数、h は 0 ~ 0.9 の範囲内の数、i は 0 ~ 0.5 の範囲内の数、j は 0 ~ 0.05 の範囲内の数、かつ、h + i は 0.4 ~ 0.9 の範囲内の数、f + g + h + i は 1 である。

40

【0086】

成分 (a₂₋₂) は、平均単位式：



で表される、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノポリシ

50

ロキサンである。式中、 R^7 および R^5 は前記と同様の基である。

【0087】

また、上記式中、 f' は0.01～0.3の範囲内の数、 g' は0.4～0.99の範囲内の数、 h' は0～0.2の範囲内の数、 i' は0～0.2の範囲内の数、 j' は0～0.1の範囲内の数、かつ、 $h' + i'$ は0～0.2の範囲内の数、 $f' + g' + h' + i'$ は1であり、好ましくは、 f' は0.02～0.20の範囲内の数、 g' は0.6～0.99の範囲内の数、 h' は0～0.1の範囲内の数、 i' は0～0.1の範囲内の数、 j' は0～0.05の範囲内の数、かつ、 $h' + i'$ は0～0.1の範囲内の数、 $f' + g' + h' + i'$ は1である。

【0088】

上記のとおり、成分(a_2)において、分岐状シロキサン単位を多く有するレジン状のオルガノポリシロキサンは、硬化物に硬度と機械的強度を付与し、鎖状シロキサン単位を多く有する得られるオルガノポリシロキサンは、硬化物に強靱性を付与するものである。成分(a_2)として成分(a_{2-1})と成分(a_{2-2})を適宜用いることが好ましい。具体的には、成分(a_1)中に分岐状シロキサン単位が少ない場合には、成分(a_2)として成分(a_{2-1})を主に用いることが好ましく、成分(a_1)中に鎖状シロキサン単位が少ない場合には、成分(a_{2-2})を主に用いることが好ましい。成分(a_2)は、成分(a_{2-1})と成分(a_{2-2})の質量比が50:50～100:0の範囲内、あるいは60:40～100:0の範囲内であることが好ましい。

【0089】

このような成分(a_2)としては、次のオルガノポリシロキサンが例示される。式中、Me、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。

$Ph_2Si(OSiMe_2H)_2$ 、すなわち、 $Ph_{0.67}Me_{1.33}H_{0.67}SiO_{0.67}HMe_2SiO(Me_2SiO)_{20}SiMe_2H$ 、すなわち、 $Me_{2.00}H_{0.09}SiO_{0.95}HMe_2SiO(Me_2SiO)_{55}SiMe_2H$ 、すなわち、 $Me_{2.00}H_{0.04}SiO_{0.98}PhSi(OSiMe_2H)_3$ 、すなわち、 $Ph_{0.25}Me_{1.50}H_{0.75}SiO_{0.75}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.6}(PhSiO_{3/2})_{0.4}$ 、すなわち、 $Ph_{0.40}Me_{1.20}H_{0.60}SiO_{0.90}$

【0090】

成分(a_2)の添加量は、成分(a_1)中のアルケニル基に対して、成分(a_2)中のケイ素原子結合水素原子のモル比が0.2～0.7となる量であり、好ましくは、0.3～0.6となる量である。これは、成分(a_2)の添加量が上記範囲内であると、得られる硬化物の初期の硬度および機械的強度が良好となるためである。

【0091】

成分(a_1)をラジカル反応させるために用いる有機過酸化物(硬化剤(C))は特定のものに限定されないが、例えば、ベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-メチルベンゾイルパーオキシド、o-メチルベンゾイルパーオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチルルビス(2,5-テブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーベンゾエート、及び、1,6-ヘキサンジオールビス-tert-ブチルパーオキシカーボネート等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。中でも、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、p-メチルベンゾイルパーオキシド、2,5-ジメチルルビス(2,5-tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、及び2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシドが好ましい。有機過酸化物の量は、硬化性シリコン組成物を硬化させるのに十分な量であればよい。なお、有機過酸化物は成分(a_1)を反応させる場合に限らず、本発明の硬化性シリコン組成物をラジカル反応によって硬化させるいずれの場合にも用いることができる。

有機過酸化物を用いてラジカル反応をさせる際、成分(a_1)は、成分(a_{1-1})と成分(a_{1-2})の質量比が10:90～90:10の範囲内の混合物であることが好ましい。

。なお、有機過酸化物の添加量は限定されないが、成分（ a_1 ）100質量部に対して、0.1～5質量部の範囲内、0.2～3質量部の範囲内、あるいは0.2～1.5質量部の範囲内であることが好ましい。

【0092】

また、成分（ a_1 ）と成分（ a_2 ）とをヒドロシリル化反応するために用いるヒドロシリル化反応用触媒は限定されず、公知のヒドロシリル化反応用触媒（成分（D））を用いることができる。ヒドロシリル化反応用触媒として、当技術分野で公知のヒドロシリル化触媒作用を有する化合物あるいは金属を用いることができるが、例として、白金系触媒、ロジウム系触媒、及びパラジウム系触媒が挙げられ、本発明の組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒が好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金－アルケニルシロキサン錯体、白金－オレフィン錯体、白金－カルボニル錯体、およびこれらの白金系触媒を、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂で分散あるいはカプセル化した触媒が例示され、特に、白金－アルケニルシロキサン錯体が好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7－テトラメチル－1,3,5,7－テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、ヒドロシリル化反応用触媒として1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサンを用いることが好ましく、当該錯体のアルケニルシロキサン溶液の形態で硬化性シリコーン組成物を構成する他の成分に添加することが好ましい。加えて、白金触媒の取扱作業性および硬化性シリコーン組成物のポットライフの改善の見地から、熱可塑性樹脂で分散あるいはカプセル化した微粒子状の白金含有ヒドロシリル化反応触媒を用いてもよい。なお、ヒドロシリル化反応を促進する触媒としては、鉄、ルテニウム、及び鉄／コバルトなどの非白金系金属触媒を用いてもよい。

ヒドロシリル化反応用触媒の添加量は、成分（ a_1 ）と成分（ a_2 ）の合計量に対して、ヒドロシリル化反応用触媒中の白金系金属原子が質量単位で、0.01～500ppmの範囲内、0.01～100ppmの範囲内、あるいは0.01～50ppmの範囲内となる量であることが好ましい。

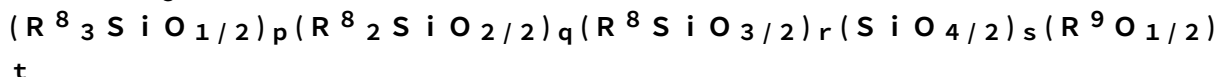
また、（ a_1 ）成分と（ a_2 ）成分に限らず、本発明の硬化性シリコーン組成物がヒドロシリル化反応によって硬化させるものである場合、任意の組成物において上述したヒドロシリル化反応触媒を用いることができる。

【0093】

上記（ A_3 ）は、下記成分（ a_3 ）および下記成分（ a_4 ）を、縮合反応用触媒により縮合反応させたものである。

【0094】

成分（ a_3 ）は、平均単位式：



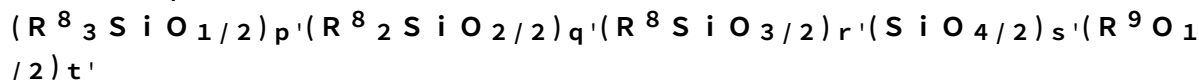
で表される縮合反応性のオルガノポリシロキサンである。式中、 R^8 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中の R^9 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、または炭素数2～5のアシル基であり、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；アシルオキシ基が例示される。成分（ a_3 ）は、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合水酸基、ケイ素原子結合アルコキシ基、またはケイ素原子結合アシロキシ基を有する。また、一分子中、少なくとも2個の R^8 はアルケニル基であり、全 R^8 の10モル%以上、または20モル%以上がフェニル基であることが好ましい。

【0095】

上記式中、 p は0～0.7の範囲内の数、 q は0～0.7の範囲内の数、 r は0～0.9の範囲内の数、 s は0～0.7の範囲内の数、 t は0.01～0.10の範囲内の数、かつ、 $r+s$ は0.3～0.9の範囲内の数、 $p+q+r+s$ は1であり、好ましくは、 p は0～0.6の範囲内の数、 q は0～0.6の範囲内の数、 r は0～0.9の範囲内の数、 s は0～0.5の範囲内の数、 t は0.01～0.05の範囲内の数、かつ、 $r+s$ は0.4～0.9の範囲内の数である。これは、 p 、 q 、および $r+s$ がそれぞれ上記範囲内の数であると、25℃において柔軟性を持ちつつも、非流動性で、表面粘着性が低く、高温での熔融粘度が十分に低いホットメルト性のシリコンが得られるからである。

【0096】

成分(a_4)は、平均単位式：



で表される縮合反応性のオルガノポリシロキサンである。式中、 R^8 および R^9 は前記と同様の基である。成分(a_4)は、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合水酸基、ケイ素原子結合アルコキシ基、またはケイ素原子結合アシロキシ基を有する。また、式中、 p' は0.01～0.3の範囲内の数、 q' は0.4～0.99の範囲内の数、 r' は0～0.2の範囲内の数、 s' は0～0.2の範囲内の数、 t' は0～0.1の範囲内の数、かつ、 $r'+s'$ は0～0.2の範囲内の数、 $p'+q'+r'+s'$ は1であり、好ましくは、 p' は0.02～0.20の範囲内の数、 q' は0.6～0.99の範囲内の数、 r' は0～0.1の範囲内の数、 s' は0～0.1の範囲内の数、 t' は0～0.05の範囲内の数、かつ、 $r'+s'$ は0～0.1の範囲内の数である。これは、 p' 、 q' 、 r' 、 s' がそれぞれ上記範囲内の数であると、25℃において柔軟性を持ちつつも、非流動性で、表面粘着性が低く、高温での熔融粘度が十分に低いホットメルト性のシリコンが得られるからである。

【0097】

成分(a_3)と成分(a_4)を縮合反応するための縮合反应用触媒は特に限定されず、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫等の有機錫化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシビス(エチルアセトアセテート)等の有機チタン化合物；その他、塩酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物；アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン(DBU)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)等のアミン系化合物が例示され、好ましくは、有機錫化合物、有機チタン化合物である。成分(a_3)と成分(a_4)を用いる場合に限らず、本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物が縮合反応によって硬化させるタイプの組成物である場合、上記縮合反应用触媒を硬化触媒(成分(D))として用いることができる。

【0098】

また、成分(A_3)は、樹脂状オルガノシロキサンプロックと鎖状オルガノシロキサンプロックからなるブロックコポリマーである。このような成分(A_3)は、好ましくは、40～90モル%の式 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ のジシロキシ単位、10～60モル%の式 $[R^1SiO_{3/2}]$ のトリシロキシ単位からなり、0.5～35モル%のシラノール基 $[SiOH]$ を含むことが好ましい。ここで、 R^1 は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。一分子中、少なくとも2個の R^1 はアルケニル基である。また、前記ジシロキシ単位 $[R^1_2SiO_{2/2}]$ は、1つの直鎖ブロック当たり平均して100～300個のジシロキシ単位を有する直鎖ブロックを形成し、前記トリシロキシ単位 $[R^1SiO_{3/2}]$ は、少なくとも500g/モルの分子量を有する非直鎖ブロックを形成し、少なくとも30%の非直鎖ブロックが互いに結合しており、各直鎖ブロックは、少なくとも1つの非直鎖ブロックと $-Si-O-Si-$ 結合

10

20

30

40

50

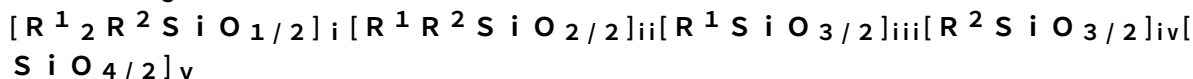
を介して結合しており、少なくとも20000g／モルの質量平均分子量を有し、0.5～4.5モル%の少なくとも1つのアルケニル基を含む、樹脂状オルガノシロキサンプロック共重合体である。

【0099】

成分(A₃)は、(a₅)樹脂状オルガノシロキサンまたは樹脂状オルガノシロキサンプロック共重合体と、(a₆)鎖状オルガノシロキサン、さらに必要に応じて(a₇)シロキサン化合物を縮合反応して調製される。

【0100】

成分(a₅)は、平均単位式：



10

で表される樹脂状オルガノシロキサンである。式中、R¹は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、R²は、各々独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換アルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のハロゲン置換アリール基、または炭素数7～20のアラルキル基であり、前記R¹と同様の基が例示される。

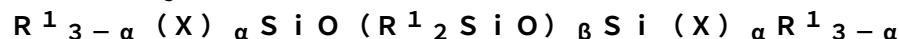
【0101】

また、上記式中、i、ii、iii、iv、およびvは、各シロキシ単位のモル分率を表し、iは0～0.6の数であり、iiは0～0.6の数であり、iiiは0～1の数であり、ivは0～1の数であり、vは0～0.6の数であり、ただし、ii+iii+iv+v>0であり、かつ、i+ii+iii+iv+v≤1である。また、(a₅)成分は、一分子中に0～35モル%のシラノール基[≡SiOH]を含むことが好ましい。

20

【0102】

成分(a₆)は、一般式：

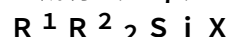


で表される直鎖状のオルガノシロキサンである。式中、R¹は前記と同じであり、前記と同様の基が例示される。また、式中、Xは、-OR⁵、F、Cl、Br、I、-OC(O)R⁵、-N(R⁵)₂、または-ON=CR⁵₂（ここで、R⁵は水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。）から選択される加水分解性基である。また、式中、αは、各々独立して、1、2、または3であり、βは50～300の整数である。

30

【0103】

成分(a₇)は、一般式：



で表されるシロキサン化合物である。式中、R¹、R²、およびXは前記と同様の基である。

【0104】

成分(a₅)と成分(a₆)および／または成分(a₇)を縮合反応するための縮合反応用触媒は限定されず、例えば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクテン酸錫、ジブチル錫ジオクテート、ラウリン酸錫等の有機錫化合物；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、ジブトキシビス（エチルアセトアセテート）等の有機チタン化合物；その他、塩酸、硫酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物；アンモニア、水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物；1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン（DBU）、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン（DABCO）等のアミン系化合物が例示される。

40

【0105】

成分(A₁)は、ホットメルト性を示し、具体的には、25℃において非流動性であり、100℃の溶融粘度が8000Pa・s以下であることが好ましい。非流動性とは、無負荷の状態で流動しないことを意味し、例えば、JIS K 6863-1994「ホット

50

メルト接着剤の軟化点試験方法」で規定されるホットメルト接着剤の環球法による軟化点試験方法で測定される軟化点未満での状態を示す。すなわち、25℃において非流動性であるためには、軟化点が25℃よりも高い必要がある。

【0106】

成分(A1)は、100℃の溶融粘度が8000Pa・s以下、5000Pa・s以下、あるいは10～3000Pa・sの範囲内であることが好ましい。100℃の溶融粘度が上記の範囲内であると、ホットメルト後、25℃に冷却した後の密着性が良好であり、後述の成分と混合指定ホットメルト性の組成物としたときの150℃での溶融粘度が十分に低くなる。

【0107】

[成分(A2)]

成分(A2)は以下の成分(A2-1)と成分(A2-2)を0:100～90:10、好ましくは0:100～75:25の質量比で含むオルガノポリシロキサン樹脂混合物である。

(A2-1) 分子全体としてホットメルト性を有さず、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂、および

(A2-2) 分子全体としてホットメルト性を有さず、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂。

本混合物は微粒子の形状であってよく、平均一次粒子径が1～20μmの真球状のシリコーン微粒子であることが特に好ましい。

【0108】

成分(A2-1)は、分子内に炭素-炭素二重結合を有する硬化反応性基を有するものを使用することで、得られる硬化物の弾性率を制御することができる。このような硬化反応性基は、ヒドロシリル化反応性または有機過酸化物によって、あるいはその他のラジカル機構によって反応しうる硬化性の官能基であり、他の成分との架橋反応によって、硬化物を形成する。このような硬化反応性基は、アルケニル基またはアクリル基であり、例えば、ビニル基、アリル基、プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基などの炭素数2～10のアルケニル基；3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基が挙げられ、特にビニル基またはヘキセニル基であることが好ましい。

【0109】

成分(A2-1)は、分子全体としてホットメルト性を有さず、無溶媒の状態で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂である。ここで、ホットメルト性を有しないとは、(A2-1)成分である樹脂がそれ単独では200℃以下において加熱溶融挙動を示さないことであり、具体的には、200℃以下において軟化点および溶融粘度を有さないことを意味する。(A2-1)成分において、このような物性は特に構造的に制限されるものではないが、オルガノポリシロキサン樹脂中の官能基が炭素原子数1～10の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基から選ばれる官能基であり、フェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等を大量に含む場合、当該成分はホットメルト性となる場合があり、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ 基特有の硬化物を補強する効果が低下する場合がある。

【0110】

好適には、成分(A2-1)中のケイ素原子に結合した官能基は、メチル基およびビニル基等のアルケニル基及び(メタ)アクリル基((メタ)アクリルはアクリル及び/又はメタクリルを意味する)から選ばれる基であり、全てのケイ素原子に結合した官能基の70モル～99モル%がメチル基であることが好ましく、80～99モル%がメチル基であることがより好ましく、88～99モル%がメチル基あり、その他のケイ素原子に結合した官能基がビニル基等のアルケニル基又は(メタ)アクリル基であることが特に好ましい

。かかる範囲において、(A 2-1) 成分はホットメルト性ではなく、その硬化物の高温下における耐着色性等に特に優れる成分として設計可能である。なお、当該成分(A 2-1) 中には、少量の水酸基またはアルコキシ基を含んでもよい。

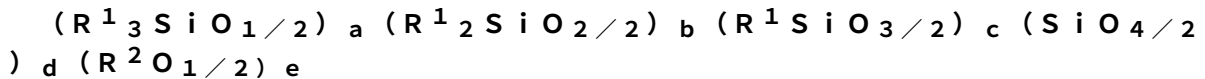
【0111】

成分(A 2-1) は、無溶媒の状態では固体状のオルガノポリシロキサン樹脂であり、分子内に $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有することを特徴とする。好適には、これらの分岐シロキサン単位は、全シロキサン単位の少なくとも40モル%以上であり、50モル%以上、特に、50～90モル%の範囲であることが特に好ましい。また、Rは一価有機基であり、好適には炭素原子数1～10の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基およびアルケニル基から選ばれる官能基であり、技術的効果の見地から、Rにはフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。

10

【0112】

好適には、(A 2-1) 成分が、(A 2-1-1) 下記平均単位式：



(式中、各 R^1 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、但し1分子中の全 R^1 の1～12モル%がアルケニル基又は(メタ)アクリル基であり；各 R^2 は水素原子又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり；a、b、c、d及びeは、以下を満たす数である： $0.10 \leq a \leq 0.60$ 、 $0 \leq b \leq 0.70$ 、 $0 \leq c \leq 0.80$ 、 $0 \leq d \leq 0.65$ 、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、但し、 $c + d > 0.20$ 、かつ $a + b + c + d = 1$)

20

で表される非ホットメルト性のオルガノポリシロキサン樹脂である。

【0113】

上記の平均単位式において、各 R^1 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、又は類似のアルキル基；ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、又は類似のアルケニル基；(メタ)アクリル基；フェニル、トリル、キシリル、又は類似のアリール基；ベンジル、フェネチル、又は類似のアラルキル基；及びクロロメチル、3-クロロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、又は類似のハロゲン化アルキル基等である。更に、1分子中の全 R^1 の1～12モル%がアルケニル基で、好ましくは1分子中の全 R^1 の2～10モル%がアルケニル基である。アルケニル基の含有量が前記範囲の下限未満では、得られる硬化物の機械的強度(硬度等)が不十分となる場合がある。他方、アルケニル基の含有量が前記範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。なお、各 R^1 はメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基およびビニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基から選ばれる官能基であることが好ましく、発明の技術的効果の見地から、 R^1 はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、(A 2-1-1) 成分自体がホットメルト性となって、本発明の技術的効果を達成できなくなる場合があるほか、硬化物において、 $\text{SiO}_4/2$ 基特有の硬化物を補強する効果が低下する場合がある。

30

40

【0114】

式中、 R^2 は水素原子又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基である。 R^2 のアルキル基は、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル又はヘキシルで例示される。当該 R^2 を含む官能基 $\text{R}^2\text{O}_{1/2}$ は、成分(A 2-1-1) 中の水酸基又はアルコキシ基に該当する。

【0115】

上記式中、aは一般式： $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。この数は、 $0.1 \leq a \leq 0.60$ 、好ましくは $0.15 \leq a \leq 0.55$ を満たす。aが前記範囲の下限以上であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト

50

性能を実現できる。他方、 a が前記範囲の上限以下であれば、得られる硬化物の機械的強度（硬度、伸び率等）が低くなりすぎない。

【0116】

上記式中、 b は一般式： $R^{1}_{2}SiO_{2}/2$ のシロキサン単位の割合を示す数である。この数は、 $0 \leq b \leq 0.70$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 0.60$ を満たす。 b が前記の範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。

【0117】

上記式中、 c は、一般式： $R^{3}SiO_{3}/2$ のシロキサン単位の割合を示す数である。この数は、 $0 \leq c \leq 0.80$ 、好ましくは $0 \leq c \leq 0.75$ を満たす。 c が前記の範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない、タックフリーの組成物を得ることができる。本発明において、 c は0であってよく、かつ好ましい。

10

【0118】

上記式中、 d は、 $SiO_{4}/2$ のシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0.00 \leq d \leq 0.65$ であることが必要であり、 $0.20 \leq d \leq 0.65$ であることが好ましく、 $0.25 \leq d \leq 0.65$ であることが特に好ましい。当該数値範囲内において、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能が実現でき、得られる硬化物は十分な柔軟性を有するためである。

【0119】

本発明において、 c または d は0であってよいが、 $c + d > 0.20$ であることが必要である。 $c + d$ の値が前記下限未満では、組成物全体として良好なホットメルト性能が実現できず、本発明の技術的効果が十分に達成できない場合がある。

20

【0120】

式中、 e は一般式： $R^{2}O_{1}/2$ の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれうるケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。この数は、 $0 \leq e \leq 0.05$ 、好ましくは $0 \leq e \leq 0.03$ を満たす。 e が範囲の上限以下であれば、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現する材料を得ることができる。なお、最終的には、各シロキサン単位の総和である a 、 b 、 c 及び d の合計は1に等しい。

30

【0121】

成分(A2-1)は、上記の特徴を有するオルガノポリシロキサン樹脂であり、取り扱い性の観点から、好適には、レーザー回折・散乱法を用いて測定される平均一次粒子径が $1 \sim 20 \mu m$ の真球状のオルガノポリシロキサン樹脂微粒子である。かかる微粒子成分を用いることで、本組成物を取り扱い作業性およびホットメルト性に優れた硬化性粒状組成物として調製ないし生産することができる。ここで、(A2-1)成分を製造する方法は前述の通りである。

【0122】

[成分(A2-2)]

成分(A2-2)は、本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物の主剤の一つであり、単独ではホットメルト性を有しない硬化反応性の官能基を含有するオルガノポリシロキサン樹脂であり、前記の成分(A2-1)および後述の成分(B)と所定の量的範囲で併用することで、組成物全体としてのホットメルト性および硬化物の優れた応力緩和性を実現する成分である。このような成分(A2-2)は、単独又は他の成分(例えば、非反応性のオルガノポリシロキサン樹脂である成分(A2-1)、以下で説明する成分(B)の一部)と組み合わせられて粒子の形態であることが好ましく、平均一次粒子径が $1 \sim 20 \mu m$ の真球状のシリコーン微粒子であることが特に好ましい。

40

【0123】

成分(A2-2)は、分子全体としてホットメルト性を有さず、無溶媒の状態で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂である。ここで、ホットメルト性を有しないとは、(A2

50

－２）成分である樹脂がそれ単独では加熱溶融挙動を示さないことであり、具体的には、軟化点および溶融粘度を有さないことを意味する。成分（Ａ２－２）において、このような物性は特に構造的に制限されるものではないが、オルガノポリシロキサン樹脂中の官能基が炭素原子数１～１０の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数１～１０のアルキル基から選ばれる官能基であり、フェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等を大量に含む場合、当該成分はホットメルト性となる場合があり、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ 基特有の硬化物を補強する効果が低下する場合がある。

【０１２４】

成分（Ａ２－２）は、成分（Ａ２－１）同様に固体状であり、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも２０モル％以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂であるが、分子内に少なくとも１個の炭素－炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有しないことを特徴とする。すなわち、成分（Ａ２－２）はオルガノポリシロキサン樹脂中の官能基としてビニル基等のアルケニル基を含まないことを特徴とする。本オルガノポリシロキサン中の官能基としては炭素原子数１～１０の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数１～１０のアルキル基が挙げられ、フェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。

【０１２５】

好適には、成分（Ａ２－２）中のケイ素原子に結合した官能基は、メチル基等の炭素原子数１～１０のアルキル基であり、全てのケイ素原子に結合した官能基の７０モル～１００モル％がメチル基であることが好ましく、８０～１００モル％がメチル基あることがより好ましく、８８～１００モル％がメチル基ある事が特に好ましい。かかる範囲において、成分（Ａ２）はホットメルト性ではなく、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を含む硬化物の補強効果に特に優れる成分として設計可能である。なお、当該（Ａ２－２）成分中には、少量の水酸基またはアルコキシ基を含んでもよい。

【０１２６】

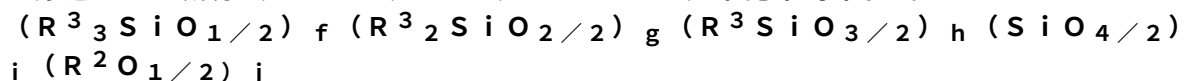
成分（Ａ２－２）は、分子内に炭素－炭素二重結合を有する硬化反応性基を有しないので、それ自体では、硬化物を形成しないが、組成物全体としてのホットメルト性の改善や硬化物に対する補強効果を有する。また、必要に応じて、硬化反応性基を有する成分（Ａ２－１）と併用することで、本発明の技術的效果を達成するために必要な成分である。

【０１２７】

成分（Ａ２－２）は、無溶媒の状態では固体状のオルガノポリシロキサン樹脂であり、分子内に分岐シロキサン単位である $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも２０モル％以上含有することを特徴とする。好適には、当該シロキサン単位は、全シロキサン単位の少なくとも４０モル％以上であり、５０モル％以上、特に、５０～６５モル％の範囲であることが特に好ましい。

【０１２８】

好適には、成分（Ａ２－２）は、（Ａ２－２－１）下記平均単位式：



（式中、各 R^3 は独立して１～１０個の炭素原子を有し、炭素－炭素二重結合を含まない一価炭化水素基； R^2 は水素原子又は１～１０個の炭素原子を有するアルキル基であり； f 、 g 、 h 、 i 及び j は、以下を満たす数である： $0.35 \leq f \leq 0.55$ 、 $0 \leq g \leq 0.20$ 、 $0 \leq h \leq 0.20$ 、 $0.45 \leq i \leq 0.65$ 、 $0 \leq j \leq 0.05$ 、かつ $f + g + h + i = 1$ ）

で表される非ホットメルト性のオルガノポリシロキサン樹脂である。

【０１２９】

上記の平均単位式において、各 R^3 は独立して１～１０個の炭素原子を有し、炭素－炭素二重結合を含まない一価炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、又は類似のアルキル基；フェニル、トリル、キシリル、又は類似のアリール基；ベンジル、フェネチル、又は類似のアラルキル基；及びクロロメチル

、3-クロロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、又は類似のハロゲン化アルキル基等である。ここで、1分子中の全 R^3 の70モル%以上がメチル基等の炭素原子数1~10のアルキル基であることが好ましく、88モル%以上がメチル基であることが、工業生産上および発明の技術的効果の見地から、特に好ましい。一方、 R^3 はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、(A2)成分自体がホットメルト性となって、本発明の技術的効果を達成できなくなる場合があるほか、硬化物の高温下での耐着色性が悪化する場合がある。

【0130】

式中、 R^2 は前記同様の基である。

【0131】

式中、 f は、一般式： $R^3_3SiO_{1/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。この数は、 $0.35 \leq f \leq 0.55$ 、好ましくは $0.40 \leq f \leq 0.50$ を満たす。 f が前記範囲の下限以上であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。他方、 f が前記範囲の上限以下であれば、得られる硬化物の機械的強度（硬度等）が低くなりすぎない。

【0132】

式中、 g は、一般式： $R^1_2SiO_{2/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。この数は、 $0 \leq g \leq 0.20$ 、好ましくは $0 \leq g \leq 0.10$ を満たす。 g が範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。本発明において、 g は0であってよく、かつ好ましい。

【0133】

式中、 h は、一般式： $R^1SiO_{3/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。この数は、 $0 \leq h \leq 0.20$ 、好ましくは $0 \leq h \leq 0.10$ を満たす。 h が範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。本発明において、 h は0であってよく、かつ好ましい。

【0134】

式中、 i は、 $SiO_{4/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0.45 \leq i \leq 0.65$ であることが必要であり、 $0.40 \leq i \leq 0.65$ であることが好ましく、 $0.50 \leq i \leq 0.65$ であることが特に好ましい。当該数値範囲内において、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性を発現でき、得られる硬化物の機械的強度に優れ、かつ、組成物全体としてべたつきのない、取扱作業性の良好な組成物が実現できる。

【0135】

式中、 j は一般式： $R^2O_{1/2}$ の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれうるケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。この数は、 $0 \leq j \leq 0.05$ 、好ましくは $0 \leq j \leq 0.03$ を満たす。 e が範囲の上限以下であれば、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現する材料を得ることができる。なお、最終的には、各シロキサン単位の総和である e 、 f 、 g 及び h の合計は1に等しい。

【0136】

〔成分(B)〕

成分(B)は、成分(A2-1)や成分(A2-2)とともに使用して本組成物の主剤を構成する成分の一つであり、25℃において液状又は可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであって、分子内に少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有するものである。このような硬化反応性の鎖状オルガノポリシロキサンは、前述の固体状オルガノポリシロキサン樹脂粒子と混合することで、組成物全体としてホットメルト特性を発現する。

【0137】

成分（A 2－1）と同様に、成分（B）は、分子内に炭素－炭素二重結合を有する硬化反応性基を有することが必要である、このような硬化反応性基は、ヒドロシリル化反応性、ラジカル反応性または有機過酸化物硬化性の官能基であり、他の成分との架橋反応によって、硬化物を形成する。このような硬化反応性基は、アルケニル基または（メタ）アクリル基であり、前記同様の基が例示され、特にビニル基またはヘキセニル基であることが好ましい。

【0138】

成分（B）は、上述したとおり、25℃（室温）において液状又は可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであり、室温で固体状の成分（A 2－1）と、あるいは成分（A 2－1）及び成分（A 2－2）と混合することで、組成物全体としてホットメルト特性を発現する。その構造は、少数の分岐のシロキサン単位（例えば、一般式： $R^4SiO_3/2$ で表されるT単位（ R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基）または $SiO_4/2$ で表されるQ単位）を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであってもよいが、好適には、

（B－1）下記構造式：



（式中、各 R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、但し1分子中の R^4 の少なくとも2個はアルケニル基又は（メタ）アクリル基であり、kは20～10,000の数である）

で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサンである。好適には、分子鎖両末端に各々1個ずつアルケニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンが好ましい。

【0139】

上記式中、各 R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、又は類似のアルキル基；ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、ヘキセニル、又は類似のアルケニル基；フェニル、トリル、キシリル、又は類似のアリール基；ベンジル、フェネチル、又は類似のアラルキル基；及びクロロメチル、3-クロロプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、又は類似のハロゲン化アルキル基等である。更に、1分子中の R^4 の少なくとも2個がアルケニル基、好ましくはビニル基である。また、各 R^4 はメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基およびビニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基から選ばれる官能基であることが好ましく、全ての R^4 のうち、少なくとも2個がアルケニル基であり、残りの R^4 がメチル基であることが好ましい。なお、発明の技術的効果の見地から、 R^4 はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、硬化物の高温下での耐着色性が悪化する場合がある。特に好適には、分子鎖両末端に一つずつビニル基等のアルケニル基を有し、他の R^4 がメチル基であるものが好ましい。

【0140】

上記式中、kは、20～10,000、好ましくは30～9,000、特に好ましくは45～8,000の数である。kが前記の範囲の下限以上であれば、室温でべたつきの少ない粒状組成物を得ることができる。他方、kが前記の範囲の上限以下であれば、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。

【0141】

〔成分（A 2－1）、成分（A 2－2）、と成分（B）の質量比〕

得られる硬化物の弾性率等の特性を適宜調整できるという観点から、成分（A 2－1）と（A 2－2）成分の比率は0：100～90：10、好ましくは75：25の範囲であってよく、0：100～60：40の範囲であることが好ましく、より好ましくは0：100～55：45である。成分（A 2－2）はそれ自体硬化性を有しないが、本組成物においては成分（A 2－1）を少量添加して併用することで、本組成物から成る硬化物の高温における弾性率を制御することが可能であり、本組成物に後述の機能性無機フィラーを添加する場合は、その添加量と成分（A 2－1）の使用量を適宜調節することで、好適

な弾性率並びに柔軟性を達成することが可能となる。例えば、機能性無機フィラーの添加量が多い場合や可能な限り得られる硬化物の弾性率を低減させたい場合などは、成分（A 2-1）は添加せず、成分（A 2-2）のみで組成物を配合することも可能である。一方で、後述の機能性無機フィラーを添加しない場合は、成分（A 2）の添加量を増やす事で室温並びに高温での弾性率を所望の値とすることが可能である。

また、組成物全体としてホットメルト性を実現するために、オルガノポリシロキサン樹脂である成分（A 2）100質量部に対し、直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンである成分（B）の質量比は、10～100質量部の範囲であり、10～70質量部の範囲であることが好ましく、15～50質量部の範囲であることがより好ましい。成分（B）の含有量が前記範囲であれば、得られる硬化性シリコーン組成物は、良好なホットメルト性を実現し、かつ、得られる硬化物の機械的強度を増大することができ、かつ、得られる組成物の室温でのべたつきを低減することができ、その取扱作業性が改善される。

【0142】

上述した成分（A 2-1）又は成分（A 2-1）及び（A 2-2）と、成分（B）を含むホットメルト特性を示す混合物は、それらが有する反応性官能基の種類に応じて、硬化剤（C）及び／又は硬化触媒（D）、さらに任意選択により硬化遅延剤（E）を用いて架橋させ、硬化させることができる。例えば、これらが有する反応性官能基がアルケニル基である場合には、硬化剤としてヒドロシリル化反応可能なケイ素結合水素原子を有する硬化剤（C）と組み合わせるとヒドロシリル化反応により硬化可能な組成物を得ることができる。また、それらの反応性官能基が（メタ）アクリル基及び／又はビニル基のようにラジカル反応可能な基である場合には、硬化剤（C）として上述した有機過酸化物を用いることによって、硬化性のシリコーン組成物を得ることができる。また、それらの反応性官能基が（メタ）アクリル、特にアクリル基である場合には、光ラジカル開始剤を硬化剤（C）として用いて、UV硬化型の硬化性シリコーン組成物を得ることもできる。これらのいずれも本発明の硬化性組成物の範囲内である。

【0143】

本発明で使用される硬化性ホットメルトシリコーン組成物シートは上記の様な構成で製造すると透明なフィルムとして得ることが可能であるが、得られる硬化物に機能性を付与したい場合、上記の成分に加えて、さらに（E）機能性フィラーを含有してもよい。

【0144】

【その他の添加剤】

成分（E）である機能性フィラーは、硬化物の機械的特性やその他の特性を付与する成分であり、無機フィラー、有機フィラー、およびこれらの混合物が例示される。この無機フィラーとしては、補強性フィラー、白色顔料、熱伝導性フィラー、導電性フィラー、蛍光体、およびこれらの少なくとも2種の混合物が例示され、有機フィラーとしては、シリコーン樹脂系フィラー、フッ素樹脂系フィラー、ポリブタジエン樹脂系フィラーが例示される。なお、これらのフィラーの形状は特に制限されるものではなく、球状、紡錘状、扁平状、針状、不定形等であってよい。

【0145】

本組成物を封止剤、保護剤、接着剤等の用途で使用する場合には、硬化物の機械的強度、保護性および接着性の改善の見地から、成分（E）の少なくとも一部に、補強性フィラーを含むことが好ましい。

【0146】

補強性フィラーは硬化物の機械的強度を向上させ、保護性および接着性を改善させるほか、硬化前の硬化性シリコーン組成物のバインダーフィラーとして固体粒子状を維持する目的で添加してもよい。このような補強性フィラーとしては、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、溶融シリカ、焼成シリカ、ヒュームド二酸化チタン、石英、炭酸カルシウム、ケイ藻土、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化亜鉛、及び炭酸亜鉛が例示される。また、これらの補強性フィラーを、メチルトリメトキシシラン等のオルガノアルコキシシラン；トリメチルクロロシラン等のオルガノハロシラン；ヘキサメチルジシラザン等の

オルガノシラザン； α ， ω -シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマー、 α ， ω -シラノール基封鎖メチルフェニルシロキサンオリゴマー、及び α ， ω -シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー等から選択されるシロキサンオリゴマー等により表面処理してもよい。この補強性フィラーの粒子径は限定されないが、レーザー回折散乱式粒度分布測定によるメジアン径が1 nm～500 μ mの範囲内であることが好ましい。さらに、補強性フィラーとして、メタケイ酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、ホウ酸アルミニウム、ロックウール、ガラスファイバー等の繊維状フィラーを用いてもよい。

【0147】

さらに、本組成物を用いて得られる硬化物に他の機能を付与する目的で、白色顔料、熱伝導性フィラー、導電性フィラー、または蛍光体を配合してもよい。また、硬化物の応力緩和特性の改善等の目的でシリコンエラストマー微粒子等の有機フィラーを配合してもよい。

【0148】

白色顔料は硬化物に白色度を付与し、光反射性を向上させること成分であり、当該成分の配合により本組成物を硬化させてなる硬化物を発光／光学デバイス用の光反射材として利用することができる。この白色顔料としては、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物；ガラスバルーン、ガラスビーズ等の中空フィラー；その他、硫酸バリウム、硫酸亜鉛、チタン酸バリウム、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、及び酸化アンチモンが例示される。光反射率と隠蔽性が高いことから、酸化チタンが好ましい。また、UV領域の光反射率が高いことから、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、及びチタン酸バリウムが好ましい。この白色顔料の平均粒径や形状は限定されないが、平均粒径は0.05～10.0 μ mの範囲内、あるいは0.1～5.0 μ mの範囲内であることが好ましい。また、この白色顔料をシランカップリング剤、シリカ、及び酸化アルミニウム等から選択されるものを用いて表面処理してもよい。

【0149】

熱伝導性フィラーまたは導電性フィラーは、硬化物に熱伝導性／導電性(電気伝導性)を付与する目的で添加され、具体的には、金、銀、ニッケル、銅、アルミニウム等の金属微粉末；セラミック、ガラス、石英、有機樹脂等の微粉末表面に金、銀、ニッケル、銅等の金属を蒸着またはメッキした微粉末；酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、酸化亜鉛等の金属化合物；グラファイト、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。本組成物に電気絶縁性が求められる場合には、金属酸化物系粉末、または金属窒化物系粉末が好ましく、特に、酸化アルミニウム粉末、酸化亜鉛粉末、または窒化アルミニウム粉末が好ましく、これらを熱伝導性／導電性の要求に応じて種類、粒子径、粒子形状等を組み合わせて用いてもよい。

【0150】

蛍光体は、硬化物を波長変換材料に用いる場合に、光源(光半導体素子)からの発光波長を変換するために配合される成分である。この蛍光体としては、特に制限はなく、発光ダイオード(LED)に広く利用されている、酸化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、および青色発光蛍光体が例示される。

【0151】

シリコン微粒子は、非反応性のシリコンレジン微粒子およびシリコンエラストマー微粒子が挙げられるが、硬化物の柔軟性または応力緩和特性の改善の見地から、シリコンエラストマー微粒子が好適に例示される。

【0152】

シリコンエラストマー微粒子は、主としてジオルガノシロキシ単位(D単位)からなる直鎖状ジオルガノポリシロキサンの架橋物である。シリコンエラストマー微粒子は、ヒドロシリル化反応やシラノール基の縮合反応等によるジオルガノポリシロキサンの架橋反応により調製することができ、中でも、側鎖又は末端に珪素結合水素原子を有するオル

10

20

30

40

50

ガノハイドロジェンポリシロキサンと側鎖又は末端にアルケニル基等の不飽和炭化水素基を有するジオルガノポリシロキサンを、ヒドロシリル化反応触媒下で架橋反応させることによって好適に得ることができる。シリコーンエラストマー微粒子は、球状、扁平状、及び不定形状等種々の形状を取りうるが、分散性の点から球状であることが好ましく、中でも真球状であることがより好ましい。こうしたシリコーンエラストマー微粒子の市販品としては、例えば、東レ・ダウコーニング社製の「トレフィルEシリーズ」、「EPパウダーシリーズ」、信越化学工業社製の「KMPシリーズ」等を挙げることができる。

【0153】

以上のような機能性フィラーを本組成物中に安定的に配合する目的等で、特定の表面処理剤を成分(E)全体の質量に対して、0.1~2.0質量%、0.1~1.0質量%、0.2~0.8質量%の範囲で用いて、フィラー表面処理がなされていてもよい。これらの表面処理剤の例としては、例えば、メチルハイドロジェンポリシロキサン、シリコーンレジン、金属石鹸、シランカップリング剤、パーフルオロアルキルシラン、及びパーフルオロアルキルリン酸エステル塩等のフッ素化合物等であってよい。

【0154】

特に、成分(E)が熱伝導性フィラーであり、本発明の硬化性シリコーン組成物中に大量に配合する場合、熱伝導性フィラーとして、好適な平均粒径が0.1~30 μ mである板状の窒化ホウ素粉末、平均粒径が0.1~50 μ mである顆粒状の窒化ホウ素粉末、平均粒径が0.01~50 μ mである球状及び／若しくは破碎状の酸化アルミニウム粉末、又は平均粒径が0.01~50 μ mである球状及び／若しくは破碎状グラファイト、或いはこれらの2種類以上の混合物であることが特に好ましい。最も好適には、平均粒径が0.01~50 μ mである球状および破碎状の酸化アルミニウム粉末の2種類以上の混合物である。特に、粒径の大きい酸化アルミニウム粉末と粒径の小さい酸化アルミニウム粉末を最密充填理論分布曲線に従う比率で組み合わせることにより、充填効率が向上して、低粘度化及び高熱伝導化が可能になる。

【0155】

さらに、前記の熱伝導性フィラーは、1種類以上の有機ケイ素化合物によりその表面の少なくとも一部が処理されていることが特に好ましい。処理量の好適な範囲は、前記のとおりである。ここで、表面処理剤である有機ケイ素化合物の例は、シラン、シラザン、シロキサン、又は同様物などの低分子量有機ケイ素化合物、及びポリシロキサン、ポリカルボシロキサン、又は同様物などの有機ケイ素ポリマー又はオリゴマーである。好ましいシランの例は、いわゆるシランカップリング剤である。このようなシランカップリング剤の代表例としては、アルキルトリアルコキシシラン(メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン又は同様物など)、有機官能基含有トリアルコキシシラン(グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、又は同様物など)である。好ましいシロキサン及びポリシロキサンとしては、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジヘキシル-テトラメチルジシロキサン、トリアルコキシシリル単末端化(single-terminated)ポリジメチルシロキサン、トリアルコキシシリル単末端化ジメチルビニル単末端化ポリジメチルシロキサン、トリアルコキシシリル単末端化有機官能基単末端化ポリジメチルシロキサン、トリアルコキシシリル両末端化(doubly terminated)ポリジメチルシロキサン、有機官能基両末端化ポリジメチルシロキサン、又は同様物が挙げられる。シロキサンを使用するとき、シロキサン結合の数nは、好ましくは2~150の範囲である。好ましいシラザンの例は、ヘキサメチルジシラザン、1,3-ジヘキシル-テトラメチルジシラザン、又は同様物である。好ましいポリカルボシロキサンの例は、ポリマー主鎖内にSi-C-C-Si結合を有するポリマーである。

【0156】

成分(E)の含有量は限定されないが、得られる硬化物の硬さや機械的強度が優れることから、(A)成分および(B)成分の和(100質量部)に対して10~2000質量

10

20

30

40

50

部の範囲内、10～1500質量部の範囲内、あるいは10～1000質量部の範囲内であることが好ましい。

【0157】

本発明の硬化性シリコン組成物は上記の(A)～(D)成分から選択される成分を適宜組み合わせる含有してなるホットメルト性を有するものであるが、その溶融特性をさらに改善する見地から、(E')滴点が50℃以上であり、150℃での回転粘度計により測定される溶融粘度が10Pa・s以下であるホットメルト性の粒子を添加してもよい。

【0158】

上記の滴点の条件及び150℃における溶融時の動粘度の条件を満たす限り、成分(E)の種類は特に制限されるものではなく、各種のホットメルト性の合成樹脂、ワックス類、脂肪酸金属塩等から選ばれる1種類以上が使用できる。当該成分(E)は、高温(150℃)において低い動粘度を呈し、流動性に優れた溶融物を形成する。さらに上記の(A)～(D)成分から硬化機構に適した成分を選択して併用することにより、本組成物からなる溶融物内の成分(E)は、高温下で組成物全体に速やかに広がることにより、溶融した組成物が適用された基材面と組成物全体の粘度を低下させると共に、基材および溶融組成物の表面摩擦を急激に低下させ、組成物全体の流動性を大幅に上昇させる効果を呈する。このため、他の成分の総量に対して、ごく少量添加するだけで、溶融組成物の粘度および流動性を大きく改善することができる。

【0159】

成分(E)は、上記の滴点及び溶融時の動粘度の条件を満たす限り、パラフィン等の石油系ワックス類であってもよいが、本発明の技術的效果の見地から、脂肪酸金属塩やエリスリトール誘導体の脂肪酸エステルからなるホットメルト成分であることが好ましく、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、イソノナン酸等の高級脂肪酸の金属塩やペンタエリスリトールテトラステアレート、ジペンタエリスリトールアジピン酸ステアリン酸エステル、グリセリントリー18-ヒドロキシステアレート、ペンタエリスリトールフルステアレートが特に好ましい。ここで、上記の脂肪酸金属塩の種類も特に制限されるものではないが、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；マグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属塩；または亜鉛塩が好適に例示される。

【0160】

成分(E)として、特に好適なものは、(E0)遊離脂肪酸量が5.0%以下の脂肪酸金属塩であり、4.0%以下であり、0.05～3.5%の脂肪酸金属塩やエリスリトール誘導体である。このような成分として、例えば、少なくとも1種類以上のステアリン酸金属塩やが例示される。具体的には、ステアリン酸カルシウム(融点150℃)、ステアリン酸亜鉛(融点120℃)、およびステアリン酸マグネシウム(融点130℃)、ペンタエリスリトールテトラステアレート(融点60～70℃)、ペンタエリスリトールアジピン酸ステアリン酸エステル(融点55～61℃)、ペンタエリスリトールフルステアレート(融点62～67℃)等から選ばれる、融点が150℃以下のホットメルト成分の使用が最も好ましい。

【0161】

成分(E)の使用量は、組成物全体を100質量部とした場合、(E0)成分の含有量が0.01～5.0質量部の範囲であり、0.01～3.5質量部、0.01～3.0質量部であってもよい。成分(E)の使用量が前記の上限を超えると、本発明の硬化性シリコン組成物から得られる硬化物の接着性および機械的強度が不十分となる場合がある。また、成分(E)の使用量が前記の下限未満では、加熱溶融時の十分な流動性が実現できない場合がある。

【0162】

また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、硬化遅延剤や接着性付与剤を含有してもよい。

【0163】

組成物の硬化がヒドロシリル化反応で進行する場合には、2-メチル-3-ブチン-2

10

20

30

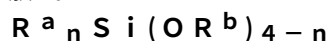
40

50

ーオール、3,5-ジメチル-1-ヘキシ-3-オール、2-フェニル-3-ブチ-2-オール、1-エチル-1-シクロヘキサノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニル基含有低分子量シロキサン；メチルトリシラン(1,1-ジメチルプロピニルオキシ)シラン、ビニルトリシラン(1,1-ジメチルプロピニルオキシ)シラン等のアルキニルオキシシランが例示される。これらのうち、大気圧下で沸点が200℃以上の化合物を用いることが特に好ましい。硬化性シリコーン組成物中の硬化遅延剤の含有量は特に限定されないが、組成物に対して、質量単位で、1～10000ppmの範囲内であることが好ましい。なお、本明細書において大気圧とは、本発明の硬化性シリコーン組成物を実験室又は工場等で取り扱う環境における大気圧をいい、特定の圧力に限定されないが、通常は、1気圧(1013.25hPa)からマイナス100hPaからプラス100hPaの範囲に入る気圧であり、特に1気圧である。

【0164】

本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物には接着性付与剤を添加してもよい。接着性付与剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基が好ましい。また、有機ケイ素化合物中のアルコキシ基以外のケイ素原子に結合する基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等のハロゲン置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；3,4-エポキシブチル基、7,8-エポキシオクチル基等のエポキシアルキル基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物は本組成物中のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示される。このオルガノシロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、アミノ基含有オルガノアルコキシシランとエポキシ基含有オルガノアルコキシシランとの反応混合物、一分子中に少なくとも二つのアルコキシシリル基を有し、かつそれらのシリル基の間にケイ素-酸素結合以外の結合が含まれている有機化合物、一般式：



(式中、 R^a は一価のエポキシ基含有有機基であり、 R^b は炭素原子数1～6のアルキル基または水素原子である。 n は1～3の範囲の数である)

で表されるエポキシ基含有シランまたはその部分加水分解縮合物、ビニル基含有シロキサンオリゴマー(鎖状または環状構造のものを含む)とエポキシ基含有トリアルコキシシランとの反応混合物、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、エポキシ基含有エチ

ルポリシリケートが例示される。この接着性付与剤は低粘度液状であることが好ましく、その粘度は限定されないが、 25°C において $1\sim 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ の範囲内であることが好ましい。また、この接着性付与剤の含有量は限定されないが、本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物の合計 100 質量部に対して $0.01\sim 10$ 質量部の範囲内であることが好ましい。

【0165】

本発明において、特に好適な接着性付与剤として、アミノ基含有オルガノアルコキシシランとエポキシ基含有オルガノアルコキシシランとの反応混合物が例示される。このような成分は、硬化性シリコン組成物が硬化途上で接触している各種基材に対する初期接着性、特に未洗浄被着体に対しても低温接着性を改善する成分である。また、本接着促進剤を配合した硬化性シリコン組成物が縮合硬化系である場合など、硬化系によっては、架橋剤としても作用する場合もある。このような反応混合物は、特公昭 $52-8854$ 号公報や特開平 $10-195085$ 号公報に開示されている。

【0166】

このような接着性付与剤の成分を構成するアミノ基含有有機基を有するアルコキシシランとしては、アミノメチルトリエトキシシラン、 3 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 3 -アミノプロピルトリエトキシシラン、 3 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -(2 -アミノエチル)アミノメチルトリブトキシシラン、 N -(2 -アミノエチル)- 3 -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(2 -アミノエチル)- 3 -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 3 -アミノプロピルトリエトキシシランが例示される。

【0167】

また、エポキシ基含有オルガノアルコキシシランとしては、 3 -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 3 -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 2 -($3,4$ -エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 2 -($3,4$ -エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランが例示される。

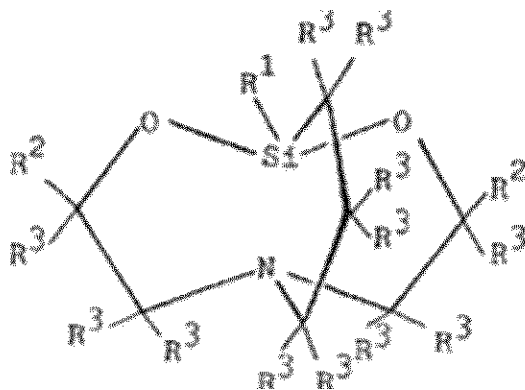
【0168】

これらアミノ基含有有機基を有するアルコキシシランとエポキシ基含有有機基を有するアルコキシシランとの比率はモル比で、 $(1:1.5)\sim(1:5)$ の範囲内にあることが好ましく、 $(1:2)\sim(1:4)$ の範囲内にあることが特に好ましい。この成分(e1)は、上記のようなアミノ基含有有機基を有するアルコキシシランとエポキシ基含有有機基を有するアルコキシシランとを混合して、室温下あるいは加熱下で反応させることによって容易に合成することができる。

【0169】

特に、本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物においては、特開平 $10-195085$ 号公報に記載の方法により、アミノ基含有有機基を有するアルコキシシランとエポキシ基含有有機基を有するアルコキシシランとを反応させる際、特に、アルコール交換反応により環化させてなる、一般式：

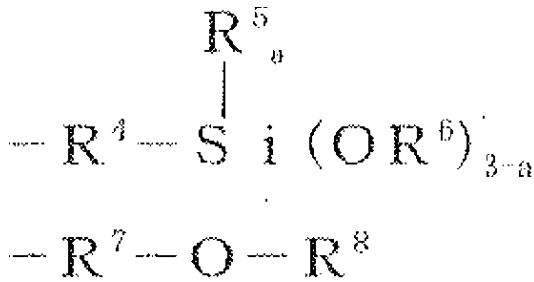
【化1】



{式中、 R^1 はアルキル基、アルケニル基またはアルコキシ基であり、 R^2 は同じかまたは

異なる一般式：

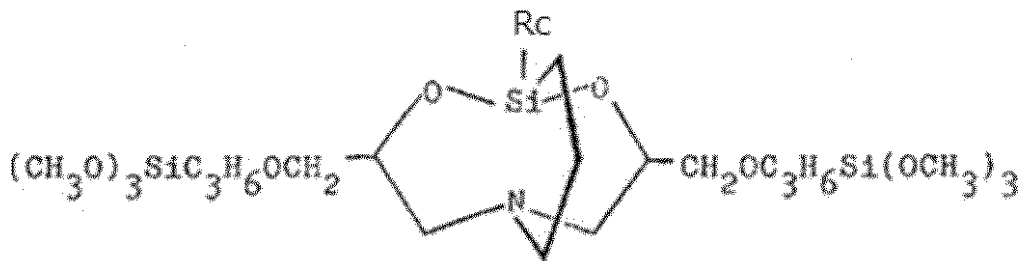
【化 2】



(式中、 R^4 はアルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基であり、 R^5 は一価炭化水素基であり、 R^6 はアルキル基であり、 R^7 はアルキレン基であり、 R^8 はアルキル基、アルケニル基、またはアシル基であり、 a は0、1、または2である。) で表される基からなる群から選択される基であり、 R^3 は同じかまたは異なる水素原子もしくはアルキル基である。}

で表されるカルバシラトラン誘導体を含むことが特に好ましい。このようなカルバシラトラン誘導体として、以下の構造で表される1分子中にケイ素原子結合アルコキシ基またはケイ素原子結合アルケニル基を有するカルバシラトラン誘導体が例示される。

【化 3】

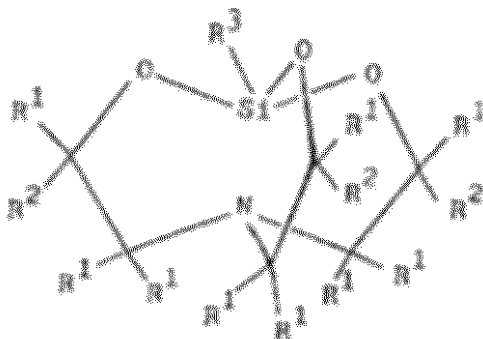


(式中、 R^c はメトキシ基、エトキシ基、ビニル基、アリル基およびヘキセニル基から選ばれる基である。)

【0170】

また、本発明においては、下記構造式で表される、シラトラン誘導体を接着性付与剤として用いてもよい。

【化 4】

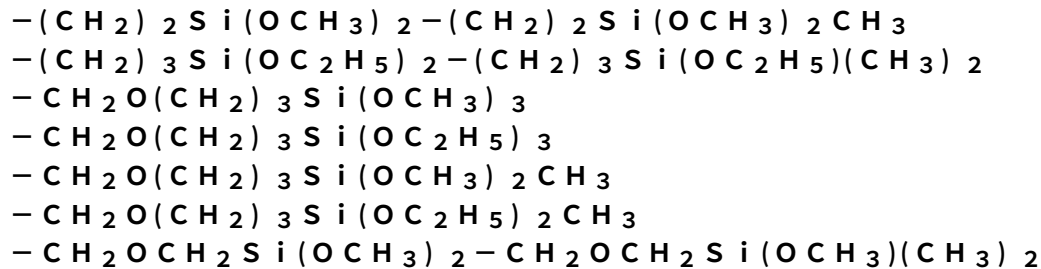


式中の R^1 は同じかまたは異なる水素原子もしくはアルキル基であり、特に、 R^1 としては、水素原子、またはメチル基が好ましい。また、上式中の R^2 は水素原子、アルキル基、および一般式： $-\text{R}^4-\text{Si}(\text{OR}^5)_x\text{R}^6_{(3-x)}$ で表されるアルコキシシリル基含有有機基からなる群から選択される同じかまたは異なる基であり、但し、 R^2 の少なくとも1個はこのアルコキシシリル基含有有機基である。 R^2 のアルキル基としては、メチル基等が例示される。また、 R^2 のアルコキシシリル基含有有機基において、式中の R^4 は二価有機基であり、アルキレン基またはアルキレンオキシアルキレン基が例示され、特に、エチレン基、プ

ロピレン基、ブチレン基、メチレンオキシプロピレン基、メチレンオキシペンチレン基であることが好ましい。また、式中の R^5 は炭素原子数1～10のアルキル基であり、好ましくは、メチル基、エチル基である。また、式中の R^6 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、好ましくは、メチル基である。また、式中の x は1、2、または3であり、好ましくは、3である。

【0171】

このような R^2 のアルコキシシリル基含有有機基としては、次のような基が例示される。



【0172】

上の式中の R^3 は置換もしくは非置換の一価炭化水素基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、グリシドキシアルキル基、オキシラニルアルキル基、およびアシロキシアルキル基からなる群から選択される少なくとも一種の基であり、 R^3 の一価炭化水素基としては、メチル基等のアルキル基が例示され、 R^3 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基が例示され、 R^3 のグリシドキシアルキル基としては、3-グリシドキシプロピル基が例示され、 R^3 のオキシラニルアルキル基としては、4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基が例示され、 R^3 のアシロキシアルキル基としては、アセトキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基が例示される。特に、 R^3 としては、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基であることが好ましく、さらには、アルキル基またはアルケニル基であることが好ましく、メチル基、ビニル基、アリル基およびヘキセニル基から選ばれる基が特に好適に例示される。

【0173】

さらに、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、酸化鉄（ベンガラ）、酸化セリウム、セリウムジメチルシラノレート、脂肪酸セリウム塩、水酸化セリウム、ジルコニウム化合物等の耐熱剤；その他、染料、白色以外の顔料、難燃性付与剤等を含有してもよい。

【0174】

本発明において用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物として特に好ましいものとして、以下で説明するヒドロシリル硬化型の組成物を挙げることができる。

【0175】

〔硬化性シリコン組成物の好ましい態様〕

本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物は、 $SiO_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有する炭素-炭素二重結合含有オルガノポリシロキサン樹脂（下記成分（A'））及び25℃において液状の又は可塑性を有する炭素-炭素二級結合含有直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン（下記成分（B'））を主成分とし、架橋剤としてオルガノハイドロジェンポリシロキサン（下記成分（C'））、及びヒドロシリル化反応触媒（下記成分（D'））を含有するヒドロシリル化反応を用いて熱硬化可能なシリコン組成物であることが好ましい。本発明の硬化性シリコン組成物は、特に、架橋剤であるケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、特定の化学構造を有し、且つ大気圧下で100℃に1時間曝露した後の質量減少率が曝露前の質量に対して10%以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることが好ましい。また、本発明の硬化性シリコン組成物には、任意選択によってヒドロシリル化反応遅延剤いわゆる硬化遅延剤を用いてもよいが、その場合、1気圧下で沸点が200℃以上の硬化遅延剤を使用することが好ましい。また、本発明の組成物は、成分（A1'）及び（A2'）としてホットメルト性を有しないオルガノ

10

20

30

40

50

ポリシロキサン樹脂を用いるが、成分（B'）～（D'）をも含む組成物全体としてホットメルト性を有することを特徴とする。なお、以下で述べる好ましい態様の硬化性ホットメルトシリコーン組成物について、特に別段の記載がない限り、「ホットメルト性を有する」とは、組成物の軟化点が50～200℃の間にあり、組成物が150℃において熔融粘度（好適には、1000 Pa・s未満の熔融粘度）を有し、流動可能な性質を有することをいう。本明細書において、硬化性ホットメルトシリコーン組成物とは、ホットメルト性を有する硬化性シリコーン組成物の意味である。

【0176】

〔特に好ましい硬化性ホットメルトシリコーン組成物〕

本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、（A1'）分子内に炭素－炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂、及び（A2'）分子内に炭素－炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂を、（A1'）：（A2'）＝0：100～90：10、好ましくは0：100～75：25の質量比で組み合わせたもの（成分（A'））及び25℃において液状の又は可塑性を有する炭素－炭素二級結合含有直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン（成分（B'））を主成分とし、架橋剤としてオルガノハイドロジェンポリシロキサン（成分（C'））、及びヒドロシリル化反応触媒（成分（D'））を含有するヒドロシリル化反応を用いて熱硬化可能なシリコーン組成物である。本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、特に、架橋剤であるケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとして、特定の化学構造を有し、且つ大気圧下で100℃に1時間曝露した後の質量減少率が曝露前の質量に対して10%以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを用いることを特徴とする。また、本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物には、任意選択によってヒドロシリル化反応遅延剤いわゆる硬化遅延剤を用いてもよいが、その場合、沸点が200℃以上、特に沸点が1気圧下（1013.25 hPa）で200℃以上の硬化遅延剤を使用することが好ましい。また、本発明の組成物は、成分（A1'）及び（A2'）としてそれ単独ではホットメルト性を有しないオルガノポリシロキサン樹脂を用いるが、成分（B'）～（D'）をも含む組成物全体としてホットメルト性を有することをさらなる特徴とする。なお、本発明において、特に別段の記載がない限り、「ホットメルト性を有する」とは、組成物の軟化点が50～200℃の間にあり、組成物が150℃において熔融粘度（好適には、1000 Pa・s未満の熔融粘度）を有し、流動可能な性質を有することをいう。したがって、本明細書において、本発明のホットメルト性を有する硬化性シリコーン組成物は、硬化性ホットメルトシリコーン組成物とも記す。

【0177】

〔揮発しにくい成分を組み合わせることの意義〕

本発明の組成物は組成物を構成する成分として、大気圧下、特に1気圧（1013.25 hPa）下で100℃程度では揮発しにくい成分、あるいは揮発性成分含有量が少ない成分を組み合わせることを特徴としているが、これは後述する本発明の硬化性ホットメルトシリコーンシート又はフィルムの生産工程において、ボイド等を含有しないシート又はフィルムを得るためには減圧下50～150℃の温度範囲で硬化性シリコーン組成物の各成分、さらにそれから得られる組成物を熔融混練することが必要だからであり、本発明の各成分を用いることによって、ボイド等を含まないシート又はフィルムを製造できる。各成分が減圧下所定の温度にさらされるのはごく短時間であるが、この混練条件下で有効成分が多量に揮発してしまうと設計通りの特性の組成物を得ることができないという問題が生じる。特に、架橋剤であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンや硬化遅延剤等の、硬化性シリコーン組成物の全質量に対して添加量が少ないものはそれらの成分の揮発により組成物の特性（硬化特性、硬化物の物性等）が、意図した値から大きく変わって

10

20

30

40

50

しまう。このため、本発明の構成成分、特に成分（C'）及び任意成分（E'）として、揮発しにくいものを使用する必要がある。

【0178】

〔硬化性シリコーン組成物のホットメルト性および構成〕

本発明にかかる硬化性シリコーン組成物は、組成物全体としてホットメルト性を有し、加熱条件下で流動可能であることを特徴とする。特に、本発明の硬化性シリコーン組成物はその軟化点が50℃以上であり、150℃において溶融粘度（好適には、1000Pa・s未満の溶融粘度）を有することが好ましい。なお、本発明では、組成物全体としてホットメルト性を有していればよく、当該組成物を構成する個別の成分はホットメルト性を有しなくてもよい。

10

【0179】

より具体的には、本発明にかかる硬化性シリコーン組成物、すなわち硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、下記成分（A'）、（B'）、（C'）、及び（D'）を必須成分として以下の割合で含み、組成物全体としてホットメルト性を示す。

（A'）下記の（A1'）成分および（A2'）成分を0：100～90：10、好ましくは0：100～75：25の質量比で含むオルガノポリシロキサン樹脂 100質量部

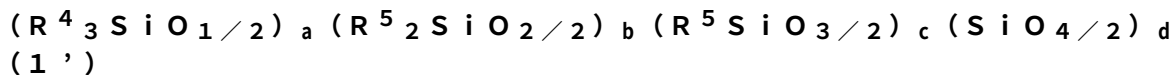
（A1'）分子内に炭素－炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル％以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂、

20

（A2'）分子内に炭素－炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル％以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂；

（B'）分子内に少なくとも2個の炭素－炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、25℃において液状の又は可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサン 10～100質量部；

（C'）下記平均組成式（1'）：



30

（式中、 R^4 及び R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～12の脂肪族不飽和結合を含まない非置換の又は置換された一価炭化水素基であり、全 R^4 中少なくとも2個は水素原子であり、 a 、 b 、 c 、及び d は、 $0.01 \leq a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.9$ 、及び、 $a + b + c + d = 1$ かつ $c + d \geq 0.2$ の条件を満たす数である。）

で表され、大気圧下、特に1気圧下で100℃に1時間暴露した後の暴露前に対する質量減少率が10質量％以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン（組成物全体に含まれるケイ素原子に結合したアルケニル基1個当りのケイ素原子に結合した水素原子の数が0.5～20.0個となる量）；及び

（D'）ヒドロシリル化反応触媒 本組成物を硬化させるのに十分な量。

さらに、上記硬化性シリコーン組成物は、任意成分として、下記成分（E'）を含んでもよい：

40

（E'）大気圧下、特に1気圧下で沸点が200℃以上のヒドロシリル化反応用の硬化遅延剤。

さらに、本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物は、本発明が目的とする特性を維持できる範囲で、当分野で公知のその他の添加剤を添加してもよい。添加剤については上述したとおりである。

【0180】

なお、本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物の形状は特に限定されないが、例えば、シート又はフィルム状に成形された形態であってもよく、シート又はフィルム状の形態であることが特に好ましい。以下、本発明の組成物に含まれる成分（A'）～成分（D

50

’) および任意成分 (E ’) について説明する。

【0181】

[成分 (A ’)]

本発明にかかる硬化性シリコーン組成物は、成分 (A ’) として、炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を示さない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂と、炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を示さない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂とを0:100~90:10、好ましくは0:100~75:25の質量比の組み合わせ物を含む。当該オルガノポリシロキサン樹脂は、さらに、 $\text{R}_3\text{SiO}_1/2$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}_2/2$ 、 $\text{RSiO}_3/2$ (Rは一価有機基、特に炭素数1~10の一価炭化水素基を表す) で表されるシロキサン単位や、 $\text{R}^2\text{O}_1/2$ (R^2 は水素原子又は1~10個の炭素原子を有するアルキル基) で表される水酸基またはアルコキシ基を含んでもよいが、好適には、全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上、好ましくは40モル%以上、特に、40~90モル%の範囲で $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を含むものである。 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位の含有量が20モル%未満では、たとえオルガノポリシロキサン樹脂がその他の分岐シロキサン単位 (たとえば、 $\text{RSiO}_3/2$) を多量に含んでいても、本発明の技術的効果を達成できない場合がある。

【0182】

このような成分 (A ’) のオルガノポリシロキサン樹脂は、

(A1 ’) 分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有し、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂、および

(A2 ’) 分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有さず、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有する、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂を0:100~90:10、好ましくは0:100~75:25 (成分 (A1 ’): 成分 (A2 ’)) の質量比で含むオルガノポリシロキサン樹脂混合物であることが好ましい。なお、成分 (A1 ’) は成分 (A ’) における任意選択成分であり、後述する成分 (A2 ’) のみを成分 (A ’) として用いてもよい。

なお、硬化反応性とは、成分 (C ’) のオルガノハイドロジェンシロキサンとヒドロシリル化反応をすることができ、それによって組成物全体が硬化可能であることを意味する。

【0183】

上記の成分 (A ’) はそれ単独ではホットメルト性を示さないが、後述する成分 (B ’) と所定の量比の範囲内で併用することで、本発明の組成物全体としてホットメルト性を有するようになることができる。

【0184】

[硬化反応性官能基を有するオルガノポリシロキサン樹脂 (A1 ’)]

上記成分 (A1 ’) は、本組成物の主剤の一つであり、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有し、単独ではホットメルト性を有さず、また、分子内に炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有するオルガノポリシロキサン樹脂である。

【0185】

成分 (A1 ’) は、分子内に炭素-炭素二重結合を有する硬化反応性基を有することが必要である。このような硬化反応性基は、ヒドロシリル化反応性の官能基であり、成分 (C ’) とのヒドロシリル化架橋反応によって、硬化物を形成しうる。このような硬化反応性基は、特にアルケニル基であることが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基などの炭素数2~10のアルケニル基が挙

げられ、特にビニル基またはヘキセニル基であることが好ましい。

【0186】

成分(A1')は、それ単独ではホットメルト性を有さず、無溶媒の状態では固体状のオルガノポリシロキサン樹脂である。ここで、ホットメルト性を有しないとは、成分(A1')であるオルガノポリシロキサン樹脂がそれ単独では200℃以下において加熱溶融挙動を示さないということであり、具体的には、200℃以下において軟化点および溶融粘度を有さないことを意味する。成分(A1')がこのような物性を示すためには、オルガノポリシロキサン樹脂中の官能基が炭素原子数1～10の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基から選ばれる官能基であり、フェニル基等のアリール基を実質的に含まないこと、例えば全ケイ素結合有機基に占めるアリール基の割合が5モル%以下、さらに好ましくは2モル%以下であることが好ましく、アリール基を全く含まないことが特に好ましい。成分(A1')が有機基としてフェニル基等のアリール基を大量に含む場合、当該成分はそれ単独でホットメルト性となる場合があり、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ 基特有の硬化物を補強する効果が低下する場合がある。

10

【0187】

好適には、成分(A1')のオルガノポリシロキサン樹脂のケイ素原子に結合した官能基は、メチル基およびビニル基等のアルケニル基から選ばれる基であり、全てのケイ素原子に結合した有機基の70モル～99モル%がメチル基であることが好ましく、80～99モル%がメチル基であることがより好ましく、88～99モル%がメチル基あり、その他のケイ素原子に結合した有機基がビニル基等のアルケニル基であることが特に好ましい。かかる範囲において、成分(A1')はそれ単独ではホットメルト性ではなく、本発明の硬化性シリコーン組成物から得られる硬化物の高温下における耐着色性等に特に優れた成分として有用である。なお、当該成分(A1')のオルガノポリシロキサン樹脂は、少量の水酸基またはアルコキシ基を含んでいてもよい。

20

【0188】

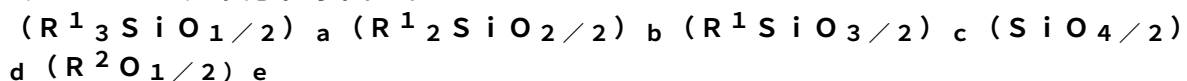
成分(A1')は、無溶媒の状態では固体状のオルガノポリシロキサン樹脂であり、分子内に $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有することを特徴とする。好適には、 $\text{SiO}_4/2$ 単位は、全シロキサン単位の少なくとも40モル%以上であり、50モル%以上、特に、50～90モル%の範囲であることが特に好ましい。また、成分(A1')のオルガノポリシロキサン樹脂が有する有機基Rは一価有機基であり、好適には炭素原子数1～10の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基およびアルケニル基から選ばれる官能基であり、技術的效果の見地から、基Rはフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましいことは上述した通りである。

30

【0189】

好適には、成分(A1')は、

(A1-1') 下記平均単位式：



(式中、各 R^1 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、但し1分子中の全 R^1 の1～12モル%がアルケニル基であり；各 R^2 は水素原子又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり；a、b、c、d及びeは、以下を満たす数である：0.10 ≤ a ≤ 0.60、0 ≤ b ≤ 0.70、0 ≤ c ≤ 0.80、0 ≤ d ≤ 0.65、0 ≤ e ≤ 0.05、但し、c + d > 0.20、かつa + b + c + d = 1)

40

で表される、それ単独ではホットメルト性を有しない、25℃で固体のオルガノポリシロキサン樹脂である。

【0190】

上記の平均単位式において、各 R^1 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、及びヘプチル、等のアルキル基、特に好ましくはメチル基；ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル

50

、及びヘキセニル等のアルケニル基、特に好ましくはビニル基及び／又は1-ヘキセニル基；フェニル、トリル、及びキシリル等のアリール基、特に好ましくはフェニル基；ベンジル、及びフェネチル等のアラルキル基からなる群から選択される基である。更に、1分子中の全 R^1 の1～12モル%がアルケニル基であり、好ましくは1分子中の全 R^1 の2～10モル%がアルケニル基、特に好ましくはビニル基である。アルケニル基の含有量が前記範囲の下限未満では、得られる硬化物の機械的強度（硬度等）が不十分となる場合がある。他方、アルケニル基の含有量が前記範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。なお、各 R^1 はメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基およびビニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基から選ばれる官能基であることが好ましく、本発明の技術的効果の観点から、 R^1 はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、成分（A'）自体がホットメルト性を有することになって、本発明の技術的効果を達成できなくなる場合があるほか、硬化物において、 $SiO_4/2$ 基特有の硬化物を補強する効果が低下する場合がある。

【0191】

上記式中、 R^2 は水素原子又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基である。 R^2 のアルキル基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシルが例示できる。当該 R^2 を含む基 $R^2O_{1/2}$ は、成分（A'）のオルガノポリシロキサン樹脂が有する水酸基又はアルコキシ基に該当する。

【0192】

上記式中、 a は一般式： $R^1_3SiO_{1/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 a は、 $0.1 \leq a \leq 0.60$ 、好ましくは $0.15 \leq a \leq 0.55$ を満たす。 a が前記の範囲の下限以上であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。他方、 a が前記範囲の上限以下であれば、本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化させて得られる硬化物の機械的強度（硬度、伸び率等）が低くなりすぎない。

【0193】

上記式中、 b は一般式： $R^1_2SiO_{2/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 b は、 $0 \leq b \leq 0.70$ 、好ましくは $0 \leq b \leq 0.60$ を満たす。 b が前記の範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。

【0194】

上記式中、 c は、一般式： $R^3SiO_{3/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 c は、 $0 \leq c \leq 0.80$ 、好ましくは $0 \leq c \leq 0.75$ を満たす。 c が前記の範囲の上限以下であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない、低タック又はタックフリーの組成物を得ることができる。本発明において、 c は0であってよく、かつ c は0であることが好ましい。

【0195】

上記式中、 d は、式 $SiO_{4/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0.00 \leq d \leq 0.65$ であることが必要であり、 $0.20 \leq d \leq 0.65$ であることが好ましく、 $0.25 \leq d \leq 0.65$ であることが特に好ましい。 d が前記の数値範囲内であれば、本成分を含む組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、組成物を硬化させて得られる硬化物が十分な柔軟性を有することができる。

【0196】

本発明において、上記式中、 c または d は0であってよいが、 $c + d > 0.20$ であることが必要である。 $c + d$ の値が0.20以下では、組成物全体として良好なホットメルト性能が実現できず、本発明の技術的効果が十分に達成できない場合がある。

【0197】

上記式中、 e は一般式： $R^2O_{1/2}$ の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれうる、ケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。 e は、 $0 \leq e \leq 0.05$ であり、好ましくは $0 \leq e \leq 0.03$ を満たす。 e が範

図の上限以下であれば、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現する材料を得ることができる。なお、上記式中、各シロキサン単位の総和である a、b、c 及び d の合計は 1 に等しい。

【0198】

成分 (A1') は、上記の特徴を有するオルガノポリシロキサン樹脂であるが、室温においては固体であるため、後述する成分 (B') と物理的に混合するためにはトルエン、キシレン、及びメシチレン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン及びジプロピルエーテル等のエーテル類；ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、及びデカメチルテトラシロキサン等のシリコン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、及び酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、及びメチルイソブチルケトン等のケトン類などからなる群から選択される溶剤又は溶剤混合物に溶かした状態で使用することが好ましい。ここで使用する溶剤は、後述する工程において効率良く除去することが可能である。

【0199】

[成分 (A2')]]

成分 (A2') は、本組成物の主剤の一つであり、それ単独ではホットメルト性を有しない、硬化反応性の官能基を含有しない、25℃において固体のオルガノポリシロキサン樹脂であり、前記の成分 (A1') および成分 (B') と所定の量的範囲内で併用することで、硬化性シリコン組成物全体としてのホットメルト性および硬化性シリコン組成物を硬化させて得られる硬化物の優れた応力緩和性を実現するための成分である。

【0200】

成分 (A2') は、それ単独ではホットメルト性を有さず、無溶媒の状態で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂である。ここで、ホットメルト性を有しないとは、成分 (A2') であるオルガノポリシロキサン樹脂がそれ単独では 200℃以下で加熱熔融挙動を示さないということであり、具体的には、200℃以下において軟化点および熔融粘度を有さないことを意味する。成分 (A2') がこのような物性を示すためには、オルガノポリシロキサン樹脂中の官能基が炭素原子数 1～10 の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数 1～10 のアルキル基から選ばれる官能基であり、フェニル基等のアリール基を実質的に含まないこと、例えば全ケイ素結合有機基に占めるアリール基の割合が 5 モル%以下、さらに好ましくは 2 モル%以下であることが好ましく、アリール基を全く含まないことが特に好ましい。成分 (A2') が有機基としてフェニル基等のアリール基を大量に含む場合、当該成分はホットメルト性となる場合があり、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ 基特有の硬化物を補強する効果が低下する場合がある。

【0201】

成分 (A2') は、成分 (A1') 同様に 25℃において固体状であり、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも 20 モル%以上含有するオルガノポリシロキサン樹脂であるが、分子内に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有しないことを特徴とする。すなわち、成分 (A2') はオルガノポリシロキサン樹脂中の官能基としてビニル基等のアルケニル基を含まないことを特徴とする。成分 (A2') のオルガノポリシロキサン樹脂が有する基としては炭素原子数 1～10 の一価炭化水素基、特にメチル基等の炭素原子数 1～10 のアルキル基が挙げられ、このオルガノポリシロキサン樹脂はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないこと、例えば全ケイ素結合有機基に占めるアリール基の割合が 5 モル%以下、さらに好ましくは 2 モル%以下であることが好ましく、アリール基を全く含まないことが特に好ましい。

【0202】

好適には、成分 (A2') 中のケイ素原子に結合した官能基は、メチル基等の炭素原子数 1～10 のアルキル基であり、全てのケイ素原子に結合した有機基の 70 モル%～100 モル%がメチル基であることが好ましく、80～100 モル%がメチル基あることがより好ましく、88～100 モル%がメチル基あることが特に好ましい。かかる範囲において、成分 (A2') はそれ単独ではホットメルト性を示さず、かつ、 $\text{SiO}_4/2$ で表されるシ

ロキサン単位を含む硬化物の補強効果に特に優れる成分であることができる。なお、当該成分（A 2'）のオルガノポリシロキサン樹脂は、少量の水酸基またはアルコキシ基を含んでいてもよい。

【0203】

成分（A 2'）は、分子内に炭素－炭素二重結合を有する硬化反応性官能基を有しないので、それ自体では、成分（C'）のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと組み合わせても硬化物を形成しないが、本発明の硬化性シリコーン組成物全体としてのホットメルト性の改善や硬化性シリコーン組成物を硬化して得られる硬化物に対する補強効果を有する。また、必要に応じて、硬化反応性官能基を有する成分（A 1'）と併用することで、得られる硬化性シリコーン組成物の加熱溶融特性、及び組成物の硬化後の物性などを調節することができる。

10

【0204】

成分（A 2'）は、無溶媒の状態で25℃において固体状のオルガノポリシロキサン樹脂であり、分子内に分岐シロキサン単位である $\text{SiO}_4/2$ で表されるシロキサン単位を全シロキサン単位の少なくとも20モル%以上含有することを特徴とする。好適には、成分（A 2'）のオルガノポリシロキサンは、 $\text{SiO}_4/2$ 単位が、全シロキサン単位の少なくとも40モル%以上であり、50モル%以上、特に、50～65モル%の範囲であることが特に好ましい。

【0205】

好適には、成分（A 2'）は、（A 2-1'）下記平均単位式：

20

$$(\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2})_f (\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2})_g (\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})_h (\text{SiO}_{4/2})_i (\text{R}^2\text{O}_{1/2})_j$$

（式中、各 R^3 は独立して1～10個の炭素原子を有し、炭素－炭素二重結合を含まない一価炭化水素基； R^2 は水素原子又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基であり；f、g、h、i及びjは、以下を満たす数である： $0.35 \leq f \leq 0.55$ 、 $0 \leq g \leq 0.20$ 、 $0 \leq h \leq 0.20$ 、 $0.45 \leq i \leq 0.65$ 、 $0 \leq j \leq 0.05$ 、かつ $f + g + h + i = 1$ ）

で表される、それ単独ではホットメルト性を有しないオルガノポリシロキサン樹脂である。

【0206】

上記の平均単位式において、各 R^3 は独立して1～10個の炭素原子を有し、炭素－炭素二重結合を含まない一価炭化水素基、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、及びヘプチル等のアルキル基、特に好ましくはメチル基；フェニル、トリル、及びキシリル等のアリール基、特に好ましくはフェニル基；ベンジル、及びフェネチル等のアラールキル基からなる群から選択される基である。ここで、1分子中の全 R^3 の70モル%以上がメチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基、特にメチル基であることが好ましく、88モル%以上が炭素原子数1～10のアルキル基、特にメチル基であることが、工業生産上および発明の技術的効果の見地から、特に好ましい。一方、 R^3 はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、成分（A 2'）自体がホットメルト性を有することになって、本発明の技術的効果を達成できなくなる場合があるほか、本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化して得られる硬化物の高温下での耐着色性が悪化する場合がある。

30

40

【0207】

上記式中、 R^2 は上述したとおりであるが、 R^2 がアルキル基である場合、アルキル基の例として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシルが挙げられる。

【0208】

上記式中、fは、一般式： $\text{R}^3_3\text{SiO}_{1/2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。fは、 $0.35 \leq f \leq 0.55$ 、好ましくは $0.40 \leq f \leq 0.50$ を満たす。fが前記範囲の下限以上であれば、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。他方、fが前記範囲の上限以下であれば、得られる硬化物の機械的強度（硬度等）が低くなりすぎない。

50

【0209】

上記式中、 g は、一般式： $R^{1}_{2}SiO_{2}/_{2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 g は、 $0 \leq g \leq 0.20$ 、好ましくは $0 \leq g \leq 0.10$ を満たす。 g が範囲の上限以下であれば、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。本発明において、 g は0であってよく、かつ g は0であることが好ましい。

【0210】

上記式中、 h は、一般式： $R^{1}SiO_{3}/_{2}$ のシロキサン単位の割合を示す数である。 h は、 $0 \leq h \leq 0.20$ 、好ましくは $0 \leq h \leq 0.10$ を満たす。 h が範囲の上限以下であれば、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、かつ室温にてべたつきの少ない組成物を得ることができる。本発明において、 h は0であってよく、かつ h は0であることが好ましい。

10

【0211】

上記式中、 i は、 $SiO_{4}/_{2}$ のシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0.45 \leq i \leq 0.65$ であることが必要であり、 $0.50 \leq i \leq 0.65$ であることが特に好ましい。 i が当該数値範囲内において、本成分を含む硬化性シリコーン組成物が、組成物全体として良好なホットメルト性能を実現でき、硬化性シリコーン組成物を硬化させて得られる硬化物の機械的強度に優れ、かつ、組成物全体としてべたつきのない、取扱作業性の良好な組成物が実現できる。

【0212】

上記式中、 j は一般式： $R^{2}O_{1}/_{2}$ の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれうるケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。 j は、 $0 \leq j \leq 0.05$ 、好ましくは $0 \leq j \leq 0.03$ を満たす。 j が前記の範囲の上限以下であれば、硬化性シリコーン組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。なお、上記式中、各シロキサン単位の総和である f 、 g 、 h 、及び i の合計は1に等しい。

20

【0213】

成分(A2')は、上記の特徴を有するオルガノポリシロキサン樹脂であり、取り扱い性に関しては前述の成分(A1')と同様である。すなわち、成分(A2')は室温(例えば25℃)において固体であるため、成分(A1')と同様、成分(B')と混合するためには上述した溶剤又は溶剤混合物に溶かした状態で使用し、その後、溶媒を除去して硬化性シリコーン組成物を調製できる。

30

【0214】

[成分(A')における揮発性の低分子量成分の除去]

成分(A1')や成分(A2')については、それぞれの生産工程において、揮発性の低分子量成分が生成する。揮発性低分子量成分は、具体的には $M_{4}Q$ の構造体であり、 M ユニット($R^{3}_{3}SiO_{1}/_{2}$)と Q ユニット($SiO_{4}/_{2}$)からなるオルガノポリシロキサン樹脂を重合するときに副生成物として現れる。本構造体は、本発明の硬化性シリコーン組成物から得られる硬化物の硬度を著しく下げる効果がある。成分(A1')及び成分(A2')のオルガノポリシロキサン樹脂はこれらと相溶性の高い有機溶剤の存在下で原料モノマーの重合反応によって製造され、その有機溶剤を減圧乾燥等により取り除くことで固体状のオルガノポリシロキサン樹脂を得ることができるが、 $M_{4}Q$ の構造体はオルガノポリシロキサン樹脂との相容性が高く、有機溶剤を取り除くような乾燥条件では除去することは困難である。 $M_{4}Q$ 構造体はそれを含むオルガノポリシロキサン樹脂を200℃以上の温度に短時間暴露することによって除去できる事は知られていたが、 $M_{4}Q$ 構造体を含む硬化性シリコーン組成物を半導体等の基材と一体成型した後に、高温に暴露して $M_{4}Q$ 構造体を除去すると、硬化性シリコーン組成物から生じる硬化物の体積減少並びに顕著な硬度上昇が起り、成型物の寸法が変化し、反りなどが発生してしまうおそれがある。このため、本発明の硬化性シリコーン組成物を半導体等の基材と積層させる用途に適用するためには基材と積層して硬化性シリコーン組成物を硬化させる成型工程の前、できれば、

40

50

硬化性シリコーン組成物を調製する前の原料の時点でオルガノポリシロキサン樹脂からM₄Q構造体を除去しておくことが好ましい。

【0215】

M₄Q構造体をオルガノポリシロキサン樹脂から除去する方法としては、オルガノポリシロキサン樹脂の製造工程において、粒子状のオルガノポリシロキサン樹脂を得た後に、それをオープンなどで乾燥してM₄Q構造体を取り除く方法や後述する二軸混練機にて前述した有機溶剤と一緒に取り除く方法などが挙げられる。

【0216】

より具体的には、成分(A1')や成分(A2')は有機溶剤の存在下で製造され、製造工程中にM₄Q構造体等の揮発成分は副生成物として現れる。得られた粗原料であるオルガノポリシロキサン樹脂を、200℃程度の高温で短時間処理することで揮発成分は除去できるので、200℃以上の温度に設定した二軸混練機などで成分(A1')や成分(A2')から有機溶剤とM₄Q構造体等の揮発成分とを同時に除去することが可能である。本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物を効率的に生産するという観点から、有機溶剤に溶解した成分(A2')もしくは成分(A1')と成分(A2')の混合物に、後述する成分(B')を添加して液体の状態で混合したものを200℃以上に設定した二軸押出機にフィードし、有機溶剤と一緒にM₄Q構造体等の揮発成分を取り除くという工程を行うことが好ましい。この方法によりホットメルト性の成分(A')と成分(B')の混合物を得ることができ、これを後述する工程において、硬化性シリコーン組成物を構成する残りの成分との混練に使用できる。

【0217】

[成分(A')における成分(A1')と成分(A2')の質量比]

本組成物全体としてホットメルト性を有するようにするために、成分(A2')、または成分(A1')と成分(A2')の混合物を、後述の成分(B')と所定の比率で混ぜ合わせる必要があるが、成分(A1')と成分(A2')の比率は0:100~90:10の範囲であってよく、0:100~85:25の範囲であることが好ましく、0:100~80:20であることがさらに好ましく、0:100~75:25であることが特に好ましい。成分(A2')は、それ自体は硬化反応性官能基を有さないので硬化性を有しないが、本組成物においては成分(A2')を成分(A1')と組み合わせて使用することで、本硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物の貯蔵弾性率、損失弾性率、及びこれらの比から計算されるtanδをある程度調節することが可能であり、それによって硬化物の好適な弾性率、柔軟性、及び応力緩和性を達成することが可能である。

【0218】

[成分(B')]]

成分(B')は、本硬化性シリコーン組成物の主剤の一つであり、25℃において液状の又は可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであって、分子内に少なくとも2個の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性の官能基を有するものである。このような硬化反応性の鎖状オルガノポリシロキサンは、前述の成分(A')の固体状オルガノポリシロキサン樹脂と混合することで、組成物全体としてホットメルト特性を発現できる。

【0219】

成分(B')は、分子内に炭素-炭素二重結合を有する硬化反応性官能基を有することが必要である。このような硬化反応性官能基は、ヒドロシリル化反応性を有しており、他の成分との架橋反応によって、硬化物を形成する。このような硬化反応性官能基は、成分(A1')が有するものと同様のアルケニル基、好ましくは炭素数2~10のアルケニル基であり、アルケニル基としては、ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、及びヘキセニルが例示され、特にビニル基またはヘキセニル基であることが好ましい。

【0220】

成分(B')は、25℃(室温)において液状の又は可塑性を有する直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであり、室温で固体状の成分(A')と混合することで、組成

物全体としてホットメルト特性を発現することができる。成分（B'）のオルガノポリシロキサン化学構造は、直鎖状であっても、あるいは少数の分岐のシロキサン単位（例えば、一般式： $R^4SiO_3/2$ で表されるT単位（ R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基）または $SiO_4/2$ で表されるQ単位）を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンであってもよいが、好適には、

（B1'）下記構造式：



（式中、各 R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基であり、但し1分子中の R^4 の少なくとも2個はアルケニル基であり、kは20～5,000の数である）

で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサンである。好適には、分子鎖両末端に各々1個ずつアルケニル基、特にビニル基を有する直鎖状ジオルガノポリシロキサンが好ましい。

【0221】

上記式中、各 R^4 は独立して1～10個の炭素原子を有する一価炭化水素基、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、及びヘプチル等のアルキル基、特に好ましくはメチル基；ビニル、アリル、ブテニル、ペンテニル、及びヘキセニル等のアルケニル基、特に好ましくはビニル基及び／又はヘキセニル基；フェニル、トリル、及びキシリル等のアリール基、特に好ましくはフェニル基；ベンジル、及びフェネチル等のアラルキル基からなる群から選択される基である。更に、1分子中の R^4 の少なくとも2個がアルケニル基、好ましくはビニル基である。また、各 R^4 は、メチル基等の炭素原子数1～10のアルキル基、並びにビニル基及びヘキセニル基等のアルケニル基からなる群から選ばれる官能基であることが好ましく、全ての R^4 のうち、1分子あたり少なくとも2個がアルケニル基であり、残りの R^4 がメチル基であることが好ましい。なお、発明の技術的効果の観点から、 R^4 はフェニル基等のアリール基を実質的に含まないことが好ましい。フェニル基等のアリール基を大量に含む場合、硬化性シリコーン組成物から得られる硬化物の高温下での耐着色性が悪化する場合がある。特に好適には、分子鎖両末端に一つずつビニル基等のアルケニル基を有し、他の R^4 がメチル基であるものが好ましい。

【0222】

上記式中、kは、20～5,000、好ましくは30～3,000、特に好ましくは45～800の数である。kが前記の範囲の下限以上であれば、室温でべたつきの少ない硬化性シリコーン組成物を得ることができる。他方、kが前記の範囲の上限以下であれば、硬化性シリコーン組成物全体として良好なホットメルト性能を実現できる。

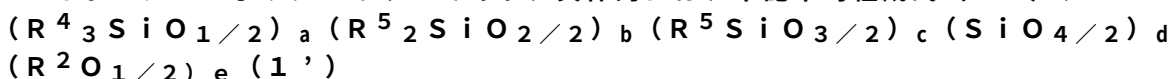
【0223】

ここで、組成物全体としてホットメルト性を示すようにするためには、オルガノポリシロキサン樹脂である成分（A'）100質量部に対し、直鎖状または分岐鎖状のオルガノポリシロキサンである成分（B'）は、10～100質量部の範囲であり、10～70質量部の範囲であることが好ましく、15～50質量部の範囲であることがより好ましい。成分（B'）の含有量が前記の範囲内であれば、得られる硬化性シリコーン組成物は、良好なホットメルト性を示し、かつ、硬化性シリコーン組成物を硬化させて得られる硬化物の機械的強度を増大することができ、かつ、得られる硬化性シリコーン組成物の室温でのべたつきを低減することができ、それによって組成物の取扱作業性が改善される。

【0224】

〔成分（C'）〕

成分（C'）は、上記の成分（A'）および成分（B'）に含まれる炭素—炭素二重結合とヒドロシリル化反応用触媒の存在下で架橋可能なケイ素原子結合水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、具体的には、下記平均組成式（1'）、



（式中、 R^4 はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～12の脂肪族不飽和結合を含まない非置換の又は置換された一価炭化水素基であり、 R^5 はそれぞれ独立に炭素数1～12

10

20

30

40

50

の脂肪族不飽和結合を含まない非置換の又は置換された一価炭化水素基であり、全 R^4 中少なくとも 2 個は水素原子であり、 a 、 b 、 c 、及び d は、 $0.01 \leq a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.9$ 、及び、 $a + b + c + d = 1$ かつ $c + d \geq 0.2$ の条件を満たす数である。)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。また、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、大気圧下で 100°C に 1 時間暴露した後の暴露前に対する質量減少率が 10 質量% 以下であるという特徴を有するものである。

【0225】

上記式中、各 R^4 はそれぞれ同じか又は異なる、脂肪族不飽和炭素結合を有さない炭素原子数 1～12 の一価炭化水素基もしくは水素原子であり、但し、一分子中、少なくとも 2 個、好ましくは少なくとも 3 個の R^4 は水素原子である。水素原子以外の R^4 である一価炭化水素基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、及びヘプチル等のアルキル基、特にメチル基；フェニル、トリル、及びキシリル等のアリール基、特にフェニル基；ベンジル、及びフェネチル等のアラルキル基からなる群から選択される基である。工業的見地からは、 R^4 が表す一価炭化水素基は、独立に、メチル基またはフェニル基であることが好ましい。

【0226】

式中、 R^5 は脂肪族不飽和炭素結合を有さない炭素原子数 1～12 の一価炭化水素基であり、上述した R^4 の一価炭化水素基と同様の基が例示される。 R^5 は、メチル基及びフェニル基から選択される基であることが好ましい。

【0227】

式中、 a 、 b 、 c 、及び d は以下の条件： $0.01 \leq a \leq 0.6$ 、 $0 \leq b$ 、 $0 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.9$ 、及び、 $a + b + c + d = 1$ かつ $c + d \geq 0.2$ 、を満たす数である。具体的な例としては、 M^HMT 樹脂、 M^HT 樹脂、 M^HMTQ 樹脂、 M^HMQ 樹脂、 M^HDQ 樹脂、及び M^HQ 樹脂等が挙げられる。前記樹脂の表記中、 M 、 D 、 T 、 Q はそれぞれ M 単位、 D 単位、 T 単位、及び Q 単位を表し、 M^H は水素原子を有する M 単位を表す。

【0228】

上記式 (1') 中、 R^2 は水素原子又は 1～10 個の炭素原子を有するアルキル基である。 R^2 のアルキル基として、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、及びヘキシルが例示できる。当該 R^2 を含む基 $R^2O_{1/2}$ は、成分 (C') のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが有する水酸基又はアルコキシ基に該当する。

【0229】

上記式 (1') 中、 e は一般式： $R^2O_{1/2}$ の単位の割合を示す数であり、同単位はオルガノポリシロキサン樹脂中に含まれうるケイ素原子に結合した水酸基またはアルコキシ基を意味する。 e は、 $0 \leq j \leq 0.05$ 、好ましくは $0 \leq j \leq 0.03$ を満たす。なお、上述のとおり、上記式 (1') 中、各シロキサン単位の総和である a 、 b 、 c 、及び d の合計は 1 に等しい。

【0230】

成分 (C') のケイ素原子結合水素原子 (SiH) は M 単位に存在する必要があるが、これは M 単位に存在する SiH 基はヒドロシリル化反応性が高いことに由来する。 SiH 基が D 及び T 単位などの M 単位以外に存在する場合、そのヒドロシリル化反応性が極端に低下し、硬化阻害物質が存在するとヒドロシリル化反応が進まない、もしくは反応が極端に遅くなるといった問題が生じうる。さらに、オルガノハイドロジェンポリシロキサンを直鎖状の構造ではなく、 T もしくは Q 単位を含む分岐状の構造とすることで、一分子中の SiH 基の数が増えて、分子全体としてのヒドロシリル化反応性はさらに上がる。このような反応性が非常に高いオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用することで、硬化阻害に強い硬化系を構築することができる。

【0231】

その一方で、 SiH 基を有する M 単位をある程度多く含んだ架橋剤はその生産工程において、比較的多くの低分子量の有効成分が生じることが知られおり、このような架橋剤を添

加して後述する脱気下での熔融混練工程を行うと、有効成分が揮発してしまい、硬化性シリコーン組成物として設計通りの特性が得られないという問題が生じる。これを避けるために本発明では大気圧下で100℃に1時間暴露した後の暴露前に対する質量減少率が10質量%以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用する必要がある。成分(C')のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの具体的な分子構造としてはM^HQレジンのM^H単位とQ単位の比率を変えて、M^H単位を少なくしたり、M^HQレジンのD単位を導入したものが挙げられる。また、M^HTレジンのT単位の官能基としてフェニル基など比較的大きな官能基を導入してもよい。M^HT^{Ph}(T^{Ph}はフェニル基置換T単位を表す)はその分子量が高くなりすぎない限り、本発明の組成物中で他の成分と相溶し、組成物から分離することもない。

10

【0232】

成分(C')は下記平均組成式(2')で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることが好ましい。



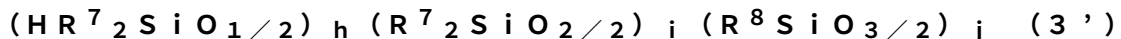
式(2')中、R⁶はそれぞれ独立に炭素数1~12の脂肪族不飽和結合を含まない非置換の又は置換された一価炭化水素基であり、e、f、及びgは、0.01 ≤ e ≤ 0.6、0 ≤ f ≤ 0.9、0.2 ≤ g ≤ 0.9、及びe + f + g = 1の条件を満たす数である。

この一価炭化水素基の具体例は、上記平均組成式(1')においてR⁴が表す一価炭化水素基の具体例として示したものと同一である。R⁶は、それぞれ独立に、メチル基及びフェニル基から選択される基であることが好ましい。

20

【0233】

また、成分(C')は下記平均式(3')で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであることが好ましい。



式(3')中、R⁷及びR⁸はそれぞれ独立に炭素数1~12の脂肪族不飽和結合を含まない非置換の又は置換された一価炭化水素基であり、全てのR⁸のうち少なくとも10モル%はアリール基であり、かつ、h、i、及びjは、0.01 ≤ h ≤ 0.6、0 ≤ i ≤ 0.9、0.2 ≤ j ≤ 0.9、及び、h + i + j = 1の条件を満たす数である。

この一価炭化水素基の具体例は、上記平均組成式(1')においてR⁴が表す一価炭化水素基の具体例として示したものと同一である。R⁸は、全てのR⁸のうち少なくとも10モル%がフェニル基であることを条件として、それぞれ独立に、メチル基及びフェニル基から選択される基であることが好ましい。

30

【0234】

上記平均組成式(2')で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンと平均組成式(3')で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、それぞれ単独で用いても、併用してもよい。

【0235】

本発明の硬化性シリコーン組成物中の成分(C')のオルガノハイドロジェンポリシロキサンの含有量は、硬化性シリコーン組成物を硬化させるのに十分な量であり、成分(A')と成分(B')中の炭素-炭素二重結合を含む硬化反応性官能基(例えば、ビニル基等のアルケニル基)に対して、成分(C')のオルガノハイドロジェンポリシロキサン中の珪素原子結合水素原子の量が、硬化性シリコーン組成物全体に含まれるケイ素原子に結合したアルケニル基に対してアルケニル基1個当りのケイ素原子結合水素原子の数が0.5~20.0個となる量、特に1.0~10個の範囲となる量であることが好ましい。

40

【0236】

[成分(D')]]

成分(D')は、成分(A')及び(B')に含まれるヒドロシリル化反応性の炭素-炭素二重結合と、成分(C')に含まれるケイ素原子結合水素原子、すなわちSi-H基とをヒドロシリル化反応により架橋させて、本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化させるためのヒドロシリル化反応用触媒である。成分(D')のヒドロシリル化反応用触媒としては、

50

当技術分野で公知のヒドロシリル化触媒作用を有する化合物あるいは金属を用いることができるが、例として、白金系触媒、ロジウム系触媒、及びパラジウム系触媒が挙げられ、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒が好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金－アルケニルシロキサン錯体、白金－オレフィン錯体、白金－カルボニル錯体、およびこれらの白金系触媒を、シリコーン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂等の熱可塑性樹脂で分散あるいはカプセル化した触媒が例示され、特に、白金－アルケニルシロキサン錯体が好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7－テトラメチル－1,3,5,7－テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、ヒドロシリル化反応用触媒として1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサンを用いることが好ましく、当該錯体のアルケニルシロキサン溶液の形態で硬化性シリコーン組成物を構成する他の成分に添加することが好ましい。加えて、白金触媒の取扱作業性および硬化性シリコーン組成物のポットライフの改善の見地から、熱可塑性樹脂で分散あるいはカプセル化した微粒子状の白金含有ヒドロシリル化反応触媒を用いてもよい。なお、ヒドロシリル化反応を促進する触媒としては、鉄、ルテニウム、及び鉄／コバルトなどの非白金系金属触媒を用いてもよい。

【0237】

成分(D')であるヒドロシリル化反応用触媒の添加量は、本発明の硬化性シリコーン組成物を硬化させる条件下で目標とする時間内に硬化させることができる量であればよく特に限定されない。一般的には、ヒドロシリル化触媒が白金などの金属化合物である場合、組成物全体に対して、金属原子が質量単位で0.01～100ppmの範囲内となる量、0.01～50ppmの範囲内となる量、あるいは、0.01～10ppmの範囲内となる量であることが好ましい。

【0238】

〔成分(E')〕

本発明の硬化性シリコーン組成物は、上記の成分(A')～(D')に加えて、さらに任意選択により硬化遅延剤(E')を含有してもよい。

【0239】

硬化遅延剤の構造は特に限定されないが、その沸点が大気圧下、特に1気圧下で200℃以上であることが好ましい。これは、後述する硬化性シリコーン組成物シートの生産工程において減圧下で原料を熔融混練する際に、沸点が低い化合物を遅延硬化剤として使用すると、熔融混練工程中に硬化遅延剤の一部又は全部が揮発してしまい、硬化性シリコーン組成物に対する目標とした硬化遅延効果が得られなくなるおそれがあるからである。

【0240】

本発明の組成物に用いる硬化性硬化遅延剤は特に限定されないが、例えば、2－メチル－3－ブチン－2－オール、3,5－ジメチル－1－ヘキシン－3－オール、2－フェニル－3－ブチン－2－オール、1－エチニル－1－シクロヘキサノール等のアルキンアルコール；3－メチル－3－ペンテン－1－イン、3,5－ジメチル－3－ヘキセン－1－イン等のエンイン化合物；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のアルケニル基含有低分子量シロキサン；メチルトリシラン(1,1－ジメチルプロピニルオキシ)シラン、ビニルトリシラン(1,1－ジメチルプロピニルオキシ)シラン等のアルキニルオキシシランが例示される。これらのうち、大気圧下で沸点が200℃以上の化合物を用いることが特に好ましい。硬化性シリコーン組成物中の硬化遅延剤の含有量は特に限定されないが、組成物に対して、質量単位で、1～10000ppmの範囲内であることが好ましい。

【0241】

〔その他の添加剤〕

本発明の硬化性シリコーン組成物には、上述した成分に加えて、シリコーン組成物に用いてもよい添加剤として当分野で公知の材料を添加してもよく、用いることができる添加剤として上述したものが挙げられるが、それらに限定されない。

【0242】

[硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート又はフィルム]

本発明では、本発明の積層体を製造するにあたり、基材上に硬化性ホットメルトシリコーン組成物を適用して当該組成物の層を基材上に形成する。基材上に硬化性ホットメルトシリコーン組成物を提供する方法は、ホットメルト組成物を基材上に適用するための方法として公知の任意の方法を用いることができ、例えば、コンプレッション成形、プレス成型、及び真空ラミネーションなどを挙げることができ、これらのいずれかの方法を用いて本発明の積層体を製造することが好ましい。しかし、最も好ましい方法は、硬化性ホットメルトシリコーン組成物を予めシート又はフィルムの形状とし、これを基材に積層あるいは2つの基材の間に介装し、加熱することによってシート又はフィルムを溶融させるとともに、溶融したシリコーン組成物に基材を圧着させて積層体を製造する方法である。以下では、本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなるシート又はフィルム（上述したように、本明細書ではこれを封止剤として用いる場合も、接着剤として用いる場合も「封止シート」とよぶ）について説明する。封止シートを構成する成分は、上述した熱溶融特性を有する硬化性ホットメルトシリコーン組成物である。上記の封止シートを構成する硬化性ホットメルトシリコーン組成物はフローテスターにより2.5 MPaの圧力で測定される（極限シェアレートでの）100℃での溶融粘度が5000 Pa・s以下であればよい。

なお、JIS包装用語規格では、厚さが250 µm未満のものをフィルム、250 µm以上のものをシートとよび、本明細書においてもシート及びフィルムという用語を用いているが、本明細書ではこれらをあわせて単に「シート」ともいう。したがって、本明細書において単に「シート」といった場合でもその厚さは250 µm以上のもののみならず250 µm未満のものも含む。

【0243】

本発明の一つの態様では、積層体に含まれる硬化性ホットメルトシリコーン組成物層は1層であっても、2層以上が組み合わされた複層構造を有していてもよい。硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を2層以上組み合わせる場合は、それぞれの層に組成および特性が異なる硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を用いる。例えば、第一の基材側に接着する面に溶融粘度のより低い組成物からなる層を設け、第一の基材と反対側の面に溶融粘度がより高い組成物からなる層を設ける、あるいは、第一の基材側に接着する面に硬化後の接着力が高い組成物からなる層を設け、第一の基材と反対側の面に硬化後の表面タックがより小さい組成物からなる層を設けることができる。しかし、2層以上を組み合わせた硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を設ける場合に用いる2種以上の硬化性ホットメルト組成物の組成及び物性は任意に設定することができ、特定の組み合わせに限定されない。本発明の一つの好ましい態様では、積層体に含まれる硬化性ホットメルトシリコーン組成物層は、1種類の硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる単層である。

【0244】

上述した2層以上の硬化性ホットメルト組成物層を有する積層体を製造する方法は、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層が2つ以上順に積層するように1層ずつ重ねる方法が挙げられ、そのためには、コンプレッション成形、プレス成型、真空ラミネーションなど公知の方法のいずれにおいても、基材に1層目の硬化性ホットメルトシリコーン組成物を重ねた後、さらにその上に2層目の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を重ねる方法を用いることができる。3層以上についても同様である。

【0245】

[硬化性ホットメルトシリコーン組成物封止シート]

封止シートは、封止対象である基材、例えば電子装置用基板を封止して本発明の積層体を構成する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を形成させるためのものであり、ある

いは同種又は異種の2つの基材、特に基板を、硬化性ホットメルトシリコーン組成物を接着剤として用いて接着させて積層体を形成させるために使用できるものであり、硬化性ホットメルトシリコーン組成物をシート又はフィルム状に加工したものである。封止シートは単独で用いてもよいし、2枚以上を組み合わせて用いてもよい。2枚以上の封止シートを用いる場合、同じ種類の封止シートを2枚以上用いてもよいし、異なる種類の封止シートを組み合わせてもよい。2枚以上の封止シートを組み合わせる場合、一般的には、シートを重ねるようにして組み合わせることが好ましい。封止シートはその使用前には、剥離フィルムの上に積層された状態、あるいは2枚の剥離フィルムの間に介装された状態であってよく、2枚の剥離フィルム間に封止シートが介装されている場合には、通常、使用時に少なくとも1枚の剥離フィルムを剥離してから封止シートを使用する。本発明の封止シートはホットメルト性の硬化性シリコーン組成物のシートであり、その100℃でのフローテスターにより2.5 MPaの圧力で測定される（極限シアレートでの）溶融粘度が5000 Pa・s以下であることを特徴とする。これは以下で説明する、減圧下において封止シートを基板に熱圧着させる時に封止シートが十分に溶融しない場合には、基材上にボイドのない、すなわち泡噛みのない平坦な封止層を形成することが難しいからである。100℃における溶融粘度が5000 Pa・s以下の硬化性ホットメルトシリコーン組成物から調製した封止シートを用いることによって、基材上に、ボイドのない平坦なシリコーン封止層を形成することができる。

【0246】

〔硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート（封止シート）の製造方法〕

本発明の積層体を製造するためには、硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート（本明細書において「封止シート」ともいう）を用いるのが好ましい。封止シートの製造は、当技術分野で公知の方法を用いて行うことができ、特定の方法に限定されない。

【0247】

本発明に係る上記の硬化性ホットメルトシリコーン組成物シートは、オルガノポリシロキサン樹脂微粒子を原料として製造してもよく（方法A）、室温で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂、および、任意で鎖状のジオルガノポリシロキサンを有機溶剤中に分散させ、有機溶剤を除去した後のホットメルト性の固形分を原料として製造（ホットバルク法）してもよい（方法B）。

具体的には、前者（方法A）は以下の工程：

工程1：オルガノポリシロキサン樹脂微粒子、硬化剤および任意選択により場合によっては機能性フィラーを混合する工程；

工程2：工程1で得た混合物を、120℃以下の温度で加熱溶融しながら混練する工程；

工程3：工程2で得た加熱溶融し混練した後の混合物を、それぞれが少なくとも1の剥離面を備えた2枚のフィルム間に積層して積層体を形成する工程；

工程4：工程3で得た積層体中の混合物をロール間で延伸し、特定の膜厚を有する硬化性ホットメルトシリコーンシートを成型する工程、を含む製造方法である。

【0248】

一方、後者（方法B）は、以下の工程：

工程1：有機溶剤中に、室温で固体状のオルガノポリシロキサン樹脂、および、任意で鎖状のジオルガノポリシロキサンを分散乃至溶解させた溶液から、150℃以上の温度で有機溶剤の除去を行い、ホットメルト性の固形分を得る工程；

工程2：工程1で得たホットメルト性の固形分に、すべての硬化剤を加えた後、その混合物を120℃以下の温度で加熱溶融しながら混練する工程；

工程3：工程2で得た加熱溶融し混練した後の混合物を、それぞれが少なくとも1の剥離面を備えた2枚のフィルム間に積層する工程；

工程4：工程3で得た積層体中の混合物をロール間で延伸し、特定の膜厚を有する硬化性ホットメルトシリコーンシートを成型する工程を含む製造方法である。

【0249】

なお、いずれの製造方法（方法Aまたは方法B）においても、工程3および工程4は連続的かつ一体化した工程であってよく、例えば、工程2で得た加熱溶融後の混合物は、ロール間の直下において、少なくとも1の剥離面を備えたフィルム間に吐出乃至塗布されることで積層され、それと同時にロール間の間隙調整により、特定の膜厚に延伸成型されてもよい。このように、工程3および工程4が実質的に統合された工程を有する製造方法も、上記の製造方法の範囲内に含まれる。

すなわち、工程3及び工程4は、工程2で得た混合物を2枚の剥離フィルムの間へ吐出乃至塗布して2枚の剥離フィルム間、例えば2枚の長尺の剥離フィルム間に前記の混合物を挟む工程と、それによって得られる2枚の剥離フィルム及びそれらの間に介装された前記の混合物からなる積層体を続けてロール間に通して剥離フィルム間の混合物を延伸成型し、所定の膜厚に調節して、目的とする積層体を得る工程とを連続して一体的に行ってもよい。このような工程3と工程4を一体的に行う方法も上述した製造方法に含まれる。

【0250】

また、上記の方法Aまたは方法Bにおける工程3において、加熱溶融後の混合物をフィルム間に積層する工程は特に制限されず、(i) 剥離面を備えた第一の剥離フィルム上に工程2からの加熱溶融後の混合物を吐出乃至塗布した後、同混合物の第一の剥離フィルムと接する面とは反対側の面に対して第二の剥離フィルムを接触させて第一の剥離フィルムと第二の剥離フィルム間に加熱溶融後の混合物を介装する、すなわち挟む工程であってもよく、あるいは(ii) 剥離面を備えた第一の剥離フィルムおよび第二の剥離フィルム間に工程2からの加熱溶融後の混合物を吐出乃至塗布することで、両剥離フィルム間に加熱溶融後の混合物を介装する工程であってもよい。(ii)は、第一及び第二の剥離フィルムを適切な手段、たとえば2ロールなどにより接近させ、2つの剥離フィルムが接近した箇所に工程2からの混合物を吐出乃至塗工して、混合物を同時乃至ほぼ同時に2枚の剥離フィルム間の間隙に挟む方法が例示できる。上記工程3及び4は、連続的な工程であることが特に好ましい。

【0251】

なお、これらの製造方法については、出願人らは日本国への特願2019-167832、日本国への特願2019-167833、およびこれらの優先権主張出願において硬化性シリコンシートの製造方法およびそれに用いる製造装置等のプロセス全体を提案しており、本発明においても、硬化性ホットメルトシリコン組成物のシート化またはフィルム化にあたり、当該方法および製造装置を適用することができる。

【0252】

より詳細には、以下のとおり、上述した成分(A')、(B')、(C')、及び(D')を必須成分とし、任意選択により成分(E')を用いて調製した硬化性ホットメルトシリコン組成物を例に用いて、封止シートの製造方法の例を説明する。しかし、上で説明したいずれの硬化性ホットメルトシリコン組成物を用いても、下で説明する方法に準拠して封止シートを製造することができる。

上述したように、本発明にかかる封止シートは、ホットメルト性を有するものである。

本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物の好ましい例は、上述した成分(A')、(B')、(C')、及び(D')を必須成分として含むものである。一つの態様では、本発明の封止シートの製造方法は、以下の工程1～4を含むものである。

工程1：硬化性ホットメルトシリコン組成物の構成成分を、好ましくは50℃以上の温度で混合する工程、

工程2：工程1で得た混合物を、加熱溶融しながら混練する工程、

工程3：工程2で得た加熱溶融後の混合物を、少なくとも1の剥離面を備えた2つの剥離フィルム間に、前記の混合物が剥離面と接するように積層して積層体を形成する工程、及び

工程4：工程3で得た積層体をロール間で加圧して、特定の膜厚を有する硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを成形する工程。

【0253】

本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコーン組成物、及びその組成物を一定に形状にしたもの、例えば、ペレット、シート、及びフィルムなどはホットメルト性を有するものである。ここで、「ホットメルト性を有する」とは、その物の軟化点が50℃～200℃の範囲内であり、加熱により軟化して形状を変えることができる、あるいは加熱によって流動可能になることをいう。また、本発明にかかる封止シートは、その構成成分であるオルガノポリシロキサン樹脂成分(A')自体は単独ではホットメルト性を有しないものの、成分(B')及び(C')と組み合わせることによって、ホットメルト性を示す。

【0254】

以下では上述した封止シートの製造方法の各工程についてより詳細に説明する。

10

[工程1]

上記の工程1は硬化性ホットメルトシリコーン組成物の構成成分である、オルガノポリシロキサン樹脂(成分A')、好適には微粒子の状態)、25℃で液状又は可塑性を有するオルガノポリシロキサン(成分B')、硬化剤としてのオルガノハイドロジェンポリシロキサン(成分C')、及びヒドロシリル化触媒(成分D')、さらに所望によりさらなる添加剤(例えば、成分E')を混合して、硬化性ホットメルトシリコーン組成物、好ましくは粒状あるいは粉状の形態の組成物を製造する工程である。これら各成分は既に説明したとおりである。

【0255】

工程1によって得られる混合物、好ましくは粒状の混合物は、粒状の硬化性ホットメルトシリコーン組成物であり、組成物全体としてホットメルト性を有する。一方、当該混合物は、25℃において非流動性である。ここで、非流動性とは、外力がない状態で実質的に変形及び／又は流動しないことを意味し、好適には、工程1で得られた粒状の組成物をさらにペレットまたはタブレット等に成形した場合に、25℃かつ外力のない状態で実質的に変形及び／又は流動しないものである。このような非流動性は、例えば、25℃のホットプレート上に成形した本組成物を置き、組成物に対して外力がない状態または一定の加重をかけても、実質的に組成物が変形及び／又は流動しないことにより評価可能である。25℃において非流動性であると、該温度での組成物の形状保持性が良好で、その表面粘着性が低いので、組成物が未硬化状態でも容易に取り扱うことができる。

20

【0256】

工程1によって得られる混合物の軟化点は200℃以下であり、150℃以下であることが好ましい。このような軟化点は、ホットプレート上で、高さ22mmの組成物を100グラム重の荷重で上から10秒間押し続け、荷重を取り除いたときに、組成物の高さ方向の変形量が1mm以上となる温度を意味する。

30

【0257】

工程1によって得られる混合物を、後述する工程2において当該混合物の軟化点以上の温度に加熱することにより、混合物を軟化又は溶融させて、混合物に一定の流動性を与えることができる。当該軟化物または溶融物を成形することで、工程1で得られる、例えば粒状の硬化性ホットメルトシリコーン組成物から、ホットメルト性を有する封止シートを製造することができる。

40

【0258】

本発明の成分(A')～(D')及びその他の任意選択成分、例えば成分(E')を、混合する工程は、特に制限されるものではないが、得られる混合物全体の軟化点、好適には、成分(A')の軟化点未満の温度で粉体混合することにより行うことができる。本製造方法で用いる粉体混合機は特に限定されず、一軸または二軸の連続混合機、二本ロール、ロスミキサー、ホバートミキサー、デンタルミキサー、プラネタリーミキサー、ニーダーミキサー、ラボミルサー、小型粉砕機、及びヘンシェルミキサーが例示され、ラボミルサー、小型粉砕機、及びヘンシェルミキサーが好ましい。

【0259】

[工程2]

50

工程 2 は、工程 1 で得た加熱溶融性を有する混合物を、加熱溶融しながら混練する工程であり、加熱溶融性を有する混合物をその軟化点以上の温度、好適には、 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で加熱混練することで、組成物全体を溶融乃至軟化させて混合することで、混合物に含まれる成分を均一に混ぜることができる。工程 2 で得られた混合物を、工程 3 を経て工程 4 において、当該混合物を加圧装置、例えば 2 本ロールを使用してシート状に加圧成形する場合、一回の加圧でその厚さが均一な薄層状のシートを形成することができ、成形不良やシート自体の亀裂の発生を回避できる実益がある。一方、混合物を加熱する温度が前記下限未満では、混合物の軟化が不十分となって、機械力を用いても各成分が全体に均一に混合された、溶融乃至軟化した混合物を得ることが困難となる場合がある。このような成分が均一に混合されていない混合物を、工程 3 を経て工程 4 において当該混合物をシート状に加圧成形した場合、均一な厚さの薄層状の成形シートを形成できず、シートの破損及び／又は亀裂が生じる場合がある。逆に、混合物を加熱する温度が前記上限を超えると、ヒドロシリル化反応が混合時に起こり、混合物全体が著しい増粘又は硬化してホットメルト性を失い、あるいは硬化物を形成してしまう場合があるため、好ましくない。このため、成分 (D') のヒドロシリル化反応触媒は、工程 1 において初めから他の成分とは混合せずに、工程 2 において他の成分の混合物が十分に混合された後で成分 (D') を添加する、さらに成分 (D') を添加する場合には混練可能な範囲で温度を低くするなどの方法を用いることができ、そのような方法が好ましい。あるいは、成分 (D') は、熱可塑性樹脂中に分散させたあるいは熱可塑性樹脂でカプセル化した微粒子状にしたヒドロシリル化反応触媒を使用することができ、そのような方法が好ましい。

10

20

【0260】

工程 1 で得た混合物の加熱溶融粘度が低く、流動性に富む場合は、後述する工程 3 において予め混合物の仮成形を行った後、例えばシートに近い形状に仮成形した混合物を剥離フィルム上に積層することができ、かつ好ましい、具体的には、工程 2 で得た加熱溶融し、混練して得られた混合物の 150°C での高化式フローテスターにより 2.5MPa の圧力で測定される溶融粘度が $1 \sim 1,000\text{Pa} \cdot \text{s}$ の範囲であれば、工程 3 において混合物を剥離フィルムに積層する前に、混合物の仮成型を行うことができる。

【0261】

一方、工程 1 で得た混合物の加熱溶融粘度が高く、溶融したものも流動性に乏しい場合、工程 2 において、工程 1 で得た混合物を、その軟化点以上の温度で溶融混練して均一な組成物の形態にした後、仮成型を行うことなくそのまま工程 3 において剥離フィルム上に積層してよい。

30

【0262】

工程 2 で使用する混練装置は限定されず、加熱及び冷却機能を備えたニーダー、バンバリーミキサー、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、2 ロールミル、3 ロールミル、ロスミキサー、ラボプラストミル等の回分（バッチ）式、加熱及び冷却機能を備えた単軸押出機、2 軸押出機等の連続式の加熱混練装置であればよく、特に限定されず、処理時間からみた作業効率とせん断発熱の制御能力に応じて選択できる。処理時間を短くできる点からみると、単軸押出機、2 軸押出機等連続式の加熱混練装置であってもよく、ラボプラストミル等のバッチ式の混合機であってもよいが、作業効率が良いことから、単軸押出機、2 軸押出機等連続式の加熱混練装置が好ましく使用される。

40

【0263】

【工程 3】

工程 3 は、工程 2 で得た加熱溶融後の混合物を、少なくとも 1 の剥離面を備えた 2 つのフィルム間に介装してこれらを積層する工程であり、この積層体を工程 4 においてさらに加圧成形するための予備工程である。工程 2 で得た混合物が剥離フィルム間に挟み込まれた積層体を形成することで当該剥離フィルム上からロールによる加圧成形を行って、硬化性シリコン組成物からなるシート状成形物を得ることができる。さらに、積層体の成形後には剥離シートの剥離面の性質を利用して、硬化性シリコン組成物シートを含む積層体から剥離フィルムのみを除去することができる。

50

【0264】

工程2で得た加熱溶融後の混合物を、2枚の剥離フィルム間に介装して積層体を形成する。得られる硬化性シリコン組成物シート（フィルムを含む）の使用形態によるが、2枚の剥離フィルムは共に剥離面を有することが好ましく、工程3において、工程2で得た混合物を各々の剥離フィルムの剥離面と接するように2枚の剥離フィルムの間に配置して、積層体を形成することが特に好ましい。積層体がこのような構成を有することで、工程4における剥離シートに介装された硬化性シリコン組成物の加圧成形により、さらに所望により積層体を裁断することによって、薄層状の硬化性シリコン組成物シートが剥離性フィルム間に介装された、硬化性シリコン組成物シートの両面から剥離フィルムを剥離することができる積層体（積層シートともいう）を得ることができる。したがって、硬化性シリコン組成物シートを使用する場合には、形成した硬化性シリコン樹脂シートを破損させる懸念なく、硬化性シリコン樹脂シートの両面に配置された剥離フィルム的一方を剥がして硬化性シリコン樹脂シート面を露出させ、あるいは両方の剥離フィルムを剥がして硬化性シリコン樹脂シートのみを露出させて、それを使用することができる。

10

【0265】

工程3で使用する剥離フィルムの基材は特に限定されるものではなく、板紙、ダンボール紙、クレコート紙、ポリオレフィンラミネート紙、特にポリエチレンラミネート紙、合成樹脂フィルム・シート、天然繊維布、合成繊維布、人工皮革布、及び金属箔が例示される。特に、合成樹脂フィルム又はシートが好ましく、合成樹脂として、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンが例示される。特に耐熱性が要求される場合には、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、及びポリエーテルスルホン等の耐熱性合成樹脂のフィルムが好適である。一方、表示デバイス等の視認性が求められる用途においては、透明基材、具体的にはポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びPEN等の透明材料が好適である。なお、基材として板紙等を用いることができることを記載しているように、剥離フィルムという用語は、その厚さについては特に限定されない。

20

【0266】

上述した通り、剥離フィルムの厚さは特に制限されないが、通常5～300μm程度である。

30

【0267】

剥離フィルムはその表面に少なくとも1つの剥離層を備えており、剥離フィルムは、工程3において、当該剥離層が工程2で得た混合物と接触するように用いられることが好ましい。これにより、工程3および工程4を経て加圧成形されて得られた硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを剥離フィルムから容易に剥離することができる。剥離層は剥離ライナー、セパレーター、離型層或いは剥離コーティング層と呼ばれることもあり、好適には、シリコン系剥離剤、フッ素系剥離剤、アルキド系剥離剤、又は、フルオロシリコン系剥離剤等の剥離コーティング能を有する材料を用いて形成された剥離層であってよい。あるいは、基材フィルム表面に物理的に微細な凹凸を形成することによって、あるいは基材フィルムの材料として本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物シートと付着しにくい基材を用いることによって、剥離フィルムが封止シート、すなわち硬化性ホットメルトシリコン組成物シートから容易に剥離できるようにしてもよい。

40

【0268】

工程3において、工程2で得た混合物を2枚の剥離フィルム間に介装させて積層体を形成する。その工程は特に制限されるものではないが、工程2で得た混合物は、一つの剥離フィルムの剥離層上に、吐出乃至塗布されることで供給されて剥離層上に混合物が配置され、さらに当該混合物上から、当該混合物にもう一つの剥離フィルムの剥離層を貼り合わせることで積層体が形成される。一つの剥離シート上に混合物を配置し、その混合物の上にさらにもう一つの剥離シートを重ねて積層する工程を連続的に行って、硬化性シリコー

50

ン組成物シートを連続的に製造するためには、各剥離フィルムは回転式のロールを介して工程 2 から得られる混合物の供給位置に運搬され、2 つの剥離フィルム間へ混合物が供給され、2 つの剥離フィルムと混合物が積層されて、剥離フィルム／混合物（すなわち硬化性シリコン組成物）／剥離フィルムの積層構造が形成される。

【0269】

上述した連続法において、工程 3 における、工程 2 で得た混合物の剥離フィルム間への供給量は、積層体の製造速度及び製造規模に応じて設計することができる。一例として、1 ～ 10 kg／時間の供給量で、工程 2 で得た混合物を剥離フィルム間に供給することができるが、いうまでもなく、これに限定されるものではない。ただし、工程 3 において、工程 2 で得た混合物を剥離フィルム間に介装させて積層体を形成するときの混合物の供給量あるいは供給速度は、工程 4 において設計している硬化性シリコン組成物シートの平均厚みに応じて決定する必要がある、かつ、工程 4 において、工程 3 で得られた積層体をさらに加圧して硬化性シリコン組成物シートの厚さを所望の厚さにできるように加工することができる範囲の混合物の供給量あるいは供給速度であることが必要である。

【0270】

工程 1 で得た混合物の加熱溶融粘度が低く、溶融物が流動性に富む場合、工程 3 において、工程 2 で得た加熱溶融後の混合物を、ダイを用いてフィルム状に成型しながら一つの剥離フィルム上に吐出し、吐出した混合物の上に別の剥離フィルムを重ねて、積層体を形成することが好ましい。ここで、ダイは当該混合物を仮成型するために使用され、その種類や仮成型時の混合物の厚みは特に制限されるものではないが、T 型ダイを用いて、100 ～ 2000 μm (= 2 mm) の範囲の厚みを有する略シート状となるように混合物を仮成型することができ、かつ、好ましい。

【0271】

工程 1 で得た混合物の加熱溶融粘度が低く、溶融物が流動性に富む場合、上記の仮成型後に、工程 4 の前工程としてまたは工程 4 において、工程 3 で得た積層体全体を冷却または温度調節する工程を含むことが好ましい。これは、加熱溶融物を冷却して粘度の高い状態あるいは固体状にすることで、工程 4 における加圧成形を効果的に行うためである。当該冷却工程は特に制限されるものではないが、冷却ロール等によりフィルム上に供給乃至積層された混合物を空冷あるいは冷却溶媒等の冷却手段を用いて -50℃～室温の範囲内で冷却することで行うことができる。なお、温度調節の詳細については、工程 4 において説明する。

【0272】

一方、工程 1 で得た混合物の加熱溶融粘度が高く、流動性に乏しい場合、工程 3 において、流動性が乏しい、例えば半固体状の混合物を、仮成形を行うことなく、フィルム上に供給し、剥離フィルムと積層してよい。

【0273】

〔工程 4〕

工程 4 は、上記の工程 3 で得た積層体をロール間で加圧し、特定の膜厚を有する硬化性シリコン組成物シートに成形する工程であり、工程 3 で得られた積層体の剥離フィルム上から工程 2 で得た混合物を加圧延伸し、厚さが実質的に均一な封止シートの形態に成形する工程である。

【0274】

工程 4 における、剥離フィルムに介装された封止シートの加圧延伸成形は、工程 3 で得た積層体に対して、ロール圧延等の公知の圧延方法を用いて行うことができる。特に、ロール圧延の場合、ロール間の隙間を調整することで、所望の厚さの封止シートを設計することができる利点がある。例えば、平均厚みが 10 ～ 2000 μm の範囲でロール間の隙間を一定に調整して積層体を加圧して封止シートを圧延することで、平坦性に優れ、かつ、シート表面およびシート内部の欠陥、例えばボイドが極めて少ない封止シートを得ることができる。より詳細には、ロール圧延の場合、目標とする封止シートの平均厚みに対して 1.5 ～ 4.0 倍の範囲でロール間の隙間が調整されていることが特に好ましい。

【0275】

工程4において積層体を加圧し、積層体中の封止シート、すなわち硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを延伸することにより、実質的に平坦な、厚さ10～2000 μ mの封止シートを得ることができる。工程2における加熱溶融後の混合物を、工程3により剥離フィルム間に介装した形態でロール延伸することにより、低欠陥でありかつ剥離シートから剥離容易であることによって取扱作業性に優れる、ホットメルト性を有する封止シートを含み、封止シートから剥離フィルムを容易に剥離できる剥離性積層体を得ることができる。

【0276】

[工程4における温度調節]

工程4において、工程3で得た積層体をロール間で加圧して硬化性ホットメルトシリコン組成物シート、すなわち封止シートを延伸する場合、当該ロールがさらに、温度調節機能を備え、ロール圧延時に積層体全体の温度調節、必要に応じて加熱または冷却を行うことが好ましい。当該温度調節により、ロール間の間隙を安定して保ち、得られる封止シートの平坦性および均一性（膜厚の均一性）を改善できる実益がある。具体的な温度調節の範囲は、用いる剥離フィルムの耐熱性や封止シートの厚さ（設計厚み）、封止シートの成分である硬化性ホットメルトシリコン組成物の反応性等に応じて適宜設計可能であるが、概ね、5～150℃の範囲内である。

【0277】

[裁断工程]

工程4により、剥離フィルム間に封止シートが介装された剥離性積層体を得ることができる。本発明の積層体の製造方法では、所望により、当該封止シートを含む積層体を裁断する工程をさらに有していてもよい。また、当該封止シートは、裁断工程に代えて、あるいは裁断工程とともに、巻取り装置により例えばロール状に積層体を巻取る工程を有してもよい。これにより、所望のサイズの封止シート、すなわち硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを含む剥離性積層体を得ることができる。

【0278】

[積層体]

以上の工程により得られる積層体は、必須成分として上述した成分（A'）～（D'）及び任意選択成分として場合によっては成分（E'）を含む、実質的に平坦な、厚さ10～2000 μ mの硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる封止シートが、少なくとも1の剥離面を備えた2つの剥離フィルム間に積層された構造を備えた積層体である。なお、当該フィルムは、共に、剥離面を高めた表面構造又は表面処理がされた剥離面を備えていることが好ましい。

【0279】

上述のようにして得られた、剥離フィルムをその両面又は片面に有する封止シートを、上述した基材、例えば電子装置用基板には、電子回路基板及び電子回路実装基板とそれに積層された硬化性ホットメルトシリコン組成物層を含む積層体、又は基材とその上に積層された硬化したシリコン組成物層を含む積層体を製造するために用いることが好ましい。

【0280】

2つの剥離フィルム間に挟まれた、2つ以上のそれぞれ組成の異なる硬化性ホットメルトシリコン組成物層からなる2つ以上の層を有する硬化性ホットメルトシリコン組成物層を有する封止フィルムを製造する場合には、1つの剥離フィルムに加熱溶融した1番目の硬化性ホットメルトシリコン組成物を吐出又は塗布し、任意選択により場合によってはその組成物を冷却した後、その組成物の層の上に2番目の硬化性ホットメルトシリコン組成物を吐出又は塗布し、その上に別の剥離フィルムを重ねることによって、上述した工程3、及び4を行う方法を例示できるが、この方法に限定されない。

【0281】

上述のようにして得られた、剥離フィルムをその両面又は片面に有する封止シートを、

10

20

30

40

50

上述した基材、例えば電子装置用基板、例えば、電子回路基板、電子回路実装基板等とそれに積層された硬化性ホットメルトシリコン組成物層を含む本発明の積層体、又は基材とその上に積層された硬化したシリコン組成物層を含む本発明の積層体を製造するために用いることが好ましい。

【0282】

上の封止シートの製造方法の説明では、成分(A')～(D')及び任意選択により場合によって成分(E')を含有する硬化性ホットメルトシリコン組成物を用いた場合を例に挙げて説明したが、封止シートを製造するときに用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物は、上で説明した全ての硬化性ホットメルトシリコン組成物のいずれを用いてもよい。

【0283】

[硬化性ホットメルトシリコン組成物及び当該組成物からなる層の特性]

[組成物の高温での粘度特性(チキソ性)]

本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物はホットメルト性を有し、100℃以上の温度では流動性を有し、粘度を測定することが可能である。また、その粘度は測定時に加えられるシアに強く依存し、低シアでは粘度は高く、高シアでは粘度は低くなるというチキソ性を有する。具体的には、本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物は、レオメーターにより測定して、100℃と150℃において、シアレート 1 s^{-1} での粘度がそれぞれ5000 Pa・s以下と1000 Pa・s以下であり、極限シアレートと考えられるフローテスターを用いて2.5 MPaの圧力で測定した時の100℃と150℃での粘度はそれぞれ500 Pa・s以下と100 Pa・s以下となる。この様な粘度特性は、基板に対して真空ラミネーターや真空低圧プレスなどで硬化性ホットメルトシリコン組成物、例えばと該組成物からなる封止シートを仮圧着した後、オープンなどで静置条件下において硬化させる工程において有利である。つまり、基材に対して硬化性ホットメルトシリコン組成物、例えば封止シートを仮圧着させる時は一定の温度条件下で瞬間的に圧力を加えて基材に硬化性ホットメルトシリコン組成物を圧着させるが、この時は圧力が加えられるので、粘度が下がり、凹凸が多い基板などへの組成物のギャップフィル性に優れる一方、その後オープンなどで静置硬化させる時には圧力はかからないので、150℃以上の温度にて硬化しても、硬化性ホットメルトシリコン組成物の粘度は高いので硬化が始まるまでに液ダレは起こらないという特性を示す。

【0284】

[硬化性ホットメルトシリコン組成物の硬化条件]

本発明の積層体に含まれる硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層は、室温放置や、加熱によりその硬化が進行する。当該硬化性ホットメルトシリコン組成物層が硬化することで、基材とそれに接着したシリコン層からなる積層体又は2つの基材とその間に介在する接着剤としてのシリコン層からなる積層体ができるが、硬化性ホットメルトシリコン組成物の硬化を促進させるという観点から、得られた未硬化又は半硬化の硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層と1つ又は2つの基材を含む積層体をそのまま150℃以上の温度で1時間以上硬化させることが好ましい。

このとき、積層体が1つの基材と硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層とから構成されており、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層が基材と接していない面を有する場合には、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層の基材と接していない面に剥離シートを貼付していてもよい。このとき、上述した剥離フィルムを有する封止シートを用いて本発明の積層体を調製し、硬化性ホットメルトシリコン組成物層の基材と接していない面に剥離フィルムが残っている場合には、それを剥離することなく硬化性ホットメルトシリコン組成物層を硬化させた後で、剥離フィルムを剥がすことができる。

【0285】

[硬化物の粘弾性特性]

本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化して得られる硬化

物は特徴的な粘弾性特性を示す。一般的なシリコン硬化物は温度を可変させて動的粘弾性を測定するとそのネットワーク構造及び、官能基の種類により異なるが、一定の温度にてシャープなガラス転移を示す。つまり、貯蔵弾性率と損失弾性率の比からなる $\tan \delta$ のカーブがある一定の温度にてシャープなピークを示す。一般的に $\tan \delta$ の値が高いと加えられた力が分散(緩和)するので、 $\tan \delta$ が高い材料は応力緩和性に優れると言える。ここで、本発明の積層体に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化して得られる硬化物は、ある一定の温度でシャープな $\tan \delta$ ピークは示さず、広範囲の温度領域にわたって、 $\tan \delta$ の値が高いという特性を示すことが好ましい(図3)。例えば、硬化性ホットメルトシリコン組成物を 150°C にて硬化させた場合、硬化物には室温である 25°C に戻るまでに 125°C の温度差という熱履歴が残り、熱膨張係数が低い基材にこの組成物を積層して基材に接着させた場合、この温度範囲内で熱応力が発生する。この温度範囲内で $\tan \delta$ が全領域に渡って低い、もしくは、この領域内に $\tan \delta$ のピークがあるが、非常にシャープな場合、規定された温度領域にわたって熱応力は材料に蓄積し続ける。あるいは、材料が、 $\tan \delta$ が高い領域に入り応力の緩和が始まってもすぐにその領域の外に出るので、十分な緩和が起こらない。一方、広範囲の温度領域にわたって $\tan \delta$ が高いシリコン硬化物の場合、この熱応力が時間と共に緩和し、厚みが薄い基材を用いて積層体を形成したときに発生する反りなどが大きく低減する。つまり、このような硬化性ホットメルトシリコン組成物、特にこのような組成物からなる封止シートを用いて大面積の薄い基板を一括封止した場合、シリコン硬化物の熱応力が緩和されるため、基板の反りなどが発生し難い。これは2つの基板にシリコン層が挟持された3層構造の積層体でも同じであって、例えば、異なる熱膨張係数を有する2種類の基材をシリコン層によって接着させて積層体を形成した場合、積層体には熱膨張率の差から来る応力が掛かりやすいので、上記のような応力緩和特性を有するシリコン層を使用することが、得られる積層体に熱応力によって発生する剥離やクラックなどの不具合を起こさないために好ましい。

【0286】

[硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化して得られる硬化物の硬度]

本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化して得られる硬化物の好適な硬さはその用途により二つに分類され、2つの基材をその間に介在するたシリコン層で接着させる場合、すなわち、シリコン層の両面が基材と接着している場合は、JIS K 7215-1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプAデュロメータ硬さが40以上であることが好ましい。これは硬度が上記下限以下であると、硬化物が柔らかすぎてもろくなる傾向にあるからである。一方で、1つの基材にシリコン層が接着した積層体の場合、例えば、硬化性ホットメルトシリコン組成物の用途が基板の封止である場合、タイプAデュロメータ硬さが60以上であることが好ましい。これは、硬度が上記下限以下であると、硬化物の表面がべたつきを帯びてハンドリング性が低下するためである。

【0287】

[基材及び硬化性ホットメルトシリコン組成物層以外の層]

本発明の積層体を構成する硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層は、1種類の組成物からなる1つの層であっても、2種類以上の異なる組成物からそれぞれなる2つ以上の層からなっているてもよい。さらに、本発明の積層体が1つの基材と硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層からなる場合には、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層の基材と接していない面に追加の層を設けてもよい。追加の層は、例えば、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層よりも剥離性が高い材料からなる層(剥離層)、撥水性及び／又は撥油性を有する層などを挙げることができる。そのような層は、そのような特性を有する材料を、硬化性ホットメルトシリコン組成物の層の積層体と接していない層に積層することで形成できる。前述した特性を示す材料として、当技術分野で公知のものを用いることができる。

【0288】

[複層積層体]

本発明の積層体は、複層積層体の形態を含み、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層と前記の層が有する2つの面のうちの一つの面に接する機能層とからなる複層構造を有するものである。複層積層体の形状は特に限定されないが、シート状又はフィルム状であることが好ましい。

なお、JIS包装用語規格では、厚さが250 μm 未満のものをフィルム、250 μm 以上のものをシートとよび、本明細書においてもシート及びフィルムという用語を用いているが、本明細書ではこれらをあわせて単に「シート」ともいう。したがって、本明細書において単に「シート」といった場合でもその厚さは250 μm 以上のもののみならず250 μm 未満のものも含む。

【0289】

本発明の複層積層体は、その取扱いを容易にし、貯蔵しやすい形態にするために、複層積層体が有する2つの外表面、すなわち、機能層の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層とは接していない側の外表面と、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の機能層とは接していない側の外表面のいずれか一方に剥離フィルム（保護フィルムを含む。以下同様。）が貼付されていてもよく、そのような形態の剥離性積層体も本発明に包含される。特に、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の外表面に剥離フィルムが貼付されている形態が好ましい。本発明の別の態様として、本発明の複層積層体の機能層の外表面と硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の外表面の両方に剥離フィルムが貼付されている形態の剥離性積層体を挙げることができ、これも本発明に包含される。剥離性積層体とは、その少なくとも1つの面に剥離フィルムを有する複層積層体であって、その剥離フィルムが複層積層体から剥離可能に構成されている積層体をいう。剥離フィルムは当分野で周知のものであってよく、基材となるフィルムの少なくとも1つの面に剥離性の層を備えているフィルムである。剥離フィルムの基材は特に限定されるものではなく、板紙、ダンボール紙、クレーコート紙、ポリオレフィンラミネート紙、特にポリエチレンラミネート紙、合成樹脂フィルム・シート、天然繊維布、合成繊維布、人工皮革布、及び金属箔が例示される。特に、合成樹脂フィルム又はシートが好ましく、合成樹脂として、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンが例示される。特に耐熱性が要求される場合には、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、及びポリエーテルスルホン等の耐熱性合成樹脂のフィルムが好適である。一方、表示デバイス等の視認性が求められる用途においては、透明基材、具体的にはポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びPEN等の透明材料が好適である。なお、基材として板紙等を用いることができることを記載しているように、剥離フィルムという用語は、その厚さについては特に限定されない。

【0290】

〔複層積層体の機能層の選択および設計〕

本発明の積層体を構成する硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる層は、1種類の組成物からなる1つの層であっても、2種類以上の異なる組成物からそれぞれなる2つ以上の層からなっているてもよい。さらに、本発明の積層体が1つの基材と硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる層からなる場合には、硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる層の基材と接していない面に追加の層を設けてもよい。追加の層として様々な機能性を持つ層を設けることで、複層体に種々の機能を付与することが可能である。例えば、硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる層よりもはるかに硬い層を設けることで複層体の表面にハードコートを施すことが可能である。同様に、硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる硬化物よりも低タックな層を積層することで複層体表面のタックを低減することも可能である。また、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層が透明で光透過性がある場合、その表層に屈折率の異なる層を積層することで積層体としての光学特性を制御することも可能である。同様に積層体の表層に光拡散性の層を設けることで、積層体に特殊な光学特性を付与することも可能である。

【0291】

一例としては、例えば以下の様な組み合わせが挙げられる。本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物の一つの形態として前述の(A2')成分を含む組成が挙げられるが、この(A2')成分は得られる硬化物の柔軟性、応力緩和性、接着性などを高める効果をもたらすが、同時に得られる硬化物の表面のタック(粘着性)を大きく特性も持っている。このため、(A2')成分が多い組成物からなる硬化物は高い応力緩和性と接着性を示す一方で、表面のタックも高い。この表面のタックを低減するために、複層体の最外面に(A2')成分を含まない非ホットメルト性のシリコン組成物からなる硬化物の層を積層することができる。この様な(A2')を含まない非ホットメルト性のシリコン組成物は25℃において液状であるため、大面積の基板をボイドの発生なしに、すなわち泡噛みなしに直接封止することは難しい。また、得られる硬化物の応力緩和性は乏しいので、直接基板と接着させると高い熱応力が発生するという懸念もある一方で(A2')成分を含まないので、硬化物表面のタックは低い。ここで、直接基板を封止する層は硬化性ホットメルトシリコン組成物としてその取扱作業性及び応力緩和性の良好な組成物を用いてその特定を活用し、その表層に前記非ホットメルト性のシリコン組成物からなる硬化層を機能層として積層することで、(A2')成分を多量に含む硬化性ホットメルトシリコン組成物及びその硬化物のタックを著しく低減することが可能となる。また、透明な硬化物が必要な光学系の用途に適応する場合は、硬化性ホットメルトシリコン組成物と非ホットメルト性のシリコン組成物の屈折率を合わせる事で、光学特性が低下しない積層体を提供することが可能である。

10

20

【0292】

[剥離性を有しない基材及び上述した複層積層体から形成される積層体]

本発明は、上述した機能層と硬化性ホットメルトシリコン組成物層を含む複層積層体と、剥離性を有しない基材とからなる積層体も提供する。この態様は、上述した複層積層体を封止シートとして用いて、剥離性を有しない基材、特に基板を封止した形態の積層体を含む。剥離性を有しない基材は、シリコン樹脂で被覆又は封止したい任意のものであってよいが、特に、基板として、電子装置用基板、特に電子回路基板もしくは電子回路実装基板、半導体装置用基板、又は半導体素子を搭載する半導体装置基板を用いることが好ましい。本発明の硬化性ホットメルトシリコン組成物層を有する封止シートを適切な方法で用いることによって、基材の上にボイドなどの欠陥の少ない又は欠陥のないシリコン封止層を形成できる。また、本発明の別の態様では、積層体は、第一及び第二の2つの基材と、その間に介装された上記複層積層体とを含む。この場合、本発明の複層積層体を適切な方法で用いることによって、ボイドなどの欠陥が少ない又は欠陥を含まない硬化性ホットメルトシリコン組成物層及び機能層を介して同種又は異種の2つの基材が接着された積層体が得られる。この場合、2つの基材のうち一方の基材は、電子装置用基板、特に電子回路基板もしくは電子回路実装基板、半導体装置用基板、又は半導体素子を搭載する半導体装置基板であることが好ましく、他方の基材は、前述した基板から選択される同種又は異種の基板であるか、又は全く別の基板もしくは基材、例えば、電子装置用基板等を保護するための基材、すなわちその下に積層された材料及び基材を保護するための基材であることができる。したがって、この場合の積層体は、第一及び第二の基材とそれらの間に介装されて2つの基材を接着している硬化性ホットメルトシリコン組成物層を含む複層積層体に由来する層を含む。これらの態様では、本発明の複層積層体は、基材、例えば、電子装置用基板等が、硬化性ホットメルトシリコン組成物層で仮固定された状態にあり、当該硬化性ホットメルトシリコン組成物は上述した様に圧力が掛からない状態では溶融しても粘度が下がらず、自重等で流ることがないため、硬化時にシリコン組成物に発生する体積変化が、従来の液状の硬化性シリコン組成物と比べて小さくなる。さらに、上述した応力緩和特性に優れた硬化性ホットメルトシリコン組成物を用いることで、シリコン組成物が硬化したときに積層体に発生する応力を著しく低減させることが可能である。

30

40

【0293】

50

〔電子装置用基板もしくは基材〕

本発明の積層体の構成の一部である剥離性を有しない基板又は基材は特に制限はないが、電子装置に使用される部品又はそのような部品が実装された基板が特に好ましい。そのようなものの例としては、電子装置用基板、特に電子回路基板もしくは電子回路実装基板、半導体装置用基板、又は半導体素子を搭載する半導体装置基板が挙げられるがこれらに限定されない。本発明に用いる硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化して得られる硬化物は高温における耐着色性が優れているため、封止材の透明性が求められる光半導体装置を基材とする積層体の製造に特に好適に用いることができる。

したがって、剥離性を有しない基材としては、例えば電子回路が搭載されている基板が挙げられ、PCB基板に代表されるプラスチック系の基板、アルミニウム、銅、ニッケル、及びシリコンなどに代表される金属系の基板、窒化アルミニウム、アルミナ、及びシリコンカーバイドなどに代表されるセラミック系の基板など、さまざまな電子装置用あるいは電子材料用の基板（以下、これらを電子基板という）が挙げられる。このような電子基板とシリコン層の2層構造からなる積層体に関しては、シリコン層は一般的には「封止層」と呼ばれ、電子材料の用途によっては封止層の表層は平坦であることが好まれることが多く、後述する本発明の複層積層体を含む封止シートを用い、特定の封止工程を用いて積層体を製造することによって、その複層積層体側の表層が面一の平坦性を有するようにすることが可能である。電子装置用あるいは電子材料用の基板はその上に回路などが搭載されていることが多く、基板表面には凹凸があり、封止工程にて、泡の混入なしにこうした凹凸の形状に沿って基板をシリコン層で封止する必要がある。後述の通り、特定の硬化性ホットメルトシリコン組成物層を有する複層積層体を用いて、特定の封止工程によって基板に硬化性ホットメルトシリコン組成物層を積層することで、当該凹凸からなるギャップを泡の混入なしにシリコンで埋めることが可能である。

【0294】

本発明の複層積層体の機能層は、当該複層積層体を封止シートとして用いて封止する基材とは異なる剥離性を有しない第二の基材からなる層であってもよい。そのような第二の基材として、上述した剥離性を有しない基材とは別の基材、例えば、ガラス板、プラスチック板、金属板、セラミック板など各種材料が使用でき、生産する電子装置の用途に合わせて材料は選定できる。前述の通り、どのような材料を基材として用いてもよいが、硬化性ホットメルトシリコン組成物層と剥離性を有しない基材とが接する面、すなわち接着面はボイドなどを含まず、基材の回路などによる凹凸を完全に硬化性シリコン組成物で埋める必要がある。そのためには、本明細書で説明する特定の硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層を用いて、本明細書で説明する特定の工程によって複層積層体を、剥離性を有しない基材上に適用することが好ましい。

【0295】

本発明の積層体の構成の一部である剥離性を有しない第二の基材からなる層および硬化性ホットメルトシリコン組成物層との密着性を向上させるため、所望により、かつ、本発明の技術的効果を損なわない範囲において、上記の基板／基材の表面に、酸化法または凸凹化法などによる表面処理、あるいはプライマー処理を施した後に、上記の硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層を積層してもよい。

【0296】

また、一般的にはどのような剥離性を有しない基材（基板を含む）であっても、その熱膨張係数は低いが、当該基材に積層されるシリコン層の熱膨張係数はそれより高いため、それらを組み合わせて積層体としたときには、無視できないレベルの応力が積層体に発生する。このため、本発明で定義する様なホットメルト性を有する硬化可能なシリコン組成物からなる層（硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層）によって基材が仮固定された積層体が、応力の発生を抑制でき、好ましい。さらには上述した特定の硬化物特性を持つ硬化性ホットメルトシリコン組成物を本発明の積層体に用いることが好ましい。

【0297】

〔複層積層体及び剥離性を有しない基材からなる積層体〕

上述のようにして得られた、剥離フィルムをその両面又は片面に有する複層積層体は、基材を被覆して外部環境から保護するための封止材として用いることができ、そのような場合、上述した複層積層体は封止シートとよぶことができる。この封止シートは、様々な剥離性を有しない基材を封止するために用いることができ、そのような基材は任意のものであってよい。したがって、本発明は、剥離性を有しない基材を上記複層積層体で封止した積層体も提供する。剥離性を有しない基材とは、上述した剥離フィルムのように、本発明の複層積層体と一次的に積層体を形成するものの、最終的には剥離して除去するものとは異なり、本発明の複層積層体を例えば封止材として用いて封止する対象となる電子装置用基板、例えば、半導体前駆体基板、電子回路基板、電子回路実装基板などの基板のようなものが含まれるが、これらに限定されず、任意の基板あるいは基材であってよい。本発明の機能層と硬化性ホットメルトシリコン組成物層からなる複層積層体に剥離性を有しない基材を積層させる方法としては、コンプレッション成形、プレス成型、真空ラミネーションなど公知の方法が挙げられるが、特に、以下に説明する真空ラミネーション法が好ましい。

10

【0298】

[基材と硬化性ホットメルトシリコン組成物層からなる積層体の製造方法]

本発明の積層体のうち基材とそれに密着した硬化性ホットメルトシリコン組成物層からなる積層体は、基材に上述した硬化性ホットメルトシリコン組成物、特に当該組成物のシートを重ね、硬化性ホットメルトシリコン組成物を加熱、熔融して基材に密着させることによって製造することができる。2つの基材とその間に介在する硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層を含む積層体の場合には、第一の基材に硬化性ホットメルトシリコン組成物、特に当該組成物のシートを重ねて、硬化性ホットメルトシリコン組成物を加熱、熔融して第一の基材に密着させて硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層を形成し、次に第一の基材と接していない硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層の面に第二の基材の表面を重ね、加熱熔融して熔融した硬化性ホットメルトシリコン組成物層に第二の基材を密着させることによって行うことができる。あるいは、第一の基材とそれに密着した硬化性ホットメルトシリコン組成物層からなる積層体を中間体として製造装置から取り出すことなく、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシートの両面にそれぞれ第一の基材及び第二の基材を一連の操作で密着させて積層体を作ることでもできる。しかし、本発明の積層体を製造する方法はこれらに限定されない。上述した、2枚の剥離フィルムとその間に介装された、すなわち2枚の剥離フィルムにはさまれた硬化性ホットメルトシリコン組成物シートからなる封止シートを用いて積層体を調製する場合に、剥離フィルムを1枚剥がして、剥離フィルムを剥離した側の面で硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを第一の基材と接着させ、もう1つの剥離フィルムをそのままにした場合、(第一の基材-硬化性ホットメルトシリコン組成物層-剥離フィルム)の構成を有する積層体を得られるが、この積層体も本発明の範囲内である。

20

30

【0299】

上述した封止シートを用いて本発明の積層体を製造する方法を以下に説明するが、積層体の製造方法はそれらに限定されない。

一つの態様では、本発明に係る1つの基材とそれに接する、特に基材に密着した硬化性ホットメルトシリコン組成物層からなる積層体は、以下の工程：

40

工程1：減圧チャンバー内で、前記チャンバー内に配置した基材に対して、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシート又はフィルム(これを「封止シート」ともいう)を、前記シート又はフィルムが後の工程において前記基材と接するように配置する工程、あるいは、減圧チャンバー内で前記チャンバー内に配置した基材に硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシート又はフィルムを載置する工程、あるいは、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなるシート又はフィルムが基材と予め接するように載置した基材を減圧チャンバー内に設置する工程、

工程2：前記減圧チャンバー内を所定の圧力まで減圧する工程、

工程3：減圧下で、減圧チャンバー内を加熱して硬化性ホットメルトシリコン組成物

50

シート又はフィルムを溶融させて基材と密着させ、さらに必要に応じて、当該密着後の基材および前記のシート又はフィルムのいずれか又は両方を加圧して、硬化性ホットメルトシリコン組成物シート又はフィルムを前記基材に圧着させる工程、及び

工程４：前記減圧チャンバー内の減圧を解除して、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層、その硬化層および半硬化層からなる群から選ばれる層と、前記層と接した基材を含む積層体を前記チャンバーから取り出す工程、を含む方法によって製造することができる。

ここで、本発明においては、フローテスターにより 2.5 MPa の圧力で測定される（極限シェアレートでの） 100°C での溶融粘度が $5000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以下である硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる封止シートを用いる。

この方法によって、ボイド等の欠陥を抑制して、硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層と前記層と接した基材とを含む積層体を製造することができる。

【０３００】

本発明の方法によれば、減圧下で硬化性ホットメルトシリコン組成物シート又はフィルム（以下、単に「シート」と記載しても別段の規定がないかぎりシートにはフィルムも含まれる）を加熱して当該シートを溶融させ、基材、例えば、電子装置用基板と圧着させる工程により、シリコン組成物シートと基板との間に気泡が入ることなく、基板をシリコン組成物層で覆うことができ、基板をシリコン組成物で封止することができ、簡便に表面が平坦な封止層を持った電子装置基板、例えば電子回路基板又は電子回路実装基板、特に、半導体素子を製造できる。これにより、基材とその基材に接した硬化性ホットメルトシリコン組成物層を含む積層体を得られる。特に本発明の方法では、基板に対して硬化性ホットメルトシリコン組成物を加熱かつ圧着させるときに、シリコン組成物の溶融粘度が十分に低くなる硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを用いるため、基材が細かい凹凸を有する基板、特に大面積の基板であっても、基板とシリコン組成物の間に気泡が入ることなく、素早く簡便に基板を硬化性シリコン組成物で封止して、積層体を製造することができる。さらにこの硬化性シリコン組成物を硬化させることによって、硬化したシリコン組成物層が基板に積層された、すなわち基板が硬化したシリコン組成物で封止された積層体を得ることができる。以下、上記各工程について詳細に説明する。

【０３０１】

〔工程１及び工程２〕

工程１は、（ｉ）減圧チャンバー内に配置した基材に対して、硬化性ホットメルトシリコン組成物シート、すなわち封止シートを、封止シートが工程１よりも後の工程において前記基材と直接接するようにすることができるよう予め減圧チャンバー内に配置する、（ｉｉ）減圧チャンバー内で前記チャンバー内に配置した基材に封止シートを載置する、又は（ｉｉｉ）減圧チャンバーの外で、予め封止シートが基材と接するように基材の上に封止シートを載置し、それを減圧チャンバー内に設置する、のいずれかである。

（ｉ）は、工程１より後の工程、特に後で説明する工程３において、基材に対して封止シートが直接接触するようにできる適切な手段を用いて、減圧チャンバー内に基材と封止シートを適切に配置する方法である。したがって、基材と封止シートは減圧チャンバー内に最初に配置されたときには互いに接していないが、後の工程で適切な手段、例えば後で説明するダイヤフラム型真空ラミネーターなどの手段を用いて基材に封止シートを接触させる。（ｉｉ）は、減圧チャンバー内に基材と封止シートを配置するときに、減圧チャンバー内で基材に封止シートを載置する方法である。（ｉｉｉ）は、減圧チャンバー内に基材と封止シートを入れる前に、予め基材に封止シートが接するように、基材に封止シートを載置したものを減圧チャンバー内に入れる方法である。これらのいずれを用いてもよい。

【０３０２】

この工程１は基材の形状により、以下に示す工程１－１と工程１－２のいずれかであってよい。工程１－１と工程１－２のいずれが好ましいかは、基材表面に硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを載置し、そのシートを加熱溶融して基材表面に圧着するとき

に、基材の形状によって基材と封止シートの間から気泡が抜けやすいか否かによって異なる。

【0303】

工程1-1：基材表面に凹凸が多い場合。

封止シートをその上に載置して密着させる基材表面、例えば電子装置用基板の表面に凹凸がある場合は、封止シートを基材表面に圧着させる際に基材表面と封止シートの間から気泡が抜ける経路が多くなって気泡が抜けやすくなるために、特別な操作をしなくても、減圧下で加熱することにより、封止シートを溶融させて基材表面に圧着させるときに、ほぼすべての泡が基板と封止シートの間から外へ抜ける。このため、表面に凹凸が多い基材を本発明の封止シートで封止する場合は、減圧チャンバー内で基材に封止シートを載置してもよいし（上述した工程1の（ii））、あるいは、減圧チャンバーに基材及び封止シートを入れる前に、予め、任意の温度、例えば室温にて当該基材表面に封止シートを載置して付着させ、これを減圧チャンバーに入れてもよい（上述した工程1の（iii））。この時、基板と封止シートの間に若干の空気層、いわゆるボイドが残っていても問題ないが、任意の方法、例えば、ゴムローラーを使用して基板と封止シートの間に残っている空気層を押し出して取り除いてもよい。

なお、封止シートを付着させる基材表面は、基材表面全体の一部又は全部であってよく、例えば、基材である基板の片面、あるいはさらにその一部であってもよい。

【0304】

工程1において上記（ii）又は（iii）の方法を用いた場合は、いずれの場合も、工程1において、封止シートが表面に載置された基材が加熱手段を備えた減圧チャンバーの中に設置された状態になる。この様な減圧チャンバーとしては、例えば真空ラミネート装置が例示される。減圧チャンバーは基材をチャンバー内に設置する前に所定の温度に加熱しておくことが好ましい。つまり、この場合、封止シートが表面に付着された基材が加熱された減圧チャンバー内に設置された時点、あるいは減圧チャンバー内に配置した基材表面に封止シートが付着された時点から封止シートは加熱され始め、所定の温度に達すると封止シートは溶融し始める。減圧チャンバー内の好適な温度は、使用する封止シートの溶融特性に依存するが、減圧チャンバー内の温度を50℃以上に設定することが好ましく、70℃以上に設定することがさらに好ましい。後述する工程3において、封止シートに由来する硬化性ホットメルトシリコン組成物層の硬化も併せて行う場合は、短時間で硬化できるという観点から減圧チャンバー内の温度を150℃以上に設定することが好ましい。

【0305】

工程1において上記（i）の方法を用いた場合は、基材に封止シートを接触させるのは、工程3において減圧下で加熱チャンバーを加熱して封止シートを溶解させて基材と密着させるときまでの任意の時点で行うことができる。例えば、工程2において減圧チャンバー内を所定の圧力まで減圧する工程のいずれかの時点、又は工程3において、減圧下で加熱チャンバーを加熱して封止シートを溶解させて基材と密着させる前が挙げられる。上記（i）の方法は、以下で説明する基材表面に凹凸が少ない場合に特に基材と封止シートの間にボイドなどの欠陥がない又は少ない積層体を得るために有効であるが、基材表面に凹凸が多い場合でも用いることができる。

【0306】

工程1-1に続く工程2：

次に、上記（ii）又は（iii）の方法を採用した場合、封止シートがその表面上に載置された状態の基材が入った減圧チャンバー内を所定の圧力に減圧にする。チャンバー内の減圧は、従来公知の減圧手段によって行うことができ、例えば、減圧チャンバーの内部を減圧できるように減圧チャンバーに接続された真空ポンプを稼働させることにより、減圧を行うことができる。通常、減圧チャンバー内の気圧は300Pa以下、好ましくは、200Pa以下、あるいは133Pa以下まで減圧される。一方、上記（i）の方法を採用した場合、減圧チャンバー内を減圧にする工程2は、基材と封止シートを接触させて

から行ってもよいが、後述する工程 1-2 のように、減圧チャンバー内を減圧にする途中で、あるいは減圧チャンバー内を所定の圧力まで減圧した後で基材と封止シートを適切な手段で接触させることが好ましい。

【0307】

工程 1-2：基材表面に凹凸が少ない場合

工程 1-2 は、特に、上述した (i) の方法に対応する。使用する基材表面に凹凸が少ない場合は、減圧下で、封止シートと基材表面の間に存在する泡が抜ける経路が少なくなり、封止シートと基材を加熱し圧着したときに、それらの間に存在する泡、いわゆるボイドが封止シートと基材の界面から完全に抜けきらない場合がある。工程 1-2 はそのような場合に使用するのに好ましい工程であり、加熱圧着した後の封止シートと基材との間に気泡、いわゆるボイドが残ることを防止することを目的として、封止シートを基材表面に載置させる工程自体を減圧下、特に減圧チャンバー内にて減圧下で適切な手段を用いて行うことが好ましい。基材表面に封止シートを載置させる時に、基材、例えば基板は、封止シートが溶融可能な温度に達していることが好ましい。これは減圧下で、封止シートを溶融させながら、基板表面に載置して密着させることで、封止シートと基材の間に空気の層、例えばボイドが実質的に発生しないため、封止シートと基材との間に残るボイドが生じないからである。この場合、たとえ減圧下で封止シートと基材表面の間にボイドがあったとしても、その後の溶融した封止シートと基材を加圧して密着させる工程で、ボイドは消失する。この方法を実施するためには、減圧下で基材表面に封止シートを載置させることができる任意の手段を用いることができる。例えば、そのような手段を備えた特殊な減圧チャンバーを用いることができ、その手段は特に限定されないが、例えば、リフトピン昇降機構を有する真空ラミネーターが挙げられる。または、専用のラミネーション治具を用いることによって、ダイアフラム型真空ラミネーターを用いることもできる。例えば、ラミネーション治具は、スプリング等の弾性体で封止シートを支える構造を有しており、ダイアフラムゴム膜が定常位置にある場合は、封止シートを加熱手段から離しておくことができ、ダイアフラムゴム膜に圧力がかかった場合、ラミネーション治具に備えられた弾性体を押圧して封止シートを加熱手段に接することができるように設計できる。また、ラミネーション治具は、ダイアフラムゴム膜がラミネーション治具を押圧する場合であっても、ダイアフラムゴム膜が基材、例えば基板及び封止シートに直接接しないように基材及び封止シートを保護する構造を有していてもよい。

【0308】

工程 1-2 に続く工程 2：

上述した工程 1-2 に続いて、減圧チャンバー内を目標とする所定の圧力まで減圧する。この場合、減圧チャンバー内において減圧下で基材上に封止シートを載置し、減圧チャンバー内が減圧になっている場合には、工程 2 は減圧チャンバーが所定の圧力に減圧されているかどうか確認するだけでもよい。

【0309】

[工程 3]

工程 3：熱圧着工程

本工程は、工程 1、すなわち工程 1-1 又は工程 1-2 において、基材表面の一部又は全部に封止シートが載置された積層体の封止シートを加熱によって溶融状態とし、低い圧力で、溶融した封止シートを基材に押圧し密着させることで、封止シートと基材を仮接着又は接着硬化させる工程である。封止シートは本発明のホットメルト性を有するシリコン組成物からなるが、封止シートを基材に圧着させる時はシートが溶融している必要があり、したがって、ホットメルトシリコン組成物の溶融温度以上の温度で行われ、その温度は 50℃以上、好ましくは 70℃以上である。本工程は減圧下で行われるため、工程 1-1 又は 1-2 及び工程 2 の条件を適切に選択することによって、基材に封止シートを加熱圧着した後で封止シートから形成された封止層に、特に封止層と基材の界面に泡が残らないようにすることが可能である。

【0310】

封止シートの加熱は、減圧チャンバーに備えられた加熱手段により行われる。例えば、加熱手段としては、減圧チャンバー内に備えられた熱板を利用できる。通常、封止シートは、封止シートが載置された基材、例えば、半導体基板を加熱することにより加熱される。例えば、加熱手段として熱板を利用する場合、基材と熱板を接触させることにより、基材を介して封止シートに熱が伝わり、それによって封止シートが加熱される。

【0311】

熱圧着工程において基材と封止シートに加える圧力を提供する方法は特に限定されないが、例えば、圧縮空気を用いてゴムを膨らませるダイヤフラム方式や、油圧や空圧によりプレスを動かすことで加えるプレス方式などが例示される。だた、加える圧力が高すぎると、基材として電子装置用基板を用いた場合に基板上に実装された素子等の備品を变形・破損させてしまう恐れがあり、また、封止シートは熱圧着時に溶融しているので、封止したい範囲外に、溶融した封止シートが流れ出してしまう恐れがあるため、低圧力で基材に溶融した封止シートを圧着させることが好ましい。具体的には基材と封止シートに加える圧力は、1.2 MPa 以下、好ましくは0.7 MPa 以下、さらに好ましくは0.5 MPa 以下である。

【0312】

通常、封止シートを基材に熱圧着するだけなら、圧着に要する時間は1分以内である。しかし、使用する封止シートを基材と圧着させるとともに硬化もさせたい場合は、熱圧着温度を150℃以上に設定し、5～10分程度、基材と封止シートを圧着させることが好ましい。

このときに、封止シートを構成する硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化するために必要な条件を満たさないようにすることによって、封止シートが未硬化又は半硬化の状態の、基材とそれに密着した封止シートから構成される積層体が得られる。

このようにして得られた積層体の封止シート表面、すなわち硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層はその表面の平坦性が良好でありうる。

【0313】

工程4：減圧の解除

工程4は、減圧チャンバー内の減圧を解除して、封止シートに由来する硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層とその層に接した基材を含む積層体、すなわち、上述した封止シートにより封止された基材、例えば半導体基板などの電子装置用基板を減圧チャンバーから取り出す工程である。封止シートが減圧時の温度で溶融せずに軟化するだけの場合は、本工程は、減圧チャンバー内の減圧時の圧力と減圧解除後の外気との気圧差によって封止シートを基板に対して圧着させる工程となりうる。しかし、本発明の方法では、用いる封止シートをチャンバー内の温度で溶融し、減圧下において基材と熱圧着させるので、本工程は、熱圧着工程で得られた基材と基材に密着した封止シートからなる積層体を取り出す工程である。「減圧チャンバー内の減圧を解除する」とは、通常、減圧チャンバー内に外気を入れて、減圧チャンバー内の圧力を大気圧まで戻すことを意味する。減圧から大気圧まで戻す速度に制限はなく、通常、減圧チャンバー内の減圧は10 kPa / 秒の速度、好ましくは、50 kPa / 秒の速度、あるいは100 kPa / 秒の速度で大気圧まで戻される。

【0314】

本発明の積層体の一つの態様は、積層体を構成する封止シートに由来する硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層が未硬化又は半硬化状態のものであるが、本発明は、上記の積層体を構成する硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化された状態の積層体、すなわち硬化した硬化性ホットメルトシリコン組成物からなる層とその層に接した基材を含む積層体も提供する。積層体の硬化性ホットメルトシリコン組成物層を硬化させるためには、上述した方法によって得られる積層体を、硬化性ホットメルトシリコン組成物が硬化する条件下で硬化反応を進行させることによって実施できる。また、上記の工程3における基材に封止シートを熱圧着する工程において、熱圧着とともに、あるいは熱圧着の後、硬化性ホットメルトシリコン組成物の硬化反応が進行する条件で硬化反応を

進行させることもできる。

【0315】

また、上述した積層体の製造方法において、本発明の硬化性ホットメルトシリコーン組成物からなる封止シートを用いる場合、当該シートは使用前にはその両面又は片面に、その剥離面が接するように配置された剥離フィルムを有する積層体の形態であることが好ましい。ここで、剥離フィルムの厚さは特定のものに限定されず、したがって剥離フィルムには通常シートといわれる厚さのものも含まれる。具体的には、そのような積層体は、(i) 剥離フィルム／硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート、又は(ii) 剥離フィルム／硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート／剥離フィルム、という構成を有することが好ましい。剥離フィルムは当技術分野で公知であり、表面に剥離処理を施した、板紙、ダンボール紙、クレコート紙、ポリオレフィンラミネート紙、特にポリエチレンラミネート紙、合成樹脂フィルム又はシート、天然繊維布、合成繊維布、人工皮革布、及び金属箔が例示される。特に、剥離フィルムとして、その片面又は両面に剥離処理を施した合成樹脂フィルム又はシートが好ましく、合成樹脂として、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びポリアミドが例示される。特に耐熱性が要求される場合には、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレンナフタレート（PEN）、液晶ポリアリレート、ポリアミドイミド、及びポリエーテルスルホン等の耐熱性合成樹脂のフィルムが好適である。一方、表示デバイス等の封止において剥離フィルムを通してデバイスの視認性が求められる用途においては、透明基材、具体的にはポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、及びPEN等の透明材料が剥離フィルムの材料として好適である。このような剥離フィルムが張り合わされた封止シートを用いる場合には、封止シートの両面に剥離シートが貼りあわされている場合には、少なくとも一方の剥離シートを剥がして、封止シートをそれが直接基材に接するように載置する。そのとき、封止シートの基材と接する面と反対側の面上の剥離シートは剥離せずにそのままの状態では、封止シートを含む積層体を形成してもよいし、任意の段階でその剥離シートを封止シートから剥離してもよい。剥離シートを封止シートから剥離しないまま、封止シートと基材からなる積層体を調製した場合に得られる積層体の構成は、剥離フィルム／封止シート／基材となる。また、剥離フィルムに代えて別の基材を有する積層体、剥離フィルムと封止シートの間にさらに別の層、例えば、封止シートを構成する硬化性ホットメルトシリコーン組成物とは別の組成を有するシリコーンポリマー層が存在していてもよく、それらも本発明の積層体の範囲内である。

【0316】

上述した本発明の積層体の製造方法において封止シートを用いる場合、剥離フィルムを有しない封止シートを用いてもよいが、その片面のみに剥離フィルムが貼り合わされた状態の封止シートを用いることが好ましい。したがって、封止シートがその両面に剥離フィルムを有する場合には、封止シートを用いるときに、封止シートの一つの面の剥離フィルムを剥がし、他方の面の剥離フィルムを残したまま封止シートを減圧チャンバー内に入れることが好ましい。これは、例えば、ダイヤフラム式の真空ラミネーターを使用する場合、熔融温度以上の加熱により封止シートが熔融するため、ダイヤフラムにより封止シートを基板に押圧するときに、ダイヤフラムと封止シートが直接接触すると両者が接着してしまうという問題が生じるためである。ダイヤフラムと封止シートとの間に剥離フィルムが介在していることにより、このようなダイヤフラムに封止シートが接着するという問題が生じない。

【0317】

また、上記方法により得られた積層体は、封止シートを構成する硬化性ホットメルトシリコーン組成物を前述した工程3において、及び／又は工程3の後かつ工程4の前に、硬化性ホットメルトシリコーン組成物が硬化しうる温度、例えば100℃以上の温度に加熱することによって半硬化（すなわち不完全硬化）の状態まで硬化反応を進めても、又は完全に硬化をさせてもよい。あるいは、硬化性ホットメルトシリコーン組成物を硬化させる

ための加熱処理を行わずに、積層体に含まれる硬化性ホットメルトシリコーン組成物が未硬化又は半硬化の状態のままの積層体を得ることもできる。積層体の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を硬化させずに、未硬化または半硬化状態のシリコーン層からなる積層体を得る場合、当該積層体の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の表面の平坦性を可能な限り高めるために、封止シートにおいて基材と接する面の反対側の面に貼りつけられた剥離フィルムは剥がさずに上記方法を用いて積層体を調製して、積層体に密着した硬化性ホットメルトシリコーン組成物層に剥離フィルムが付着したままの積層体を得、硬化性ホットメルトシリコーン組成物を硬化させた後に硬化シリコーン層から剥離フィルムを剥がすことが好ましい。これは硬化性ホットメルトシリコーン組成物層が未硬化の状態のうちに剥離フィルムを剥がしてから当該組成物層の硬化を行うと、加熱によって当該組成物層が熔融してしまい、当該組成物層の表面の平坦性が損なわれ、その結果、硬化後の封止シリコーン層の平坦性が損なわれる可能性があるからである。

10

【0318】

積層体の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を熱硬化させるために、その硬化系に応じて最適な硬化温度を選択できる。硬化性ホットメルトシリコーン組成物がヒドロシリル化反応によって硬化する場合は、硬化温度は150℃以上が好ましい。硬化性ホットメルトシリコーン組成物が有機過酸化物によって硬化する場合は、硬化温度は170℃以上であることが好ましい。また、硬化性ホットメルトシリコーン組成物をUV硬化させる場合は、積層体を減圧チャンバーから取り出した後で、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層にUV照射を行うことが好ましい。上記工程1～4によって得られる積層体の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の表面に剥離フィルムが付着したままの状態、当該組成物層をUV硬化させる場合には、剥離フィルムとして紫外線を十分に透過させる材料からなるものを用いることが好ましい。

20

【0319】

〔第一及び第二の基材とそれらの間に介装された硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を含む積層体の製造方法〕

この形態の積層体は、（第一の基材－硬化性ホットメルトシリコーン組成物層－第二の基材）という構成を有する。この構造の積層体は、上述した1つの基材に硬化性ホットメルトシリコーン組成物層が密着した形態の積層体を製造する方法を少し改変することによって製造することができる。すなわち、上述した工程1において、2つの基材とその間に介装する封止シートを、上述した(i)～(iii)と同様に、(i')減圧チャンバー内に、後の工程において2つの基材の間に封止シートを接するようにすることができるように適切な手段を用いて配置する、(ii')減圧チャンバー内で、第1の基材上に封止シートを載置し、その封止シートの上に第2の基材を載置する、あるいは(iii')予め第1の基材上に封止シートが載置され、その封止シートの上に第1の基材が載置されたものを、減圧チャンバーに入れる、及び(iv)これらの組み合わせ、すなわち、第1の基材と封止シートを接触させる方法と、その封止シートの外面を第2の基材と接触させる方法を、それぞれ独立に、上述した(i)～(iii)のいずれかを用いる方法、のいずれかを採用することによって、上述した構造の積層体、すなわち、2つの基材がそれらの間に介在する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層によって接着された積層体を製造することができる。

30

40

【0320】

〔第一の変形法〕

したがって、上述した工程1において、後の工程において第一の基材と接するように配置された又は第一の基材に予め載置された封止シートの第一の基材と後の工程で接することになる面又は第一の基材と接している面とは別の面、特に反対側の面に、第一の基材と同一または異なる種類の第二の基材が、その封止シートと後の工程において接するようにすることができるようにさらに配置されているか、あるいは前記第一の基材と接している面と別の面、特に反対側の面に前記基材と同一または異なる種類の第二の基材がさらに封止シートと予め接するように載置されていることにより上記製造

50

方法によって、（第一の基材－硬化性ホットメルトシリコーン組成物層－第二の基材）という構成の積層体を製造することができる。

この場合、工程１～工程４の条件などについては、上述したことが、この方法にも当てはまる。さらに、上記の２つの基材とその間に介在する硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を備えた積層体の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を硬化させることによって、硬化したシリコーン層によって２つの基材が接着された積層体を得ることができる点も、上で説明したとおりである。

【０３２１】

〔第二の変形法〕

２つの基材がその間に介在する硬化性ホットメルトシリコーン接着剤層又はそれが硬化して形成されるシリコーン層によって接着されて構成されている積層体の別の製造方法として、上述した工程１～工程４によって１つの基材（第一の基材）とそれに密着した硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を有する積層体を製造し、その硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の第一の基材と接していない面、すなわち外面に、上記工程１～４を繰り返すことによって第二の基材を接着させて、目的の積層体を製造するという方法が挙げられる。この場合、最初に製造した（第一の基材－硬化性ホットメルトシリコーン組成物層）という構成の積層体の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の外面を、いかなる基材も接着されていない封止シートの一つの面とみなすことで、上述した工程１～４についての説明はそのまま適用することができる。

したがって、例えば、上述した工程１～４によって、１つの基材とそれに接着した硬化性ホットメルトシリコーン組成物層を含む積層体を得た後、工程４で得られた積層体を減圧チャンバーから取り出して、又は取り出すことなく、再び、その基材と接着していない側の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層の表面に第二の基材を、工程１～４と同様の工程を繰り返すことによって（第一の基材－硬化性ホットメルトシリコーン組成物層－第二の基材）という構成を含む積層体を製造することができる。

【実施例】

【０３２２】

本発明の積層体に関して実施例と比較例に基づいてより詳細に説明する。なお、用いた硬化性ホットメルトシリコーン組成物シートの原料に関する平均単位式及び化学式中、M e、V i、及びP hは、それぞれ、メチル基、ビニル基、及びフェニル基を表す。また、各実施例及び比較例で使用した硬化物の硬度、製造プロセスのサイクルタイム、製造された硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート、すなわち封止シートと半導体基板とからなる積層体に関して、積層体中の封止シート由来の硬化性ホットメルトシリコーン組成物層（封止層ともいう）の膜厚、積層体／封止層表面の平坦性とタック性、及び封止層を硬化させた後の積層体の反り、積層体の冷熱サイクル耐久性を以下の方法で測定し、その結果を表１に示した。

【０３２３】

〔硬化物の硬度〕

本発明の硬化性シリコーン組成物からなる硬化物の硬さは、J I S K 7 2 1 5 -1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプDデュロメータにより測定した。

【０３２４】

〔製造プロセスのサイクルタイム〕

以下に示す各プロセスにおいて、封止シートと基板が離れた状態、もしくは、室温で単純に封止シートを基板に張り付けただけの状態から、封止シートと基板の界面にボイドがなく、封止シートから形成される基板上の封止層が基板に完全に圧着した積層体を得るまでにかかった時間を測定した。具体的には、減圧チャンバー内に基板又は封止シートをその上に載置した基板を設置した時点から、得られた積層体を減圧チャンバーから取り出せるようになった時間を各製造プロセスのサイクルタイムとした。

【０３２５】

〔積層体の反り〕

実施例、比較例のなかで、基板と封止層からなる２層構造の積層体について、積層体の一端をテープで表面が平な机に固定し、積層体の固定していない端部の机の表面からの浮き上がりを、机の表面から浮いた端部までの垂直方法の距離（浮き上がり長さ）を、定規を使用して測定した。浮き上がり長さが１mm以下の場合を○、３mm以下の場合を△、５mm以上の場合を×とした。

【０３２６】

〔封止層の膜厚の均一性〕

厚さが一定の平坦な基材を用いて、以下のプロセスによって得られた積層体の封止層の厚さを、接触式膜厚計（ニコン製のデジマイクロヘッド）を使用して、ランダムに５点測定し、その最大値と最小値の差が、３０μm以下の場合を◎、４０μm以下の場合を○、５０μm以下の場合を△、５０μm以上の場合を×とした。

【０３２７】

〔積層体／封止層の表面の平坦性〕

以下のプロセスによって得られた積層体の封止層の表面の平坦性をレーザー顕微鏡（オリンパス社製の３Ｄ MEASURING LASER MICROSCOPE OLS4000）を使用して評価した。封止層表面の平坦性の評価は、積層体の封止層の表層の基板底面からの距離をランダムに５点測定し、５つの測定値の差の最大値が１μm以下を○、５μm以上を×とすることによって行った。

【０３２８】

〔積層体／封止層の表面タック〕

以下のプロセスによって得られた積層体の封止層の表面タックを評価した。評価は、何の表面処理もしていないＰＥＴフィルムを封止層に乗せ、その上に１００g／cm²の重しを３０秒間押し付け、その後ＰＥＴフィルムを封止層からスムーズに剥がせた場合は○、スムーズに剥がせなかった場合は×とすることによって行った。

【０３２９】

〔積層体の冷熱サイクル耐久性〕

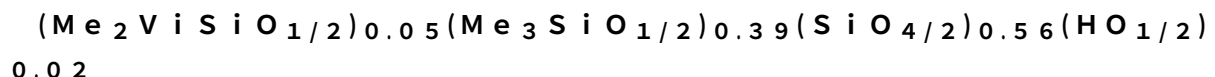
以下のプロセスによって得られた積層体を、－２０℃×３０分及び５℃×３０分を１サイクルとして－２０℃と５℃を繰り返すように設定した冷熱サイクル試験機（ESPEC製のTSA－７３EH）にて１００サイクルの試験にかけた後に目視により試験体の冷熱サイクル耐久性を評価した。試験後の積層体に剥離やクラックが発生しているものを×、発生していないものを○、５００サイクル後に剥離やクラックが発生していないものを◎とすることによって評価を行った。

【０３３０】

〔参考例：硬化性ホットメルトシリコーン組成物シートの調製〕

各参考例において以下の原料を用いた。

Si樹脂a1: ２５℃において白色固体状で、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン樹脂（ビニル基の含有量＝１．９質量％）

Si樹脂a2: $(Me_3SiO_{1/2})_{0.44}(SiO_{4/2})_{0.56}(HO_{1/2})_{0.02}$

で表されるオルガノポリシロキサン樹脂（ビニル基の含有量＝０質量％）

Siポリマーb: $ViMe_2SiO(Me_2SiO)_8OOSiViMe_2$

SiHシロキサンc1: $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.6}$ で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン（大気圧下１００℃のオープンにて１時間エージングした時の揮発分量、すなわち質量減少率は３．４質量％）

SiHシロキサンc2: $(HMe_2SiO_{1/2})_{0.52}(Me_2SiO_{2/2})_{0.15}(SiO_{4/2})_{0.33}$

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン（大気圧下１００℃のオープンにて１時間エージングした時の揮発分量、すなわち質量減少率は２．９質量％）

【0331】

(参考例1)

Si樹脂a1 3.09kg、Si樹脂a2 3.77kg、及び、Siポリマーb 2.69kg、をペール缶内でスリーワンモーターを用いて4.00kgのキシレンに溶解した。得られた溶液を、最高到達温度を230℃に設定した二軸押出機にフィードし、真空度XXの条件でキシレン及び低分子量のオルガノポリシロキサン成分の除去を行ったところ、ホットメルト性を示す透明な混合物1が得られた。混合物1をずん胴ペール缶に受けそのまま冷却し固体化させた。この混合物の揮発成分量を200℃×1時間の条件で測定したところ0.7質量%であった。

【0332】

得られたホットメルト性の混合物1をずん胴ペール缶用のホットメルター（ノードソン社製のVersaPailメルター）を使用して、170℃にて二軸押出機に図2に示すライン1から9.56kg/hrの量でフィードした。

次に、SiHシロキサンc2 0.295kg/hr、及び

メチルトリス-1,1-ジメチル-2-プロピニロキシシラン（沸点=245℃）本組成物全体に対して3500ppmとなる量、

からなる混合物を図2に示すライン2からフィードした。投入部の設定温度は150℃であった。

続いて、Siポリマーb 0.15kg/hrと、

白金の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液（最終的に得られる硬化性ホットメルトシリコン組成物全体に対して白金金属として質量単位で4.0ppmとなる量）からなる混合物を図2のライン3-bからフィードし（投入部の設定温度は80℃）、二軸押出機内の真空度は-0.08MPaで、押出機に投入した成分の脱気溶融混練を行った。

二軸押出機の出口温度は80℃とし、混合物は半固体状の軟化物の形態で、125μm厚の剥離フィルム（株式会社タカラインコーポレーション社製、FL2-01）上に供給量5kg/hrとなるように混合物を供給し、混合物が2枚の剥離フィルム間に剥離フィルムの剥離面が混合物と接するように介装して積層体とした。続いて、当該積層体を90℃に温度制御されたロール間で加圧して前記の混合物を延伸することで、厚さ300μmの硬化性ホットメルトシリコン組成物シートが2枚の剥離フィルム間に介装された積層体を形成させ、空冷により積層体全体を冷却した。当該製造装置の構成を、図2に示す。得られた積層体から剥離フィルムを剥がしたところ、泡がなく平坦で均質なタックフリーの透明な硬化性ホットメルトシリコン組成物シート1を得た。

フローテスター（CFT-500EX、島津製作所製）により、100℃の温度でノズル径=1mm、圧力2.5MPaで、得られた組成物シート溶融粘度を測定したところ、120Pa・sであった。

【0333】

[参考例2～4]

参考例1の混合物に代えて下表に示す組成の混合物（揮発成分量を200℃×1時間の条件で測定したところ全て0.7質量%）を用い、かつ、SiHシロキサンc1を下表に示すオルガノハイドロジェンポリシロキサン（フィード量）としたほかは参考例1と同様にして、泡がなく平坦で均質なタックフリーの透明な硬化性ホットメルトシリコン組成物シートを得ることができ、そのフローテスターによる溶融粘度を表中に示した。なお、参考例3、4については、シート硬化物の硬度を併せて測定し、下表に示した。

10

20

30

40

50

【表 1】

参考例 (シートNo)	1	2	3	4
混合物組成(kg)				
Si樹脂a1	3.09	3.76	1.37	5.80
Si樹脂a2	3.77	3.08	5.47	1.05
Siポリマーb	2.69	2.56	2.83	2.30
SiH ₄ 流量 (kg/hr)				
C1		0.452	0.176	0.700
C2	0.295			
熔融粘度Pa・s	120	130	140	110
Shore D硬度	—	—	10	45

10

【0334】

【実施例1】

参考例1で得た2枚の剥離フィルム間に介装された硬化性ホットメルトシリコン組成物シート（封止シート）1を4.5cm×4.5cmのサイズ（正方形）に裁断し、2枚の剥離フィルム的一方を封止シート1から剥がした。その後、6.0cm×6.0cmの大きさ（正方形）で厚みが0.2mmの半導体基板（35μm厚の銅箔パターンが載ったもの）に封止シート1の剥離フィルムのない側の面を重ねて、半導体基板に封止シート1を手で貼り合わせた。得られた（剥離フィルム－未硬化シリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV-130）内に置き、真空設定値5.0hPa、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を110℃の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入がなく、しっかり密着した（剥離フィルム－未硬化シリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体を得ることができた。次に、こうして得られた積層体を160℃に設定したオーブンに入れて、2時間、シリコン封止層を熱硬化させた。積層体をオーブンから取り出した後、シリコン封止層の表面にある剥離フィルムを剥がすことにより、表面が平坦な硬化したシリコン封止層－半導体基板という構成の積層体1を得た。当該積層体1の特性を表2に示す。

20

【0335】

【実施例2】

参考例1で得た硬化性ホットメルトシリコン組成物シート1（封止シート1）を4.5cm×4.5cmのサイズ（正方形）に裁断し、2枚の剥離フィルム的一方を封止シート1から剥がした。その後、6.0cm×6.0cmの大きさ（正方形）の厚みが0.2mmの半導体基板（35μm厚の銅箔パターンがその上に載ったもの）に封止シート1の剥離フィルムのない側の面を重ねて、半導体基板に封止シート1を手で貼り合わせた。得られた、（剥離フィルム－未硬化シリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV-130）の減圧チャンバーのステージに設置した。半導体基板上のシリコン封止層の両隣に厚さ300μmのシムスペーサーを設置し、真空設定値5.0hPa、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を180℃の条件で、5分間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入のないしっかり密着した（剥離フィルム－硬化したシリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体を得ることができた。次に、こうして得られた積層体を160℃に設定したオーブン2時間入れてシリコン封止層を完全に硬化させた。積層体をオーブンから取り出した後、シリコン封止層の表面の剥離フィルムを剥がすことにより、（表面が平坦な硬化したシリコン封止層－半導体基板）からなる積層体2を得た。当該積層体2の特性を表2に示す。

30

40

【0336】

【実施例3】

50

参考例 2 で得た硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート 2（封止シート 2）を 4.5 cm×4.5 cm のサイズ（正方形）に裁断し、2 枚の剥離フィルム的一方を封止シート 2 から剥がした。封止シート 2 の片面に残っている剥離フィルムが減圧チャンバーのステージ側を向くように、封止シート 2 を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製の V-130）に設置した。次いで、封止シート 2 の両隣にくの字型の折り曲げた厚み 300 μm のシムスペーサーを、その頂部が封止シート 2 よりも高い山型になるように設置し、その山型のシムスペーサーの上に 6.0 cm×6.0 cm のサイズ（正方形）の厚さ 1 mm のガラス板を載せた。これにより、減圧チャンバー内での減圧工程が終了するまで、ガラス板と封止シート 2 が接触しないという状況を作り出すことができる。そして、ガラス板の上側から圧力がかかり、ガラス板によってシムスペーサーが押されてつぶれることによって、初めてガラス板とシリコーンシートが接触するようにできる。この状態で、真空設定値が 5.0 hPa、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を 110℃ の条件で、30 秒間減圧チャンバー内を加熱し、次に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入なしに（剥離フィルム-未硬化シリコーン封止層-ガラス板）という構成の積層体を得ることができた。得られた積層体を 160℃ に設定したオーブンに入れて 2 時間硬化性シリコーン封止層を熱硬化させた。積層体をオーブンから取り出した後、シリコーン封止層の表面の剥離フィルムを剥がすことにより、（表面が平坦な硬化したシリコーン封止層-ガラス板）という構成の積層体 3 を得た。当該積層体 3 の特性を表 1 に示す。

【0337】

〔実施例 4〕

実施例 3 同様に（剥離性フィルム-未硬化シリコーン封止層-ガラス板 1）からなる積層体 4 を得た後、得られた積層体 4 から剥離フィルムを剥がし、ガラス板 1 が減圧チャンバーのステージ側を向く様に積層体 4 を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製の V-130）に設置した。ガラス板 1 上の未硬化シリコーン封止層の両隣にくの字型の折り曲げたシムスペーサーをその頂部が山型になるように設置し、その山型のシムスペーサーの上に 6.0 cm×6.0 cm のサイズ（正方形）の厚さ 1 mm のガラス板 2 を載せた。封止シート 2 にガラス板 1 をラミネーションしたのと同じ方法で、未硬化シリコーン封止層にガラス板 2 のラミネーションを行ったところ、泡などの混入のない、（ガラス板 1-未硬化シリコーン封止層-ガラス板 2）という構成の積層体を得ることができた。

得られた積層体を 160℃ に設定したオーブンに入れて 2 時間未硬化シリコーン封止層を熱硬化させることで、（ガラス板 1-硬化したシリコーン接着層-ガラス板 2）という構成の積層体 5 を得た。積層体 5 の特性を表 2 に示す。

【0338】

〔比較例 1〕

6.0 cm×6.0 cm の大きさ（正方形）の厚みが 0.2 mm の半導体基板（35 μm 厚の銅箔パターンが載ったもの）の縦横の端のラインに沿って、VE-6001（東レ・ダウコーニング社製の光硬化型の液状シリコーン製品）をディスペンサーにより約 300 μm の壁厚でダム状に塗布し、波長 365 nm の LED 光源を用いて照射量 4 J/cm² の条件で 10 秒間光照射を行って、ダム状に硬化させた。次いで、MS-1002（東レ・ダウコーニング社製の熱硬化型の液状シリコーン製品）約 1.1 g をディスペンサーにより半導体基板上に塗布し、MS-1002 の液体が自然にダム状のシリコーン硬化物に到達するのを待った。目視にて、MS-1002 が、半導体基板の外縁のダム状シリコーン硬化物で囲まれた内部全体に広がったことを確認してから、当該半導体基板を 150℃ に設定したオーブンに入れて MS-1002 を 4 時間かけて硬化させて、オーブンから取り出すことで、（硬化したシリコーン封止層-半導体基板）からなる積層体 6 を得た。積層体 6 の特性を表 2 に示した。

【0339】

〔比較例 2〕

MS-1002（東レ・ダウコーニング社製の熱硬化型の液状シリコーン製品）を 11

0℃に設定したオーブンに5分入れることで半硬化させた。当該半硬化物をガラス板に塗布して傾けたところ、自重では流れなかった。次いで、このMS-1002の半硬化物を6.0cm×6.0cmの大きさ(正方形)の厚みが0.2mmの半導体基板(35μm厚の銅箔パターンが載ったもの)にその全面を300μmの厚みで覆うようにスクリーンコーティングを行った。得られた(MS-1002の半硬化物-半導体基板)という構成の積層体を、150℃に設定したオーブンに入れてMS-1002を4時間かけて完全硬化させてからオーブンから取り出すことで、(硬化したシリコン封止層-半導体基板)という構成の積層体7を得た。積層体7の特性を表2に示した。

【0340】

〔比較例3〕

6.0cm×6.0cmの大きさ(正方形)で厚みが0.2mmの半導体基板(35μm厚の銅箔パターンが載ったもの)の縦横の端のラインに沿って、VE-6001(東レ・ダウコーニング社製の光硬化型の液状シリコン製品)をディスペンサーにより約300μmの壁厚でダム状に基板の外縁に塗布し、波長365nmのLED光源を用いて照射量4J/cm²の条件で10秒間光照射を行って、ダム状に硬化させた。次いで約1.1gのVE-6001をディスペンサーにより半導体基板上に塗布し、VE-6001の液体が自然にダム状のシリコン硬化物に到達するのを待った。目視にてVE-6001が、半導体基板外縁のダム状シリコン硬化物で囲まれた内部全体に広がったことを確認してから、波長365nmのLED光源を用いて照射量4J/cm²の条件で10秒間光照射してVE-6001硬化させることで、(硬化したシリコン封止層-半導体基板)という構成の積層体8を得た。積層体8の特性を表2に示した。

【0341】

〔比較例4〕

厚みが200μmのLF-1200(東レ・ダウコーニング社製の硬化性シリコンシート製品)を4.5cm×4.5cmのサイズ(正方形)に裁断し、6.0cm×6.0cmの大きさ(正方形)で厚みが0.2mmの半導体基板(35μm厚の銅箔パターンが載ったもの)に手で張り合わせた。尚、LF-1200は高温で軟化するが溶融しないタイプの製品であり、100℃では溶融粘度を測定することができなかった。得られたLF-1200-半導体基板という構成を有する積層体を真空ラミネーター装置(ニッコーマテリアルズ社製のV-130)にて真空設定値が5.0hPa、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を130℃の条件で、3分間加熱し、続いて減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻してから積層体を取り出したところ、(泡などの混入のない未硬化シリコン封止層-半導体基板)という構成の積層体を得ることができた。得られた積層体を180℃に設定したオーブンに入れて、2時間、未硬化シリコン封止層を熱硬化させた。積層体をオーブンから取り出して、(硬化したシリコン封止層-半導体基板)という構成の積層体9を得た。当該積層体9の特性を表2に示す。

【0342】

10

20

30

40

50

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
積層体番号	1	2	3	5
プロセスタイム	30秒	30秒	30秒	6分
積層体の反り	○	—	—	○
封止層の厚みの均一性	◎	◎	—	◎
封止層の表面の平坦性	○	○	—	○
封止層の表面タック	○	○	—	○
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
積層体番号	6	7	8	9
プロセスタイム	2時間	1分	5分	30秒
積層体の反り	×	×	×	△
封止層の厚みの均一性	×	×	×	×
封止層の表面の平坦性	×	×	×	×
封止層の表面タック	○	○	×	○

10

【0343】

【実施例5】

参考例3及び4で得た、剥離フィルムをその両面に有する硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート（封止シート）3と4を4.5cm×4.5cmのサイズ（正方形）に裁断し、2枚の剥離フィルム的一方を封止シート3及び4から剥がし、手で封止シート1と2を張り合わせた。得られた（剥離フィルム1－封止シート3－封止シート4－剥離フィルム2）の構造の簡易積層体から、剥離フィルム1を剥がし、6.0cm×6.0cmの大きさ（正方形）で厚みが0.2mmの半導体基板（35μm厚の銅箔パターンが載ったもの）に2層の封止シートを封止シート1の面が半導体基板に密着するように手で貼り合わせた。得られた（剥離フィルム－未硬化シリコーン封止層4－未硬化シリコーン封止層3－半導体基板）の構造の積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV-130）内に置き、真空設定値5.0hPa、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を110℃の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入がなく、しっかり密着した（剥離フィルム－未硬化シリコーン封止層4－未硬化シリコーン封止層3－半導体基板）という構成の積層体を得ることができた。こうして得られた積層体を160℃に設定したオーブンに入れて、2時間、2層になったシリコーン封止層を熱硬化させた。積層体をオーブンから取り出した後、シリコーン封止層の表面にある剥離フィルムを剥がすことにより、（表面が平坦な硬化したシリコーン封止層4－硬化したシリコーン封止層3－半導体基板）という構成の積層体10を得た。なお、本積層体の表面部は硬化性ホットメルトシリコーンシート4からなる硬化物であり、その硬度は硬化性ホットメルトシリコーンシート3からなる硬化物よりも高い。当該積層体10の特性を表3に示す。

20

30

【0344】

【実施例6】

参考例3で得た、剥離フィルムをその両面に有する硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート（封止シート）3を4.5cm×4.5cmのサイズ（正方形）に裁断し、2枚の剥離フィルム的一方を剥がした。100μm厚のポリカーボネートフィルム（三菱エンジニアリングプラスチックス社製のユーピロンFE2000）を4.5cm×4.5cmのサイズ（正方形）に裁断し、それを手で封止シート3と貼り合わせ、得られた簡易積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV-130）内に置き、真空設定値5.0hPa、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を110℃の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入がなく、しっかり密着した（剥離フィルム－未硬化シリコーン封止層3－ポリカーボネートフィルム）という構成の積層体を得ることができた。

40

50

得られた積層体から剥離フィルムを剥がし、 $6.0\text{ cm} \times 6.0\text{ cm}$ の大きさ（正方形）で厚みが 0.2 mm の半導体基板（ $35\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔パターンが載ったもの）に封止シート1側を手で貼り合わせた。得られた（ポリカーボネートフィルム－未硬化シリコーン封止層3－半導体基板）からなる積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV－130）内に置き、真空設定値 5.0 hPa 、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を 110°C の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入がなく、しっかり密着した（ポリカーボネートフィルム－未硬化シリコーン封止層1－半導体基板）という構成の積層体を得ることができた。こうして得られた積層体を 160°C に設定したオーブンに入れて、2時間、シリコーン封止層を熱硬化させた。積層体をオーブンから取り出し、（ポリカーボネートフィルム（保護層）－硬化したシリコーン封止層3－半導体基板）という構成の積層体11を得た。当該積層体11の特性を表3に示す。

【0345】

〔実施例7〕

参考例3で得た、剥離フィルムをその両面に有する硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート（封止シート）3を $4.5\text{ cm} \times 4.5\text{ cm}$ のサイズ（正方形）に裁断し、2枚の剥離フィルム的一方を剥がした。 $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚のフィルム形状で硬化させたMS－1002（東レ・ダウコーニング社製の熱硬化型の液状シリコーン製品）を $4.5\text{ cm} \times 4.5\text{ cm}$ のサイズ（正方形）に裁断し、そのシリコーンゴムフィルムを手で封止シート1と貼り合わせ、得られた簡易積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV－130）内に置き、真空設定値 5.0 hPa 、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を 110°C の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入がなく、しっかり密着した（シリコーンゴムフィルム－未硬化シリコーン封止層3－剥離フィルム）という構成の積層体を得ることができた。

得られた積層体から剥離フィルムを剥がし、 $6.0\text{ cm} \times 6.0\text{ cm}$ の大きさ（正方形）で厚みが 0.2 mm の半導体基板（ $35\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔パターンが載ったもの）に封止シート1側を手で貼り合わせた。得られた（シリコーンゴムフィルム－未硬化シリコーン封止層1－半導体基板）という構成の積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV－130）内に置き、真空設定値 5.0 hPa 、減圧チャンバー内の上下熱板の温度を 110°C の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入がなく、しっかり密着した（シリコーンゴムフィルム－未硬化シリコーン封止層3－半導体基板）という構成の積層体を得ることができた。こうして得られた積層体を 160°C に設定したオーブンに入れて、2時間、未硬化シリコーン封止層1を熱硬化させた。積層体をオーブンから取り出し、（シリコーンゴム（保護層）－硬化したシリコーン封止層3－半導体基板）という構成の積層体12を得た。当該積層体12の特性を表3に示す。

【0346】

〔試験例X1〕

参考例4で得た、剥離フィルムをその両面に有する硬化性ホットメルトシリコーン組成物シート（封止シート）4を $4.5\text{ cm} \times 4.5\text{ cm}$ のサイズ（正方形）に裁断し、2枚の剥離フィルム的一方を封止シート2から剥がした。その後、 $6.0\text{ cm} \times 6.0\text{ cm}$ の大きさで厚みが 0.2 mm の半導体基板（ $35\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔パターンが上に載ったもの）に封止シート4の剥離フィルムのない側の面を重ねて、半導体基板に封止シート2を手で貼り合わせた。得られた（剥離フィルム－未硬化シリコーン封止層－半導体基板）という構成の積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV－130）内に置き、真空設定値が 5.0 hPa 、減圧チャンバー内の上下熱板の温度が 110°C の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入のないしっかり密着した（剥離フィルム－未硬化シリコーン封止層－半導体基板）という構成の積層体を得ることができた。次に、こうして得られた積層

体を160℃に設定したオープンに入れて、2時間、硬化性シリコン封止層を熱硬化させた。積層体をオープンから取り出した後、シリコン封止層の表面にある剥離フィルムを剥がすことにより、（表面が平坦な硬化したシリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体13を得た。当該積層体4の特性を表3に示す。

【0347】

〔試験例X2〕

参考例3で得た、剥離フィルムをその両面に有する硬化性ホットメルトシリコン組成物シート（封止シート）3を4.5cm×4.5cmのサイズ（正方形）に裁断し、2枚の剥離フィルム的一方を封止シート1から剥がした。その後、6.0cm×6.0cmの大きさで厚みが0.2mmの半導体基板（35μm厚の銅箔パターンが上に載ったもの）に封止シート3の剥離フィルムのない側の面を重ねて、半導体基板に封止シート1を手で張り合わせた。得られた、（剥離フィルム－未硬化シリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体を真空ラミネーター装置（ニッコーマテリアルズ社製のV-130）内に置き、真空設定値が5.0hPa、減圧チャンバー内の上下熱板の温度が110℃の条件で、30秒間ラミネーションを行った後に減圧チャンバー内の減圧を解除して大気圧に戻したところ、泡などの混入のないしっかり密着した（剥離フィルム－未硬化シリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体を得ることができた。次に、こうして得られた積層体を160℃に設定したオープンに入れて、2時間、硬化性シリコン封止層を熱硬化させた。積層体をオープンから取り出した後、シリコン封止層の表面にある剥離フィルムを剥がすことにより、表面が平坦な硬化した（シリコン封止層－半導体基板）という構成の積層体14を得た。当該積層体14の特性を表3に示す。

【0348】

下は実施例5～7及び試験例X1、X2の積層体の模式図である。積層体は、基板と、基板の上の下層（硬化性ホットメルトシリコン組成物の硬化物からなる層）と、下層の上にある表層（機能層）からなる。

【化5】



【0349】

【表 3】

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	試験例X1	試験例X2
	積層体 1 0	積層体 1 1	積層体 1 2	積層体 1 3	積層体 1 4
表層	硬化性シリコーンホットメルト組成物からなる硬化物（2）	ポリカーボネートフィルム	シリコーンゴムフィルム	—	—
下層	硬化性シリコーンホットメルト組成物からなる硬化物（1）	硬化性シリコーンホットメルト組成物からなる硬化物（1）	硬化性シリコーンホットメルト組成物からなる硬化物（1）	硬化性シリコーンホットメルト組成物からなる硬化物（2）	硬化性シリコーンホットメルト組成物からなる硬化物（1）
表面粗さ	○	◎	○	○	○
表面タック	○	○	○	○	×
冷熱サイクル耐久性	◎	◎	◎	×	◎

10

【 0 3 5 0 】

表 1 に示した結果から、本発明の非限定的な例によれば、硬化性ホットメルトシリコーン組成物層と当該層の一つの面に接する機能層とからなる複層構造を採用することによって、基板のシリコーン封止層の表面タックを低減し又はシリコーン封止層の外面を保護層で覆うとともに、冷熱サイクル耐久性が良好な積層体が得られることがわかる。

20

【符号の説明】

【 0 3 5 1 】

- 1：ホットメルター
- 2：押出機
- 3-a:ポンプ
- 3-b:ポンプ
- 3-c:真空ポンプ
- 4-a:剥離シート
- 4-b:剥離シート
- 5-a:延伸ロール（任意で温度調節機能をさらに備えてもよい）
- 5-b:延伸ロール（任意で温度調節機能をさらに備えてもよい）
- 6:冷却ロール
- 7:膜厚計
- 8:シートカッター
- 9:異物検査機

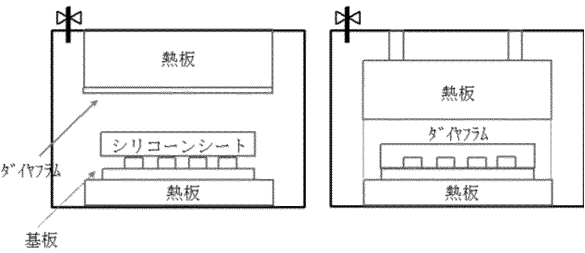
30

40

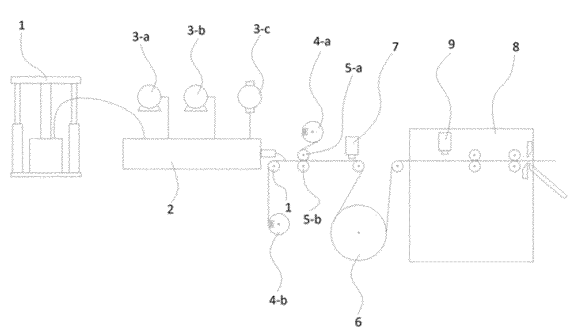
50

【図面】

【図 1】

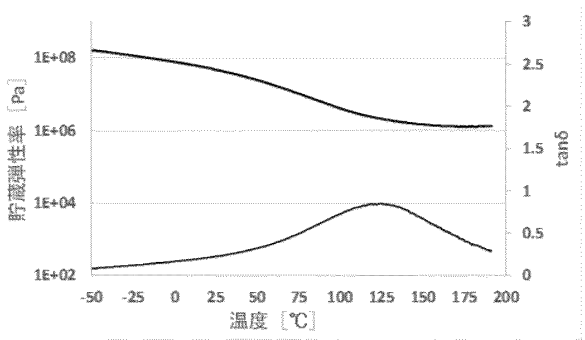


【図 2】



10

【図 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
H 0 1 L 23/31 (2006.01)

(56)参考文献 国際公開第 2 0 1 9 / 0 7 8 1 4 0 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 4 9 7 9 4 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 9 / 0 4 9 7 9 1 (WO, A 1)
国際公開第 2 0 1 6 / 0 3 5 2 8 5 (WO, A 1)
特開 2 0 1 6 - 1 2 4 9 6 7 (JP, A)
国際公開第 2 0 1 8 / 2 3 5 4 9 2 (WO, A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
H 0 1 L 23 / 0 0 - 2 3 / 5 6
C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6