

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2017年5月18日(18.05.2017)



(10) 国際公開番号  
**WO 2017/081850 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 83/07* (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)  
*C08L 83/05* (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)  
*H01L 23/29* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/004743
- (22) 国際出願日: 2016年10月28日(28.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2015-222567 2015年11月13日(13.11.2015) JP
- (71) 出願人: 信越化学工業株式会社 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 一安 (SATO, Kazuyasu); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 小材 利之 (OZAI, Toshiyuki); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 田部井 栄一 (TABEL, Eiichi); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 好宮 幹夫, 外 (YOSHIMIYA, Mikio et al.); 〒1100005 東京都台東区上野7丁目6番11号 第一下谷ビル8F Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ADDITION-CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAID COMPOSITION, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 付加硬化型シリコン樹脂組成物、該組成物の製造方法、及び光学半導体装置

(57) Abstract: The present invention is an addition-curable silicone resin composition that is cured by heating, the composition containing (a) an organopolysiloxane having a silicon-atom-bonded alkenyl group, (b) an organopolysiloxane represented by  $(R^1R^2SiO_{1/2})_m(R^1R^2SiO_{2/2})_n(R^2_2SiO_{2/2})_p(R^1SiO_{3/2})_q(R^2(OR^3)SiO_{2/2})_r(SiO_{4/2})_s$ , (c) an organohydrogenpolysiloxane represented by  $R^4_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ , (d) a platinum-group metal catalyst, and (e) a polyorganometallosiloxane that contains Si-O-Ce bonds and Si-O-Ti bonds and that has Ce and Ti contents of 50-5,000 ppm each. Thereby provided is an addition-curable silicone resin composition that imparts exceptional transparency, in addition to little change in hardness and little weight loss under high-temperature conditions, to the cured product.

(57) 要約: 本発明は、(a) ケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(b)  $(R^1R^2SiO_{1/2})_m(R^1R^2SiO_{2/2})_n(R^2_2SiO_{2/2})_p(R^1SiO_{3/2})_q(R^2(OR^3)SiO_{2/2})_r(SiO_{4/2})_s$  で表されるオルガノポリシロキサン、(c)  $R^4_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$  で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(d) 白金族金属系触媒、及び(e) Si-O-Ce結合、及びSi-O-Ti結合を含有し、CeとTiの含有量がそれぞれ50~5,000ppmであるポリオルガノメタロシロキサンを含有し、加熱により硬化する付加硬化型シリコン樹脂組成物である。これにより、透明性に優れ、かつ高温条件下における硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える付加硬化型シリコン樹脂組成物が提供される。

WO 2017/081850 A1

## 明 細 書

発明の名称：

付加硬化型シリコーン樹脂組成物、該組成物の製造方法、及び光学半導体装置

### 技術分野

[0001] 本発明は発光ダイオード（ＬＥＤ）素子の封止材料等の光学用途に好適な付加硬化型シリコーン樹脂組成物、該組成物の製造方法、及び該組成物を封止材料として用いた光学半導体装置に関する。

### 背景技術

[0002] ＬＥＤ素子の封止材料として一般的にエポキシ樹脂が用いられているが、エポキシ樹脂に代わる封止材料として、シリコーン樹脂を使用することが提案されている（特許文献１～３）。シリコーン樹脂は、耐熱性、耐候性、耐変色性がエポキシ樹脂に比較して優れていることから、特に青色ＬＥＤ、白色ＬＥＤを中心に使用されている。

[0003] しかしながら、近年、ＬＥＤへの通電量の増加に伴いＬＥＤ素子周辺の温度が上昇しており、シリコーン樹脂を使用した場合にも封止材料が劣化し、クラックが発生する、あるいは変色によって光透過率が低下するという問題が発生してきた。このような背景から、近年では、ＬＥＤ素子の封止材料に高温環境下における長期信頼性（即ち、耐熱性）が求められている。

[0004] 耐熱性を改善させた一般的なシリコーン材料として、これまでに、ベースとなるオルガノポリシロキサンに、オルガノポリシロキサン、セリウムのカルボン酸塩、及びチタン化合物又はジルコニア化合物を１５０℃以上の温度で熱処理して得られる反応生成物を添加剤として配合した耐熱性オルガノポリシロキサン組成物（特許文献４）や、同様の添加剤を配合したシリコーンゲル組成物（特許文献５）が報告されている。しかしながら、これらの特許文献に記載されているのは、ゴム硬度を有する硬化物を与える付加硬化型のシリコーン樹脂組成物ではなく、従って上記のようなＬＥＤ素子の封止材料

等の用途に使用できるものではなかった。

- [0005] 一方、特許文献6において、2-エチルヘキサン酸の希土類塩混合物を含有する耐熱性シリコンゴム組成物が報告されており、厚さ2mmのシートの波長600nmにおける全光線透過率が90%以上であることが報告されている。しかしながら、この耐熱性シリコンゴム組成物には、波長400nm付近の短波長光の光透過性が劣るという問題があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平11-001619号公報  
特許文献2：特開2002-265787号公報  
特許文献3：特開2004-186168号公報  
特許文献4：特開昭60-163966号公報  
特許文献5：特開2008-291148号公報  
特許文献6：国際公開第WO2013/084699号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、透明性に優れ、かつ高温条件下における硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える付加硬化型シリコン樹脂組成物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

- [0008] 上記課題を達成するために、本発明では、付加硬化型シリコン樹脂組成物であって、

(a) 一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル基を2個以上有し、25℃における粘度が50～100,000mPa・sであるオルガノポリシロキサン、

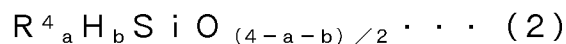
(b) 下記平均組成式(1)で表され、25℃における粘度が1,000Pa・s以上の液体又は固体であるオルガノポリシロキサン：前記(a)成分

と (b) 成分の合計 100 質量部に対して (b) 成分が 0 質量部より多く 80 質量部未満となる量、



(式中、 $R^1$  はアルケニル基を含んでもよい一価炭化水素基であり； $R^2$  はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全  $R^2$  のうち 80% 以上はメチル基であり； $R^3$  は水素原子又はアルキル基であり； $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び  $s$  は  $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r \geq 0$ 、 $s \geq 0$ 、かつ  $m+n > 0$ 、 $q+r+s > 0$ 、 $m+n+p+q+r+s=1$  を満たす数である。)

(c) 下記平均組成式 (2) で表され、一分子中に Si-H 結合を 2 個以上有し、かつ 25℃ における粘度が 1,000 mPa・s 以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記 (a) 成分及び前記 (b) 成分のアルケニル基の数の合計に対して、(c) 成分の Si-H 結合の数が 0.5～5.0 倍となる量、



(式中、 $R^4$  はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全  $R^4$  のうち 50% 以上はメチル基であり； $a$  及び  $b$  は、 $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.0$ 、かつ  $0.8 \leq a+b \leq 3.0$  を満たす数である。)

(d) 白金族金属系触媒：前記 (a)～(c) 成分の合計に対して、金属原子の質量換算で 1～500 ppm となる量、及び

(e) Si-O-Ce 結合、及び Si-O-Ti 結合を含有し、Ce 含有量が 50～5,000 ppm、Ti 含有量が 50～5,000 ppm であり、25℃ における粘度が 10～10,000 mPa・s であるポリオルガノメタロシロキサン：前記 (a)～(d) 成分の合計 100 質量部に対して 0.01～5 質量部、

を含有し、加熱により硬化する付加硬化型シリコーン樹脂組成物を提供する。

[0009] このような付加硬化型シリコーン樹脂組成物であれば、透明性に優れ、か

つ高温条件下における硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える付加硬化型シリコン樹脂組成物となる。

[0010] また、前記付加硬化型シリコン樹脂組成物が、該組成物の硬化物の厚さ 2 mm のシートの波長 400 nm における全光線透過率が 80 % 以上であり、前記硬化物の 250 °C で 500 時間保管後の重量減少率が 10 % 以内のものであることが好ましい。

[0011] このような付加硬化型シリコン樹脂組成物であれば、特に LED の用途に好適な透明性と耐熱性を備えた硬化物を与えるものとなる。

[0012] また、本発明では、前記 (a) ~ (e) 成分を混合して上記の付加硬化型シリコン樹脂組成物を製造する方法であって、

前記 (e) 成分として、

(i) 25 °C における粘度が 10 ~ 10,000 mPa · s であるオルガノポリシロキサン：100 質量部、

(ii) 下記一般式 (e-1) で表されるセリウムカルボン酸塩を含む希土類カルボン酸塩：セリウムの質量が前記 (i) 成分 100 質量部に対して 0.05 ~ 5 質量部となる量、及び



(式中、 $R^5$  は同種又は異種の一価炭化水素基であり、 $x$  は 3 又は 4 である。)

(iii) 下記一般式 (e-2) で表されるチタン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物：チタンの質量が前記 (i) 成分 100 質量部に対して 0.05 ~ 5 質量部となる量、



(式中、 $R^6$  は同種又は異種の一価炭化水素基である。)

からなる混合物を 150 °C 以上の温度で熱処理して得られるポリオルガノメタロシロキサンを用いる付加硬化型シリコン樹脂組成物の製造方法を提供する。

[0013] このような製造方法であれば、所定の Ce 含有量及び Ti 含有量を有する

ポリオルガノメタロシロキサン（即ち、上記（e）成分）を容易に合成することができるため、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物を容易に製造することができる。

[0014] また、本発明では、上記の付加硬化型シリコーン樹脂組成物で発光ダイオードが封止された光学半導体装置を提供する。

[0015] このような光学半導体装置であれば、上記のように透明性に優れ、かつ高温条件下における硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物で発光ダイオードが封止されるため、高温条件下における信頼性に優れた光学半導体装置となる。

### 発明の効果

[0016] 以上のように、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物であれば、透明性及び耐熱変色性に優れ、適度なゴム硬度を有し、かつ高温条件下における硬度変化及び重量減少が少なく、クラック耐性が良好な硬化物を与える付加硬化型シリコーン樹脂組成物となる。従って、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、LED素子の保護・封止用材料、波長の変更・調整用材料、あるいはレンズの構成材料や、その他の光学デバイス用又は光学部品用の材料として特に有用である。

### 発明を実施するための形態

[0017] 上述のように、透明性に優れ、かつ高温条件下における硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える付加硬化型シリコーン樹脂組成物の開発が求められていた。

[0018] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、下記の（a）～（e）成分を含む付加硬化型シリコーン樹脂組成物であれば、上記課題を達成でき、LED用材料等として好適なものとなることを見出し、本発明を完成させた。

[0019] 即ち、本発明は、付加硬化型シリコーン樹脂組成物であって、下記の（a）～（e）成分を含有し、加熱により硬化する付加硬化型シリコーン樹脂組成物である。

（a）一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル基を2個以上有し、25

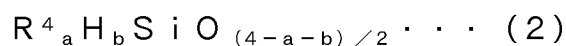
℃における粘度が50～100,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン

(b) 下記平均組成式(1)で表され、25℃における粘度が1,000 Pa・s以上の液体又は固体であるオルガノポリシロキサン：前記(a)成分と(b)成分の合計100質量部に対して(b)成分が0質量部より多く80質量部未満となる量



(式中、 $R^1$ はアルケニル基を含んでもよい一価炭化水素基であり； $R^2$ はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全 $R^2$ のうち80%以上はメチル基であり； $R^3$ は水素原子又はアルキル基であり； $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び $s$ は $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r \geq 0$ 、 $s \geq 0$ 、かつ $m+n > 0$ 、 $q+r+s > 0$ 、 $m+n+p+q+r+s=1$ を満たす数である。)

(c) 下記平均組成式(2)で表され、一分子中にSiH結合を2個以上有し、かつ25℃における粘度が1,000 mPa・s以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記(a)成分及び前記(b)成分のアルケニル基の数の合計に対して、(c)成分のSiH結合の数が0.5～5.0倍となる量



(式中、 $R^4$ はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全 $R^4$ のうち50%以上はメチル基であり； $a$ 及び $b$ は、 $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.0$ 、かつ $0.8 \leq a+b \leq 3.0$ を満たす数である。)

(d) 白金族金属系触媒：前記(a)～(c)成分の合計に対して、金属原子の質量換算で1～500 ppmとなる量

(e) Si-O-Ce結合、及びSi-O-Ti結合を含有し、Ce含有量が50～5,000 ppm、Ti含有量が50～5,000 ppmであり、25℃における粘度が10～10,000 mPa・sであるポリオルガノメタロシロキサン：前記(a)～(d)成分の合計100質量部に対して0.

0.1～5質量部

[0020] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、本明細書において、「Me」はメチル基を表し、「Vi」はビニル基を表す。

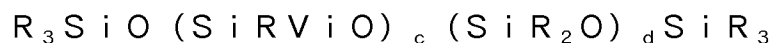
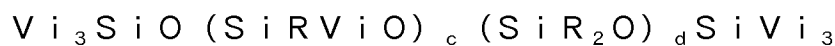
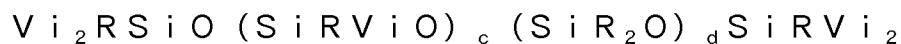
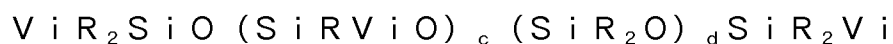
[0021] <付加硬化型シリコン樹脂組成物>

以下、各成分について更に詳細に説明する。

[(a)成分]

(a)成分は、一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル基を2個以上有し、25℃における粘度が50～100,000mPa・sであるオルガノポリシロキサンであり、この(a)成分は、本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物において、硬化後の応力緩和をもたらすために必要な成分である。(a)成分は、典型的には、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された、直鎖状のオルガノポリシロキサンである。

[0022] このような(a)成分として、具体的には、下記式で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。なお、耐光性、耐熱性の観点から、Rはメチル基であるのが好ましい。

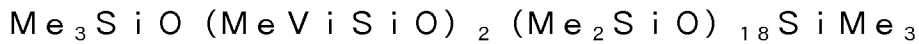
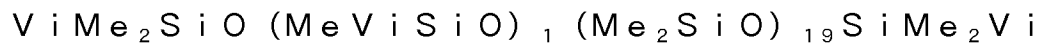
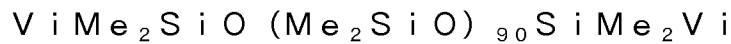
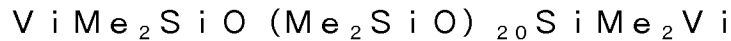


(式中、Rは脂肪族不飽和基及びアリール基のいずれも含まない一価炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数が10以下の一価炭化水素基である。cは0～5の整数であり、dは0～200の整数である。)

[0023] (a)成分の具体例としては、下記式で表されるオルガノポリシロキサン



が挙げられる。



[0024] (a) 成分の粘度は、25℃において50～100,000mPa・sである。(a) 成分の粘度が100,000mPa・sを超える場合は、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いて封止する際の作業性が悪化する。一方、(a) 成分の粘度が50mPa・sよりも低い場合は、(a) 成分が低沸点材料となるため高温環境下における重量減少が発生しやすくなる。(a) 成分の粘度は、好ましくは1,000～50,000mPa・s、更に好ましくは1,000～10,000mPa・sである。

[0025] [(b) 成分]

(b) 成分は、下記平均組成式(1)で表され、25℃における粘度が1,000Pa・s以上の液体又は固体であるオルガノポリシロキサンであり、この(b) 成分は、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物において、無色透明性を維持したまま補強性を付与するために必要な成分である。



(式中、R<sup>1</sup>はアルケニル基を含んでもよい一価炭化水素基であり；R<sup>2</sup>はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全R<sup>2</sup>のうち80%以上はメチル基であり；R<sup>3</sup>は水素原子又はアルキル基であり；m、n、p、q、r、及びsはm≧0、n≧0、p≧0、q≧0、r≧0、s≧0、かつm+n>0、q+r+s>0、m+n+p+q+r+s=1を満たす数である。)

[0026] なお、(b) 成分は、典型的には、R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>単位又はSiO<sub>4/2</sub>単位等の分岐構造を有する分岐状のオルガノポリシロキサンである。また、(b) 成分は、上述の(a) 成分よりも粘度が高い液体であるか、固体のオルガノポリシロキサンである。(b) 成分は固体であってもよいことから、(b)

）成分が液体である場合の粘度の上限は特に限定されない。

[0027] 上記平均組成式（１）において、 $R^1$ はアルケニル基を含んでもよい一価炭化水素基であり、中でも炭素原子数１～１２、特に１～６のものが好ましい。このような $R^1$ として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。また、 $R^2$ はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であり、中でも炭素原子数１～１２、特に１～６のものが好ましい。このような $R^2$ として、具体的には、上記の $R^1$ の具体例からアルケニル基を除いたものが挙げられる。なお、全 $R^2$ のうち８０％以上はメチル基である。また、 $R^3$ は水素原子又はアルキル基であり、アルキル基としては、炭素原子数１～６、特に１～３のものが好ましい。このような $R^3$ として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基等が挙げられる。

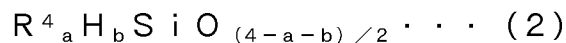
[0028] （ｂ）成分はアルケニル基を有するものであることが好ましく、（ｂ）成分中のアルケニル基としては、入手のしやすさ、価格の面よりビニル基が最も好ましい。アルケニル基の量は、（ｂ）成分の固形分に対して０．０１～１モル／１００ｇの範囲であることが好ましく、０．０５～０．５モル／１００ｇであることがより好ましい。（ｂ）成分のアルケニル基の量が固形分に対して０．０１モル／１００ｇ以上であれば、（ｂ）成分が架橋に充分に取り込まれるため、硬化物の硬度が低くなりすぎる恐れがない。また、（ｂ）成分のアルケニル基の量が固形分に対して１モル／１００ｇ以下であれば、系内のアルケニル基が多くなり過ぎないため、後述の（ｃ）成分（架橋剤）の配合量に対する（ｂ）成分の配合量を適量とすることができる。従って、架橋が充分に進行せず所望の硬度が得られなかったり、硬化物が脆くなってしまう恐れがない。

[0029] 本発明においては、（ｂ）成分の（ａ）成分に対する比率も重要であり、（ｂ）成分の配合量は、（ａ）成分と（ｂ）成分の合計１００質量部に対して（ｂ）成分が０質量部より多く８０質量部未満となる量である。（ｂ）成分の配合量が増加するほど硬化物の硬度が増大するため、ＬＥＤ等の設計に

合わせて（b）成分の配合量を変えて硬度を調整することが可能である。より具体的には、例えば硬化物に応力緩和が求められる場合は、（a）成分と（b）成分の合計100質量部に対して（b）成分が0質量部より多く50質量部未満となる量とすることが好ましい。一方、例えば硬化物に高硬度が求められる場合は、（a）成分と（b）成分の合計100質量部に対して（b）成分が50質量部以上80質量部未満となる量とすることが好ましい。

[0030] [（c）成分]

（c）成分は、下記平均組成式（2）で表され、一分子中にSiH結合を2個以上有し、かつ25℃における粘度が1,000mPa・s以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、この（c）成分は、上述の（a）成分及び（b）成分中に含まれるアルケニル基とヒドロシリル化反応により反応して架橋させる架橋剤として働く成分である。



（式中、 $R^4$ はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全 $R^4$ のうち50%以上はメチル基であり；a及びbは、 $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.0$ 、かつ $0.8 \leq a + b \leq 3.0$ を満たす数である。）

[0031] （c）成分が架橋剤として働く成分であるという観点から、（c）成分の粘度は、25℃において1,000mPa・s以下であり、好ましくは0.5～1,000mPa・s、より好ましくは2～200mPa・sである。

[0032] また、架橋のバランスの観点から、（c）成分の配合量は、（a）成分及び（b）成分のアルケニル基の数の合計に対して、（c）成分のSiH結合の数が0.5～5.0倍となる量であり、好ましくは0.7～3.0倍となる量である。

[0033] なお、（c）成分において、一分子中に2個以上（通常、2～200個）、好ましくは3個以上（例えば、3～100個）、より好ましくは4～50個程度含有されるSiH結合は、分子鎖末端、分子鎖途中のいずれに位置していてもよく、またこの両方に位置していてもよい。

[0034] また、（c）成分の分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状構造

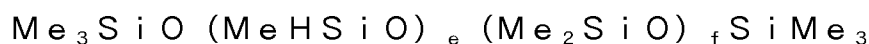
のいずれであってもよい。また、(c)成分の一分子中のケイ素原子の数（又は重合度）は、通常2～200個、好ましくは3～100個、より好ましくは4～50個程度である。

[0035] 上記平均組成式(2)において、 $R^4$ はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であり、中でも炭素原子数1～10、特に1～8のものが好ましい。このような $R^4$ として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、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、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられ、特にメチル基又はフェニル基が好ましい。

[0036] 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しては、例えば、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、トリス（ハイドロジェンジメチルシロキシ）メチルシラン、トリス（ハイドロジェンジメチルシロキシ）フェニルシラン、メチルハイドロジェンシクロポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン環状共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基

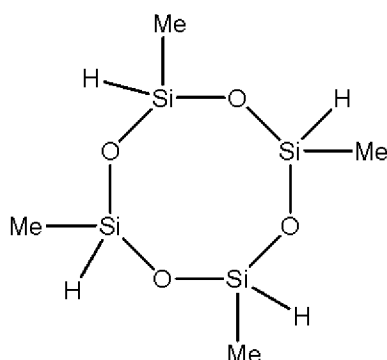
封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位とからなる共重合体や、上記各例示化合物においてメチル基の一部又は全部がフェニル基で置換されたもの等が挙げられる。

[0037] (c) 成分の具体例としては、下記式で表される直鎖状のオルガノハイドロジェンポリシロキサンや環状のオルガノハイドロジェンポリシロキサンが挙げられる。



(式中、 $e$ 、 $f$ は2～100、好ましくは2～50の整数である。)

[化1]



[0038] [(d) 成分]

(d) 成分は白金族金属系触媒であり、この(d)成分は、上述の(a)成分及び(b)成分と(c)成分との反応(ヒドロシリル化反応)を促進する反応触媒として働く成分である。

[0039] この白金族金属系触媒としては、ヒドロシリル化反応触媒として公知であるいずれのものも使用できる。例えば、白金黒、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体； $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}$

$\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ （式中、 $k$ は0～6の整数であり、好ましくは0又は6である）等の塩化白金、塩化白金酸、及び塩化白金酸塩；アルコール変性塩化白金酸（米国特許第3, 220, 972号明細書参照）；塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス（米国特許第3, 159, 601号明細書、同第3, 159, 662号明細書、同第3, 775, 452号明細書参照）；白金黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの；ロジウム－オレフィンコンプレックス；クロロトリス（トリフェニルフォスフィン）ロジウム（ウィルキンソン触媒）；塩化白金、塩化白金酸、又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサン、特にビニル基含有環状シロキサンとのコンプレックス等が挙げられる。これらの中で、好ましいものとして、相溶性の観点及び塩素不純物の観点から、塩化白金酸をシリコーン変性したものが挙げられ、具体的には例えば塩化白金酸をテトラメチルビニルジシロキサンで変性した白金触媒が挙げられる。

[0040] （d）成分の配合量は、いわゆる有効量であり、具体的には（a）～（c）成分の合計に対して、金属原子の質量換算で1～500ppm、好ましくは3～100ppm、より好ましくは5～40ppmとなる量である。

[0041] [（e）成分]

（e）成分は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ce}$ 結合、及び $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 結合を含有し、Ce含有量が50～5,000ppm、Ti含有量が50～5,000ppmであり、25℃における粘度が10～10,000mPa・sであるポリオルガノメタロシロキサンであり、この（e）成分は、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物の耐熱性を向上させるための添加剤である。なお、この（e）成分のポリオルガノメタロシロキサンを製造する方法については後述する。

[0042] （e）成分の配合量は、（a）～（d）成分の合計100質量部に対して0.01～5質量部であり、好ましくは0.1～3質量部、より好ましくは

0.5～3質量部である。(e)成分の配合量が5質量部を超えると、得られる付加硬化型シリコン樹脂組成物の変色したり、硬化物の硬度が低下する恐れがある。また、(e)成分の配合量が0.01質量部未満だと、十分な耐熱性が得られない。

[0043] [その他の成分]

本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物には、必須成分である上記(a)～(e)成分以外に、必要に応じて、以下に例示するその他の成分を配合してもよい。その他の成分としては、例えば、ヒュームドシリカ等のチクソ性制御剤；結晶性シリカ等の光散乱剤；ヒュームドシリカ、結晶性シリカ等の補強材；蛍光体；石油系溶剤、反応性官能基を有しない非反応性シリコンオイル等の粘度調整剤；カーボンファンクショナルシラン、エポキシ基、アルコキシ基、ケイ素原子に結合した水素原子（即ち、Si-H結合）及びケイ素原子に結合したビニル基等のアルケニル基の少なくとも一種を有する(a)～(e)成分以外のシリコン化合物等の接着性向上剤；銀、金等の金属粉等の導電性付与剤；着色のための顔料及び染料；エチニルシクロヘキサノール、テトラメチルテトラビニルテトラシクロシロキサン等の反応抑制剤等が挙げられる。これらのその他の成分は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

[0044] なお、本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物の硬化条件は、特に限定されないが、120～180℃、30～180分の条件とすることが好ましい。

[0045] また、本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物は、硬化物の厚さ2mmのシートの波長400nmにおける全光線透過率が80%以上であり、硬化物の250℃で500時間保管後の重量減少率が10%以内のものであることが好ましい。このような付加硬化型シリコン樹脂組成物であれば、特にLEDの用途に好適な透明性と耐熱性を備えた硬化物を与えるものとなる。

[0046] 以上のように、本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物であれば、透明性及び耐熱変色性に優れ、適度なゴム硬度を有し、かつ高温条件下における

硬度変化及び重量減少が少なく、クラック耐性が良好な硬化物を与える付加硬化型シリコン樹脂組成物となる。

[0047] <付加硬化型シリコン樹脂組成物の製造方法>

また、本発明では、上記の（a）～（e）成分を混合して上述の本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物を製造する方法であって、

前記（e）成分として、

（i）25℃における粘度が10～10,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン：100質量部、

（ii）下記一般式（e-1）で表されるセリウムカルボン酸塩を含む希土類カルボン酸塩：セリウムの質量が前記（i）成分100質量部に対して0.05～5質量部となる量、及び



（式中、 $R^5$ は同種又は異種の一価炭化水素基であり、 $x$ は3又は4である。）

（iii）下記一般式（e-2）で表されるチタン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物：チタンの質量が前記（i）成分100質量部に対して0.05～5質量部となる量、



（式中、 $R^6$ は同種又は異種の一価炭化水素基である。）

からなる混合物を150℃以上の温度で熱処理して得られるポリオルガノメタロシロキサンを用いる付加硬化型シリコン樹脂組成物の製造方法を提供する。なお、熱処理温度は、樹脂が変性しない温度であればよく、上限は特に限定されない。

[0048] このような製造方法であれば、所定のCe含有量及びTi含有量を有するポリオルガノメタロシロキサン（即ち、上記（e）成分）を容易に合成することができるため、本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物を容易に製造することができる。

[0049] <光学半導体装置>



また、本発明では、上記の本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物で発光ダイオードが封止された光学半導体装置を提供する。このような光学半導体装置であれば、上記のように透明性に優れ、かつ高温条件下におけるの硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物で発光ダイオードが封止されるため、高温条件下における信頼性に優れた光学半導体装置となる。

[0050] このように、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、LED素子の保護・封止用材料、波長の変更・調整用材料、あるいはレンズの構成材料や、その他の光学デバイス用又は光学部品用の材料として特に有用である。

## 実施例

[0051] 以下、合成例、実施例、及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0052] [合成例1]

(e) 成分の合成

25℃における粘度が100 mPa・sの両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン100質量部に、セリウムを主成分とする2-エチルヘキサン酸塩のターペン溶液（希土類元素含有量6質量%）10質量部（セリウムの質量：0.55質量部）とテトラn-ブチルチタネート2.1質量部（チタンの質量：1.65質量部）を予め混合したものを充分攪拌しながら添加したところ、黄白色の分散液が得られた。これに窒素ガスを少量流通させながら、加熱してターペンを流出させ、次いで300℃で1時間加熱したところ、濃赤褐色で透明なポリオルガノメタロシロキサン（e1）の均一組成物が得られた。このようにして合成したポリオルガノメタロシロキサン（e1）のCe含有量は3,400 ppm、Ti含有量は3,700 ppmであり、25℃における粘度は104 mPa・sであった。

[0053] [実施例1]

両末端がビニル基で封鎖された、25℃における粘度が5,000 mPa・sである直鎖状のジメチルポリシロキサン（a1）と、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単

位、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、及び $\text{SiO}_{4/2}$ 単位で構成され、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位に対して $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位及び $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位のモル比が0.8で、固形分に対するビニル基量が0.085モル/100gである固体状のシリコーンレジン（b1）のトルエン溶液とを、有効成分換算にて質量比でジメチルポリシロキサン（a1）：シリコーンレジン（b1）=75：25の割合で混合した。この混合物から120℃、10mmHg（約1.3kPa）以下の減圧下でトルエンを除去し、室温で透明な液体を得た。

[0054] 次に、この液体100質量部に、平均組成式（2）： $\text{R}^4_a\text{H}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2}$ において、 $\text{R}^4$ がメチル基、 $a=1.4$ 、 $b=0.8$ であり、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された、25℃における粘度が4.5mPa・sのメチルヒドロジェンポリシロキサン（c1）2.57質量部と、その他の成分として、エポキシ基含有化合物である3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン0.5質量部、及びエチニルシクロヘキサノール0.05質量部を混合し、透明液体を得た。なお、ジメチルポリシロキサン（a1）及びシリコーンレジン（b1）のアルケニル基の数の合計に対するメチルヒドロジェンポリシロキサン（c1）のSiH結合の数は1.50倍であった。

[0055] 更に、合成例1で得られたポリオルガノメタロシロキサン（e1）を1質量部、及び塩化白金酸から誘導したテトラメチルビニルジシロキサンを配位子として有する白金触媒（d1）をジメチルポリシロキサン（a1）、シリコーンレジン（b1）、及びメチルヒドロジェンポリシロキサン（c1）の合計に対して白金原子換算で5ppmとなる量添加し、これを均一に混合して粘度が5,000mPa・sの透明な付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

[0056] [実施例2]

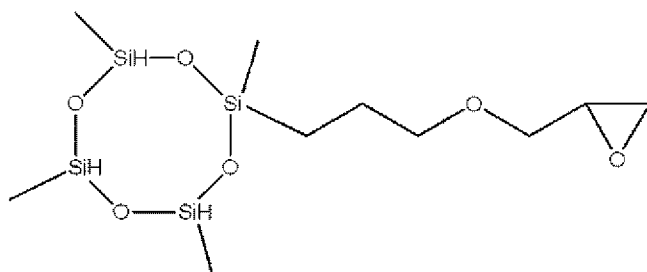
合成例1で得られたポリオルガノメタロシロキサン（e1）の添加量を2質量部に変更する以外は実施例1と同様な操作を行い、粘度が4,800mPa・sの透明な付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

## [0057] [実施例3]

両末端が3つのビニル基で封鎖された25℃における粘度が100,000 mPa・sである直鎖状のジメチルポリシロキサン(a2)と、実施例1で使用したのと同じシリコーンレジン(b1)のトルエン溶液とを、有効成分換算にて質量比でジメチルポリシロキサン(a2)：シリコーンレジン(b1)＝40：60の割合で混合した。この混合物から120℃、10 mmHg(約1.3 kPa)以下の減圧下でトルエンを除去し、室温で透明な液体を得た。

[0058] 次に、この液体100質量部に、平均組成式(2)： $R^4_a H_b Si O_{(4-a-b)/2}$ において、 $R^4$ がメチル基、 $a=1.4$ 、 $b=0.8$ であり、両末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された、25℃における粘度が20 mPa・sのメチルヒドロジェンポリシロキサン(c2)9.2質量部と、その他の成分として、下記式で表されるエポキシ基含有化合物0.5質量部、及びエチニルシクロヘキサノール0.05質量部を混合し、透明液体を得た。なお、ジメチルポリシロキサン(a2)及びシリコーンレジン(b1)のアルケニル基の数の合計に対するメチルヒドロジェンポリシロキサン(c2)のSiH結合の数は1.50倍であった。

## [化2]



[0059] 更に、合成例1で得られたポリオルガノメタロシロキサン(e1)を1質量部、及び実施例1で使用したのと同じ白金触媒(d1)をジメチルポリシロキサン(a2)、シリコーンレジン(b1)、及びメチルヒドロジェンポリシロキサン(c2)の合計に対して白金原子換算で5 ppmとなる量添加し、これを均一に混合して粘度が5,000 mPa・sの透明な付加硬

化型シリコーン樹脂組成物を得た。

[0060] [実施例 4]

両末端がビニル基で封鎖された 25℃における粘度が 60 mPa・s である直鎖状のジメチルポリシロキサン (a 3) と、実施例 1 で使用したのと同じシリコーンレジン (b 1) のトルエン溶液とを、有効成分換算にて質量比でジメチルポリシロキサン (a 3) : シリコーンレジン (b 1) = 25 : 75 の割合で混合した。この混合物から 120℃、10 mmHg (約 1.3 kPa) 以下の減圧下でトルエンを除去し、室温で透明な液体を得た。

[0061] 次に、この液体 100 質量部に、実施例 1 で使用したのと同じメチルハイドロジェンポリシロキサン (c 1) 10 質量部と、その他の成分として、実施例 3 で使用したのと同じエポキシ基含有化合物 5.0 質量部、及びエチニルシクロヘキサノール 0.05 質量部を混合し、透明液体を得た。なお、ジメチルポリシロキサン (a 3) 及びシリコーンレジン (b 1) のアルケニル基の数の合計に対するメチルハイドロジェンポリシロキサン (c 1) の Si-H 結合の数は 1.50 倍であった。

[0062] 更に、合成例 1 で得られたポリオルガノメタロシロキサン (e 1) を 1 質量部、及び実施例 1 で使用したのと同じ白金触媒 (d 1) をジメチルポリシロキサン (a 3)、シリコーンレジン (b 1)、及びメチルハイドロジェンポリシロキサン (c 1) の合計に対して白金原子換算で 5 ppm となる量添加し、これを均一に混合して粘度が 5,000 mPa・s の透明な付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

[0063] [比較例 1]

合成例 1 で得られたポリオルガノメタロシロキサン (e 1) を添加しない以外は実施例 1 と同様な操作を行い、粘度が 5,100 mPa・s の透明な付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

[0064] [比較例 2]

合成例 1 で得られたポリオルガノメタロシロキサン (e 1) を添加しない以外は実施例 3 と同様な操作を行い、粘度が 5,100 mPa・s の透明な

付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

[0065] [比較例 3]

合成例 1 で得られたポリオルガノメタロシロキサン (e 1) を添加しない以外は実施例 4 と同様な操作を行い、粘度が 5, 100 mPa・s の透明な付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得た。

[0066] 上記のようにして調製した付加硬化型シリコーン樹脂組成物について、以下のような試験を行った。試験の結果を表 1 に示す。

(硬化物の光透過率の測定)

各実施例及び各比較例において得られた付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いて、150℃で1時間加熱することにより硬化して厚さ2mmのシート状の硬化物を作製した。得られた硬化物の波長400nmにおける全光線透過率(光路長2mm)を測定した。なお、この時点での光透過率を「初期」とする。

(耐熱性試験後の光透過率の測定)

上記の光透過率の測定に用いた硬化物を250℃、500時間の環境下に保管後、再度波長400nmにおける全光線透過率を測定した。

(硬化物の硬度の測定)

各実施例及び各比較例において得られた付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いて、150℃で3時間加熱することにより得られた硬化物のType A硬度又はShore D硬度を測定した。なお、実施例1、2、及び比較例1ではType A硬度を測定し、実施例3、4、及び比較例2、3ではShore D硬度を測定した。この時点での硬度を「初期」とする。

(耐熱性試験後の硬度の測定)

上記の硬度の測定に用いた硬化物を250℃、500時間の環境下に保管後、再度硬化物のType A硬度又はShore D硬度を測定した。硬度の変化率は下記の式に従って求めた。

$$(\text{変化率}) = ((\text{耐熱性試験後の硬度}) \div (\text{初期の硬度}) \times 100) - 100 (\%)$$

(耐熱性試験による重量減少率の測定)

上記の光透過率の測定に用いた硬化物の初期重量を100とし、250℃、500時間の環境下に保管後の重量を測定し、重量%で比較し、重量減少率を算出した。

[0067] [表1]

|                                   |        | 実施例        |            |            |            | 比較例         |             |             |
|-----------------------------------|--------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|
|                                   |        | 1          | 2          | 3          | 4          | 1           | 2           | 3           |
| 硬化物の<br>光透過率(%)                   | 初期     | 88         | 85         | 86         | 90         | 92          | 86          | 90          |
|                                   | 耐熱性試験後 | 84         | 82         | 90         | 90         | 83          | 割れ<br>測定不可  | 割れ<br>測定不可  |
| 硬化物の硬度<br>(TypeA硬度又は<br>ShoreD硬度) | 初期     | A48        | A48        | D26        | D50        | A50         | D30         | D51         |
|                                   | 耐熱性試験後 | A43        | A44        | D36        | D65        | A85         | 割れ          | 割れ          |
|                                   | (変化率)  | (-10%)     | (-8%)      | (+38%)     | (+30%)     | (+70%)      | 測定不可        | 測定不可        |
| 耐熱性試験後の重量(%)<br>(重量減少率)           |        | 95<br>(5%) | 95<br>(5%) | 95<br>(5%) | 95<br>(5%) | 87<br>(13%) | 85<br>(15%) | 85<br>(15%) |

[0068] 表1に示されるように、付加硬化型シリコーン樹脂組成物に(e)成分を配合した実施例1～4では、透明性に優れ、また耐熱性試験後にも光透過率及び硬度の変化が小さく、重量減少の少ない硬化物が得られた。一方、付加硬化型シリコーン樹脂組成物に(e)成分を配合しなかった比較例1～3のうち、比較例1では耐熱性試験後の硬度変化及び重量減少が大きいため信頼性に劣っており、比較例2及び比較例3では耐熱性試験後に硬化物が割れており、光透過率及び硬度が測定不可能であった。

[0069] 以上のことから、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物であれば、透明性に優れ、かつ高温条件下における硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える付加硬化型シリコーン樹脂組成物となることが明らかとなった。

[0070] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

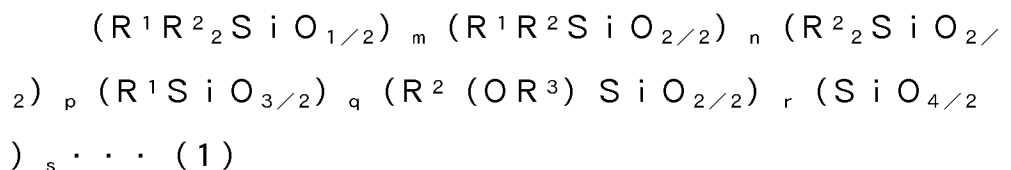
## 請求の範囲

## [請求項1]

付加硬化型シリコン樹脂組成物であって、

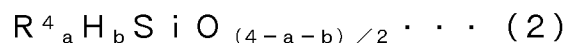
(a) 一分子中にケイ素原子に結合するアルケニル基を2個以上有し、25℃における粘度が50～100,000 mPa・sであるオルガノポリシロキサン、

(b) 下記平均組成式(1)で表され、25℃における粘度が1,000 Pa・s以上の液体又は固体であるオルガノポリシロキサン：前記(a)成分と(b)成分の合計100質量部に対して(b)成分が0質量部より多く80質量部未満となる量、



(式中、 $R^1$ はアルケニル基を含んでもよい一価炭化水素基であり； $R^2$ はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全 $R^2$ のうち80%以上はメチル基であり； $R^3$ は水素原子又はアルキル基であり； $m$ 、 $n$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $r$ 、及び $s$ は $m \geq 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $p \geq 0$ 、 $q \geq 0$ 、 $r \geq 0$ 、 $s \geq 0$ 、かつ $m+n > 0$ 、 $q+r+s > 0$ 、 $m+n+p+q+r+s = 1$ を満たす数である。)

(c) 下記平均組成式(2)で表され、一分子中にSiH結合を2個以上有し、かつ25℃における粘度が1,000 mPa・s以下であるオルガノハイドロジェンポリシロキサン：前記(a)成分及び前記(b)成分のアルケニル基の数の合計に対して、(c)成分のSiH結合の数が0.5～5.0倍となる量、



(式中、 $R^4$ はアルケニル基を含まない一価炭化水素基であって、全 $R^4$ のうち50%以上はメチル基であり； $a$ 及び $b$ は、 $0.7 \leq a \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq b \leq 1.0$ 、かつ $0.8 \leq a+b \leq 3.0$ を満たす数である。)

(d) 白金族金属系触媒：前記(a)～(c)成分の合計に対して、金属原子の質量換算で1～500ppmとなる量、及び

(e) Si-O-Ce結合、及びSi-O-Ti結合を含有し、Ce含有量が50～5,000ppm、Ti含有量が50～5,000ppmであり、25℃における粘度が10～10,000mPa・sであるポリオルガノメタロシロキサン：前記(a)～(d)成分の合計100質量部に対して0.01～5質量部、を含有し、加熱により硬化するものであることを特徴とする付加硬化型シリコン樹脂組成物。

[請求項2] 前記付加硬化型シリコン樹脂組成物が、該組成物の硬化物の厚さ2mmのシートの波長400nmにおける全光線透過率が80%以上であり、前記硬化物の250℃で500時間保管後の重量減少率が10%以内のものであることを特徴とする請求項1に記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

[請求項3] 前記(a)～(e)成分を混合して請求項1又は請求項2に記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物を製造する方法であって、

前記(e)成分として、

(i) 25℃における粘度が10～10,000mPa・sであるオルガノポリシロキサン：100質量部、

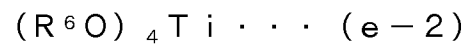
(ii) 下記一般式(e-1)で表されるセリウムカルボン酸塩を含む希土類カルボン酸塩：セリウムの質量が前記(i)成分100質量部に対して0.05～5質量部となる量、及び



(式中、 $R^5$ は同種又は異種の一価炭化水素基であり、 $x$ は3又は4である。)

(iii) 下記一般式(e-2)で表されるチタン化合物及び／又はその部分加水分解縮合物：チタンの質量が前記(i)成分100質量部に対して0.05～5質量部となる量、





(式中、 $R^6$ は同種又は異種の一価炭化水素基である。)

からなる混合物を150℃以上の温度で熱処理して得られるポリオルガノメタロシロキサンを用いることを特徴とする付加硬化型シリコーン樹脂組成物の製造方法。

[請求項4]      請求項1又は請求項2に記載の付加硬化型シリコーン樹脂組成物で発光ダイオードが封止されたものであることを特徴とする光学半導体装置。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004743

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16, C09J183/00-183/16, C09K3/10, H01L23/00-23/66, H01L33/00-33/64

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2017 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2017 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2017 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2004-186168 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>02 July 2004 (02.07.2004),<br>claims; paragraphs [0012], [0023], [0025];<br>examples<br>& US 2004/0116640 A1 & EP 1424363 A1<br>claims; paragraphs [0012], [0023], [0025];<br>examples | 1-4                   |
| Y         | JP 2008-291148 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>04 December 2008 (04.12.2008),<br>claims; paragraphs [0002] to [0007], [0033];<br>examples<br>(Family: none)                                                                           | 1-4                   |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
18 January 2017 (18.01.17)

Date of mailing of the international search report  
31 January 2017 (31.01.17)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/004743

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 1-272682 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>31 October 1989 (31.10.1989),<br>claims; page 5, upper left column, line 18 to<br>upper right column, line 7; examples<br>(Family: none)                                                  | 1-4                   |
| Y         | JP 63-268765 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>07 November 1988 (07.11.1988),<br>claims; page 2, upper left column, line 8 to<br>page 3, upper left column, line 9; column of<br>"Effects of the Invention"; examples<br>(Family: none) | 1-4                   |
| A         | WO 2015/033979 A1 (Dow Corning Toray Co.,<br>Ltd.),<br>12 March 2015 (12.03.2015),<br>& US 2016/0194496 A1 & EP 3045499 A1                                                                                                                 | 1-4                   |
| A         | WO 2013/192404 A1 (DOW CORNING CORP.),<br>27 December 2013 (27.12.2013),<br>example 54<br>& WO 2014/152392 A1 & WO 2014/152824 A1<br>& WO 2013/192419 A1                                                                                   | 1-4                   |
| A         | WO 2013/192419 A1 (DOW CORNING CORP.),<br>27 December 2013 (27.12.2013),<br>example 7<br>& WO 2014/152392 A1 & WO 2014/152824 A1<br>& WO 2013/192404 A1                                                                                    | 1-4                   |
| A         | WO 2013/084699 A1 (Momentive Performance<br>Materials Japan L.L.C.),<br>13 June 2013 (13.06.2013),<br>& US 2014/0275384 A1 & EP 2752459 A1                                                                                                 | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/00-83/16, C09D183/00-183/16, C09J183/00-183/16, C09K3/10, H01L23/00-23/66, H01L33/00-33/64

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2017年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2017年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2017年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                              | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2004-186168 A (信越化学工業株式会社) 2004.07.02, 特許請求の範囲, [0012], [0023], [0025], 実施例欄 & US 2004/0116640 A1 & EP 1424363 A1, claims, [0012], [0023], [0025], examples | 1-4            |
| Y               | JP 2008-291148 A (信越化学工業株式会社) 2008.12.04, 特許請求の範囲, [0002]~[0007], [0033], 実施例欄 (ファミリーなし)                                                                       | 1-4            |
| Y               | JP 1-272682 A (信越化学工業株式会社) 1989.10.31, 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第18行~右上欄第7行, 実施例欄 (ファミリーなし)                                                                              | 1-4            |

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18.01.2017

国際調査報告の発送日

31.01.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 孝泰

4 J

9 4 5 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                     | 関連する<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 63-268765 A (信越化学工業株式会社) 1988. 11. 07, 特許請求の<br>範囲, 第2頁左上欄第8行～第3頁左上欄第9行, 発明の効果欄, 実施例<br>欄 (ファミリーなし)                                | 1-4            |
| A                     | WO 2015/033979 A1 (東レ・ダウコーニング株式会社) 2015. 03. 12<br>& US 2016/0194496 A1 & EP 3045499 A1                                               | 1-4            |
| A                     | WO 2013/192404 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2013. 12. 27, [Example<br>54] & WO 2014/152392 A1 & WO 2014/152824 A1 & WO 2013/192419 A1 | 1-4            |
| A                     | WO 2013/192419 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2013. 12. 27, [Example<br>7] & WO 2014/152392 A1 & WO 2014/152824 A1 & WO 2013/192404 A1  | 1-4            |
| A                     | WO 2013/084699 A1 (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・<br>ジャパン合同会社) 2013. 06. 13<br>& US 2014/0275384 A1 & EP 2752459 A1                           | 1-4            |