

(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  
2016年1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号  
**WO 2016/013421 A1**

- (51) 国際特許分類:  
C08L 83/05 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
C08L 83/07 (2006.01) H01L 23/29 (2006.01)  
C09J 183/05 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)  
C09J 183/07 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/069877
- (22) 国際出願日: 2015年7月10日(10.07.2015)
- (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 2014-150494 2014年7月24日(24.07.2014) JP  
特願 2015-050137 2015年3月13日(13.03.2015) JP  
特願 2015-131140 2015年6月30日(30.06.2015) JP
- (71) 出願人: セントラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 河合 亘(KAWAI, Wataru); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 秋山勝宏(AKIYAMA, Katsuhiko); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 松野 佑(MAT-SUNO, Yu); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目1

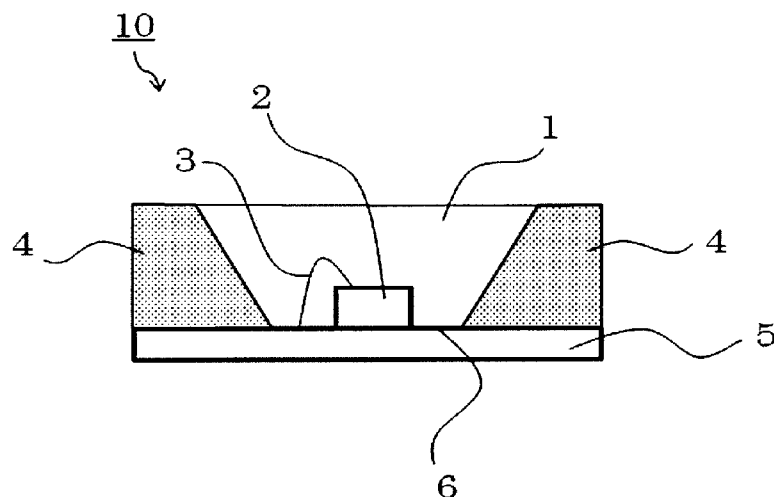
7番地5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 中辻 惇也(NAKATSUJI, Junya); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP). 情野 真(SEINO, Makoto); 〒3501159 埼玉県川越市中台二丁目17番地5 セントラル硝子株式会社 化学研究所内 Saitama (JP).

- (74) 代理人: 小林 博通, 外(KOBAYASHI, Hiromichi et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町1番29号 掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, 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

[続葉有]

(54) Title: CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITION, CURED OBJECT OBTAINED THEREFROM, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE FORMED USING SAME

(54) 発明の名称: 硬化性シリコーン樹脂組成物およびその硬化物、並びにこれらを用いた光半導体装置



(57) Abstract: This curable silicone resin composition is characterized by comprising component (A), which is a silicone resin containing hydrogen atoms each bonded to a silicon atom (SiH groups), component (B), which is a silicone resin containing vinyl groups each bonded to a silicon atom (Si-CH=CH<sub>2</sub> groups), and component (C), which is a platinum catalyst. The composition is further characterized in that the total content of silanol groups (Si-OH groups) in components (A) and (B) is 0.5-5.0 mmol/g and the content of platinum atoms in component (C) is 0.003-3.0 mass ppm of the sum of components (A), (B), and (C). A cured object obtained by heating the composition is suitable for use as the encapsulating material of an optical semiconductor device.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/013421 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物は、(A)成分：ケイ素原子に結合する水素原子 (SiH基) を含有するシリコーン樹脂、(B)成分：ケイ素原子に結合するビニル基 (Si-CH=CH<sub>2</sub>基) を含有するシリコーン樹脂、および (C)成分：白金触媒、を少なくとも含み、(A)成分と (B)成分中のシラノール基 (Si-OH基) の総含有量が 0.5~5.0 mmol/g であり、(C)成分中の白金原子の含有量が、(A)成分と (B)成分と (C)成分の合計質量に対して質量単位で 0.003~3.0 ppmであることを特徴とする。該組成物を加熱して得られた硬化物は、光半導体装置の封止材として好適に用いられる。

## 明 細 書

発明の名称：

硬化性シリコーン樹脂組成物およびその硬化物、並びにこれらを用いた光半導体装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、発光ダイオードなどの光半導体素子の封止材の原料、接着剤の原料として好適に用いることができる硬化性シリコーン樹脂組成物およびその硬化物、並びにこれらを用いた光半導体装置に関する。

### 背景技術

[0002] 発光ダイオード（略称：ＬＥＤ）などの光半導体素子を利用した発光装置の封止材には、エポキシ樹脂組成物やシリコーン樹脂組成物などの硬化物が用いられる。これらの封止材には、長期間高温で曝されても透明性を維持することができる、すなわち、「耐熱透明性」に優れることが要求される。

[0003] 一般的にエポキシ樹脂組成物は、硬化物の硬度が高いため、ハンドリング性に優れており、例えば低出力の白色ＬＥＤ用封止用途では、必要な耐久性が得られることから、低出力用途において多く用いられている。

[0004] しかし、近年ＬＥＤがますます高輝度化、高出力化するのに伴い、従来の透明エポキシ樹脂組成物の硬化物では、パワー半導体、高輝度発光素子（例えば、自動車のヘッドライトや液晶テレビのバックライト用高輝度ＬＥＤ）または青色レーザー等の短波長半導体レーザーの封止材に用いるには耐熱性が不十分であり、高温劣化による電流のリーク、または黄変等が生じることが知られている。

[0005] 最近では、これらの問題を解決するためにエポキシ樹脂に替わって、耐熱性に優れるシリコーン樹脂をベースにした樹脂組成物の硬化物がＬＥＤの封止材に使用されるようになってきた。例えば、特許文献１では、光デバイス又は半導体デバイスを保護封止する材料として、ＳｉＨ基とアルケニル基との付加反応（ヒドロシリル化反応）を利用する付加硬化型シリコーン樹脂組

成物の報告がなされている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2000-198930号公報

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 多くの付加硬化型シリコーン樹脂組成物においては、硬化触媒として白金系金属触媒、とりわけ白金触媒を含有している。しかしながら、白金触媒を含むシリコーン樹脂組成物は長期間高温に曝されると黄変することがある。その結果、白金触媒を含有するシリコーン樹脂組成物の硬化物では、長期間高温に曝されると透明性が損なわれるという問題がある。近年の高輝度化LEDの開発に伴って、このような問題を解決し、高温で長期間曝されても十分な透明性を有する、すなわち、耐熱透明性に優れた硬化物を与えるシリコーン樹脂組成物の開発が望まれている。

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、耐熱透明性に優れる硬化物を与える付加硬化型の硬化性シリコーン樹脂組成物およびその硬化物、並びにこれらを用いた光半導体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

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行った結果、

(A) 成分：下記式〔1〕で示され、ケイ素原子に結合する水素原子（Si-H基）を含有するシリコーン樹脂、

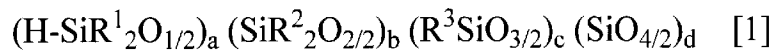
(B) 成分：下記式〔2〕で示され、ケイ素原子に結合するビニル基（Si-CH=CH<sub>2</sub>基）を含有するシリコーン樹脂、および

(C) 成分：白金触媒

を少なくとも含み、(A)成分と(B)成分中のシラノール基（Si-OH基）の総含有量が0.5～5.0mmol/gであり、(C)成分中の白金原子の含有量が、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計質量に対して

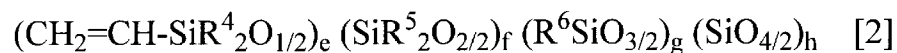
質量単位で0.003～3.0ppmである、硬化性シリコン樹脂組成物を使用することにより、上記課題を達成できることを見出し、耐熱透明性に優れる付加硬化型の硬化性シリコン樹脂組成物を完成させるに至った。

[化1]



(式中、 $R^1$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $R^1$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $R^2$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $R^3$ は炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、 $a$ 、 $b$ および $c$ はそれぞれ0超、1未満の数であり、 $d$ は0以上、1未満の数であり、 $a + b + c + d = 1$ を満たし、 $(SiR^2_2O_{2/2})$ 、 $(R^3SiO_{3/2})$ および $(SiO_{4/2})$ で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。)

[化2]



(式中、 $R^4$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $R^4$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $R^5$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $R^5$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $R^6$ は炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、 $e$ 、 $f$ および $g$ はそれぞれ0超、1未満の数であり、 $h$ は0以上、1未満の数であり、 $e + f + g + h = 1$ を満たし、 $(SiR^5_2O_{2/2})$ 、 $(R^6SiO_{3/2})$ および $(SiO_{4/2})$ で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。)

[0010] すなわち、本発明は、以下の発明1～発明15を含む。

[0011] [発明1]

(A) 成分：下記式[1]で示され、ケイ素原子に結合する水素原子(S

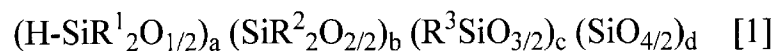
i H基)を含有するシリコン樹脂、

(B)成分：下記式[2]で示され、ケイ素原子に結合するビニル基( $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基)を含有するシリコン樹脂、および

(C)成分：白金触媒

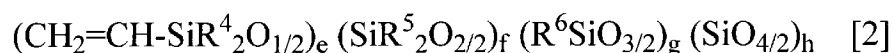
を少なくとも含み、(A)成分と(B)成分中のシラノール基( $\text{Si}-\text{OH}$ 基)の総含有量が $0.5 \sim 5.0 \text{ mmol/g}$ であり、(C)成分中の白金原子の含有量が、(A)成分と(B)成分と(C)成分の合計質量に対して質量単位で $0.003 \sim 3.0 \text{ ppm}$ である、硬化性シリコン樹脂組成物。

[化3]



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $\text{R}^1$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $\text{R}^2$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $\text{R}^2$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $\text{R}^3$ は炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、 $a$ 、 $b$ および $c$ はそれぞれ0超、1未満の数であり、 $d$ は0以上、1未満の数であり、 $a + b + c + d = 1$ を満たし、 $(\text{SiR}^2_2\text{O}_{2/2})$ 、 $(\text{R}^3\text{SiO}_{3/2})$ および $(\text{SiO}_{4/2})$ で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。)

[化4]



(式中、 $\text{R}^4$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $\text{R}^4$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $\text{R}^5$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $\text{R}^5$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $\text{R}^6$ は炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、 $e$ 、 $f$ および $g$ は、それぞれ0超、1未満の数であり、 $h$ は0以上、1未満の数であり、 $e$

+ f + g + h = 1 を満たし、( $\text{SiR}^5_2\text{O}_{2/2}$ )、( $\text{R}^6\text{SiO}_{3/2}$ ) および ( $\text{SiO}_{4/2}$ ) で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。)

[0012] [発明 2]

(A) 成分中のケイ素原子に結合する水素原子のモル数 : (B) 成分中のケイ素原子に結合するビニル基のモル数が 0.8 : 0.2 ~ 0.5 : 0.5 である、発明 1 の硬化性シリコン樹脂組成物。

[0013] [発明 3]

(A) 成分において、a、b、c および d が、 $a : b : c : d = 0.10 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80 : 0 \sim 0.70$  であり、(B) 成分において、e、f、g および h が、 $e : f : g : h = 0.10 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80 : 0 \sim 0.70$  である、発明 1 または 2 の硬化性シリコン樹脂組成物。

[0014] [発明 4]

(A) 成分において、a、b、c および d が、 $a : b : c : d = 0.20 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.60 : 0.10 \sim 0.30$  であり、(B) 成分において、e、f、g および h が、 $e : f : g : h = 0.20 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.60 : 0.10 \sim 0.30$  である、発明 1 乃至 3 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物。

[0015] [発明 5]

(A) 成分において、d = 0 であり、a、b および c が、 $a : b : c = 0.05 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80$  であり、(B) 成分において、h = 0 であり、e、f および g が、 $e : f : g = 0.05 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80$  である、発明 1 または 2 の硬化性シリコン樹脂組成物。

[0016] [発明 6]

硬化遅延剤をさらに含む、発明 1 乃至 5 のいずれか一つの硬化性シリコー

ン樹脂組成物。

[0017] [発明 7]

酸化防止剤または光安定剤をさらに含む、発明 1 乃至 6 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物。

[0018] [発明 8]

接着付与剤、蛍光体および無機粒子からなる群から選ばれる一種以上をさらに含む、発明 1 乃至 7 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物。

[0019] [発明 9]

離型剤、樹脂改質剤、着色剤、希釈剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、タレ防止剤からなる群から選ばれる一種以上をさらに含む、発明 1 乃至 8 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物。

[0020] [発明 10]

発明 1 乃至 9 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[0021] [発明 11]

発明 1 乃至 9 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物からなる封止材。

[0022] [発明 12]

発明 1 乃至 9 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物を 45℃以上、300℃以下で加熱して硬化させる、硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物の製造方法。

[0023] [発明 13]

発明 1 乃至 9 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物で、光半導体素子が少なくとも封止された光半導体装置。

[0024] [発明 14]

発明 1 乃至 9 のいずれか一つの硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物からなる半導体用接着剤。

[0025] [発明 15]

発明 1 4 の半導体用接着剤を用いた光半導体装置。

[0026] 本明細書において、炭素数 1 ～ 3 のアルキル基の具体例として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基が挙げられる。炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基は、置換または非置換の芳香族炭化水素基であってもよく、水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されていてもよい。具体例として、フェニル基、ナフチル基、トリル基、キシリル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチルフェニル)基などが挙げられる。

[0027] 本発明によれば、耐熱透明性に優れる硬化物を与える硬化性シリコーン樹脂組成物およびその硬化物、並びにこれらを用いた光半導体装置を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明の光半導体装置の一例を示す概略断面図である。

[図2]実施例および比較例で調製した組成物（組成物 1-1 ～ 組成物 1-5、比較用組成物 1-1）のせん断粘度と温度の関係を示す図である。

[図3]実施例および比較例で調製した組成物（組成物 4-1 ～ 組成物 4-3、比較用組成物 4-1）のせん断粘度と温度の関係を示す図である。

[図4]実施例で調製した組成物（組成物 1-1、組成物 1-6 ～ 組成物 1-9）のせん断粘度と時間の関係を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明についてさらに詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

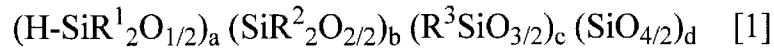
[0030] [硬化性シリコーン樹脂組成物]

本発明の硬化性シリコーン樹脂組成物（以下、単に「本発明の組成物」と称することがある。）は、所定量の（A）～（C）成分を少なくとも含み、該組成物を加熱して得られた硬化物は、光半導体装置の封止材として好適に使用される。以下、本発明の組成物に含まれる各成分について説明する。

[0031] <（A）成分>

(A) 成分は、下記式〔1〕で示され、ケイ素原子に結合する水素原子（SiH基）を含有するシリコン樹脂である。(A) 成分は1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[化5]



上記式〔1〕は平均組成式を表す。式〔1〕中、 $R^1$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $R^1$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。 $R^2$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $R^2$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。 $R^3$ は炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。 $a$ 、 $b$ および $c$ はそれぞれ0超、1未満の範囲内の数であり、 $d$ は0以上、1未満の範囲内の数であり、 $a + b + c + d = 1$ を満たす。 $(SiR^2_2O_{2/2})$ 、 $(R^3SiO_{3/2})$ および $(SiO_{4/2})$ で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。

[0032]  $R^1$ における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0033]  $R^2$ における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0034]  $R^3$ における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0035]  $R^3$ における炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3,5-ジ(トリフルオロメチルフェニル)基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

[0036]  $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ の組み合わせは、特に限定されない。中でも、 $R^1$ がメチル基またはエチル基、 $R^2$ がメチル基またはエチル基、 $R^3$ がメチル基、エチル基、フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメ

チルフェニル基または3, 5-ジ(トリフルオロメチルフェニル)基の何れかであることが好ましく、 $R^1$ がメチル基、 $R^2$ がメチル基、 $R^3$ がフェニル基であることが特に好ましい。

[0037] aの値は、0超、1未満の範囲内であり、 $a + b + c + d = 1$ を満たせば、特に限定されない。aの値は0.05～0.40であることが好ましく、0.20～0.40であることが特に好ましい。aの値が0.05以上であれば、本発明の組成物は良好な成形性を有し、0.40以下であれば、本発明の硬化物は良好な機械的強度を有する。

[0038] bの値は、0超、1未満の範囲内であり、 $a + b + c + d = 1$ を満たせば、特に限定されない。bの値は0.10～0.80が好ましく、0.10～0.40が特に好ましい。bの値が0.10以上であれば、本発明の組成物は良好な成形性を有し、0.80以下であれば、本発明の硬化物は良好な機械的強度を有する。

[0039] cの値は、0超、1未満の範囲内であり、 $a + b + c + d = 1$ を満たせば、特に限定されない。cの値は0.10～0.80が好ましく、0.30～0.60が特に好ましい。cの値が0.10以上であれば、本発明の硬化物は良好な機械的強度を有し、0.80以下であれば、本発明の組成物は良好な成形性を有する。

[0040] dの値は、0以上、1未満の範囲内であり、 $a + b + c + d = 1$ を満たせば、特に限定されない。dの値は0～0.70であることが好ましい。中でも、本発明の硬化物が良好な接着強度を示し、かつ良好な硬度を示すことから、dの値は0.10～0.30であることが特に好ましい。なお、dの値が0である場合、上記式[1]中の( $SiO_{4/2}$ )の構造単位は存在しない。

[0041] a、b、cおよびdの値は、 $a : b : c : d = 0.05 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80 : 0 \sim 0.70$ であることが好ましく、 $a : b : c : d = 0.20 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.60 : 0.10 \sim 0.30$ であることが特に好ましい。

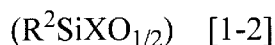
[0042] dの値が0であるとき、a、bおよびcの値は、 $a : b : c = 0.05 \sim$

0.40 : 0.10 ~ 0.80 : 0.10 ~ 0.80であることが好ましい。  
。

[0043] a、b、cおよびdの値は、核磁気共鳴装置を用いて(A)成分の $^{29}\text{Si}$ -NMRスペクトルと $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを測定し、これらを相補的に組み合わせて用いて算出することができる。

[0044] 上記式[1]において、 $(\text{SiR}_2\text{O}_{2/2})$ で表される構造単位は、下記式[1-2]で表される構造、すなわち、 $(\text{SiR}_2\text{O}_{2/2})$ で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがシラノール基を形成している構造を含んでいてもよい。

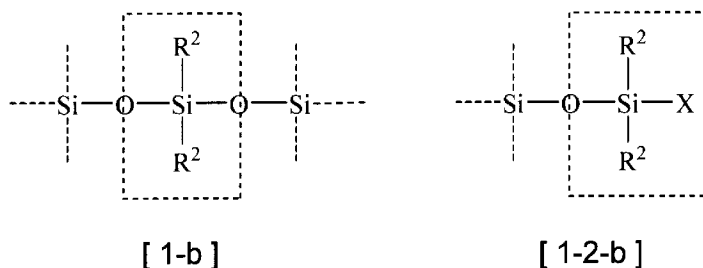
[化6]



上記式[1-2]中、 $\text{R}^2$ は上記式[1]中の $\text{R}^2$ と同義であり、Xはヒドロキシ基を表す。

[0045]  $(\text{SiR}_2\text{O}_{2/2})$ で表される構造単位は、下記式[1-b]で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、さらに下記式[1-2-b]で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、 $\text{R}^2$ で表される基を有し、かつヒドロキシ基が末端に残存してシラノール基を形成している構造単位も、 $(\text{SiR}_2\text{O}_{2/2})$ で表される構造単位に含まれる。また、下記式[1-b]、[1-2-b]で表される構造単位において、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合中の酸素原子は、隣接するケイ素原子とシロキサン結合を形成しており、隣接する構造単位と酸素原子を共有している。従って、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合中の1つの酸素原子を「 $\text{O}_{1/2}$ 」とする。

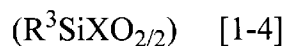
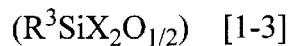
[化7]



上記式 [1-b] および [1-2-b] 中、 $R^2$ は上記式 [1] 中の $R^2$ と同義である。上記式 [1-2-b] 中、Xはヒドロキシ基を表す。

[0046] ( $R^3SiO_{3/2}$ )で表される構造単位は、下記式 [1-3] または [1-4] で表される構造、すなわち、( $R^3SiO_{3/2}$ )で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれシラノール基を形成している構造、または( $R^3SiO_{3/2}$ )で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがシラノール基を形成している構造を含んでいてもよい。

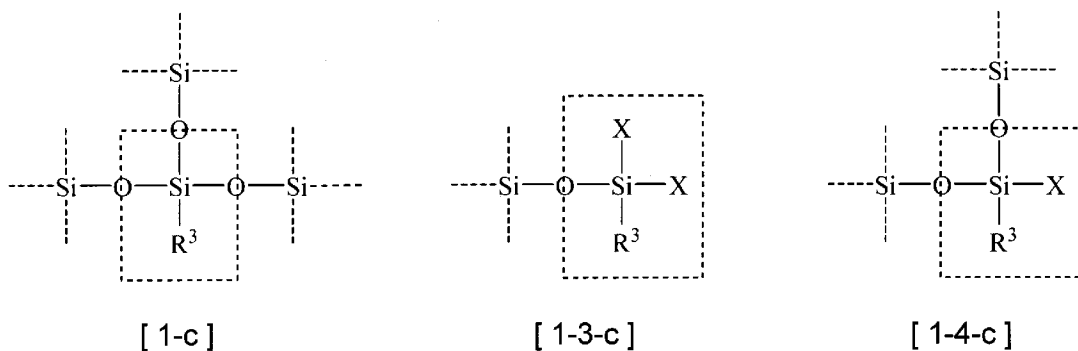
[化8]



上記式 [1-3] および式 [1-4] 中、 $R^3$ は上記式 [1] 中の $R^3$ と同義であり、Xはヒドロキシ基を表す。

[0047] ( $R^3SiO_{3/2}$ )で表される構造単位は、下記式 [1-c] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、さらに下記式 [1-3-c] または [1-4-c] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、 $R^3$ で表される基を有し、かつヒドロキシ基が末端に残存してシラノール基を形成している構造単位も、( $R^3SiO_{3/2}$ )で表される構造単位に含まれる。

[化9]

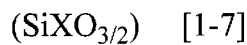
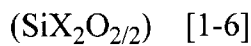
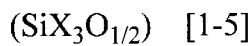


上記式 [1-c]、[1-3-c] および [1-4-c] 中の $R^3$ は、上記式

[1] 中の  $R^3$  と同義である。上記式 [1-3-c] および [1-4-c] 中、X はヒドロキシ基を表す。

[0048] 上記式 [1] において、 $(SiO_{4/2})$  で表される構造単位は、下記式 [1-5]、[1-6] または [1-7] で表される構造、すなわち、 $(SiO_{4/2})$  で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の3つもしくは2つがそれぞれシラノール基を形成している構造、または  $(SiO_{4/2})$  で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがシラノール基を形成している構造を含んでもよい。

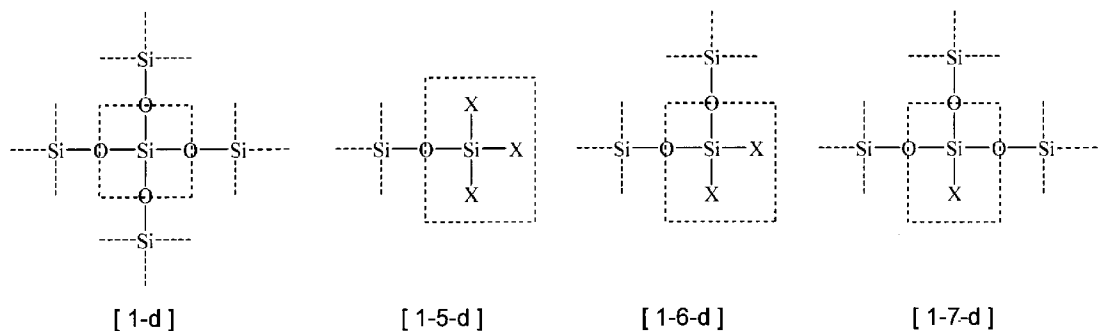
[化10]



上記式 [1-5]、[1-6] および [1-7] 中、X はヒドロキシ基を表す。

[0049]  $(SiO_{4/2})$  で表される構造単位は、下記式 [1-d] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、さらに下記式 [1-5-d]、[1-6-d] または [1-7-d] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでもよい。すなわち、ヒドロキシ基が末端に残存してシラノール基を形成している構造単位も、 $(SiO_{4/2})$  で表される構造単位に含まれる。

[化11]



上記式 [1-5-d]、[1-6-d] および [1-7-d] 中、X はヒド

ロキシ基を表す。

[0050] (A) 成分はケイ素原子に結合する水素原子 (S i H 基) を少なくとも含有し、その数は特に限定されない。一分子中に 2 個以上含有することが好ましい。良好な硬化体を得られることから、(A) 成分におけるケイ素原子に結合する水素原子 (S i H 基) の含有量は  $1.0 \text{ mmol/g} \sim 4.0 \text{ mmol/g}$  であることが特に好ましい。

[0051] (A) 成分の質量平均分子量は、特に限定されない。500～10,000 であることが好ましく、さらに好ましくは、800～7,000 である。質量平均分子量が 500 以上であれば本発明の硬化物は良好な樹脂強度を有し、10,000 以下であれば本発明の組成物は良好な成形性を有する。中でも、 $d=0$  のときには、本発明の硬化物が優れた機械強度を有することから、3,500～7,000 が特に好ましい。ここで、質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（略称：GPC）法により測定し、標準ポリスチレン検量線により換算して得られる値である（本明細書において、以下同じ。）。

[0052] (A) 成分の粘度は特に限定されない。取扱作業性の観点から、25℃における粘度が  $0.001 \sim 10,000,000 \text{ cP}$ （センチポイズ）であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.01 \sim 500,000 \text{ cP}$  である。粘度が  $10,000,000 \text{ cP}$  超だと成形性に劣ることがあるが、加温して粘度を下げる処置をすることもできる。ここで、(A) 成分の粘度は回転粘度計などにより測定することができる。

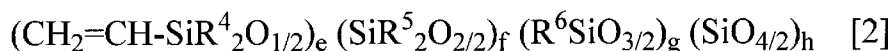
[0053] (A) 成分に含有される S i -OH 基の量は特に限定されない。 $0.5 \sim 4.5 \text{ mmol/g}$  が好ましく、 $1.0 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$  が特に好ましい。S i -OH 基の含有量が  $4.5 \text{ mmol/g}$  を超えると、硬化物に気泡が観測されることがある。

[0054] < (B) 成分 >

(B) 成分は、下記式 [2] で示され、ケイ素原子に結合するビニル基 (S i -CH=CH<sub>2</sub> 基) を含有するシリコーン樹脂である。(B) 成分は、1

種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[化12]



上記式〔2〕は平均組成式を表す。式〔2〕中、 $\text{R}^4$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $\text{R}^4$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。 $\text{R}^5$ は炭素数1～3のアルキル基であり、2つの $\text{R}^5$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。 $\text{R}^6$ は炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基である。 $e$ 、 $f$ および $g$ はそれぞれ0超、1未満の範囲内の数であり、 $h$ は0以上、1未満の範囲内の数であり、 $e + f + g + h = 1$ を満たす。 $(\text{SiR}^5_2\text{O}_{2/2})$ 、 $(\text{R}^6\text{SiO}_{3/2})$ および $(\text{SiO}_{4/2})$ で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。

[0055]  $\text{R}^4$ における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0056]  $\text{R}^5$ における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0057]  $\text{R}^6$ における炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0058]  $\text{R}^6$ における炭素数6～10の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、3, 5-ジ(トリフルオロメチルフェニル)基が好ましく、フェニル基が特に好ましい。

[0059]  $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ の組み合わせは、特に限定されない。中でも、 $\text{R}^4$ がメチル基またはエチル基、 $\text{R}^5$ がメチル基またはエチル基、 $\text{R}^6$ がメチル基、エチル基、フェニル基、3-トリフルオロメチルフェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基または3, 5-ジ(トリフルオロメチルフェニル)基の何れかであることが好ましく、 $\text{R}^4$ がメチル基、 $\text{R}^5$ がメチル基、 $\text{R}^6$ がメチル基また

はフェニル基であることが特に好ましい。

[0060] eの値は、0超、1未満の範囲内であり、 $e + f + g + h = 1$ を満たせば、特に限定されない。eの値は0.05～0.40であることが好ましく、0.15～0.30であることが特に好ましい。eの値が0.05以上であれば、本発明の組成物は良好な成形性を有し、0.40以下であれば、本発明の硬化物は良好な機械的強度を有する。

[0061] fの値は、0超、1未満の範囲内であり、 $e + f + g + h = 1$ を満たせば、特に限定されない。fの値は0.10～0.80であることが好ましく、0.20～0.70であることが特に好ましい。fの値が0.10以上であれば、本発明の組成物は良好な成形性を有し、0.80以下であれば、本発明の硬化物は良好な機械的強度を有する。

[0062] gの値は、0超、1未満の範囲内であり、 $e + f + g + h = 1$ を満たせば、特に限定されない。gの値は0.10～0.80であることが好ましく、0.20～0.70であることが特に好ましい。gの値が0.10以上であれば、本発明の硬化物は良好な機械的強度を有し、0.80以下であれば、本発明の組成物は良好な成形性を有する。

[0063] hの値は、0以上、1未満の範囲内であり、 $e + f + g + h = 1$ を満たせば、特に限定されない。hの値は0～0.70であることが好ましい。中でも、本発明の硬化物が良好な接着強度を示し、かつ良好な硬度を示すことから、hの値は0.10～0.30であることが特に好ましい。なお、hの値が0である場合、上記式[2]中の( $\text{SiO}_{4/2}$ )の構造単位は存在しない。

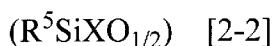
[0064] e、f、gおよびhの値は、 $e : f : g : h = 0.05 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80 : 0 \sim 0.70$ であることが好ましく、 $e : f : g : h = 0.20 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.60 : 0.10 \sim 0.30$ であることが特に好ましい。

[0065] hの値が0であるとき、e、fおよびgの値は、 $e : f : g = 0.05 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80$ であることが好ましい。

[0066] e、f、g および h の値は、核磁気共鳴装置を用いて (B) 成分の  $^{29}\text{Si}$  - NMR スペクトルと  $^1\text{H}$  - NMR スペクトルを測定し、これらを相補的に組み合わせて用いて算出することができる。

[0067] 上記式 [2] において、 $(\text{SiR}^5_2\text{O}_{2/2})$  で表される構造単位は、下記式 [2-2] で表される構造、すなわち、 $(\text{SiR}^5_2\text{O}_{2/2})$  で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の 1 つがシラノール基を形成している構造を含んでいてもよい。

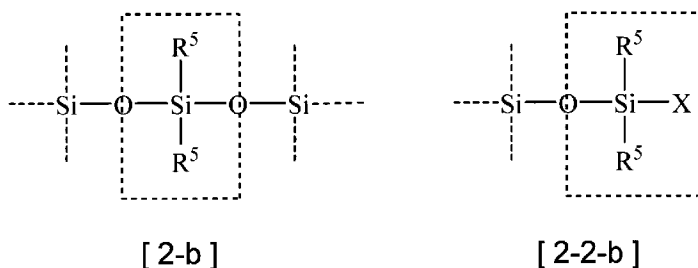
[化13]



上記式 [2-2] 中、 $\text{R}^5$  は上記式 [2] 中の  $\text{R}^5$  と同義であり、X はヒドロキシ基を表す。

[0068]  $(\text{SiR}^5_2\text{O}_{2/2})$  で表される構造単位は、下記式 [2-b] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、さらに下記式 [2-2-b] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、 $\text{R}^5$  で表される基を有し、かつヒドロキシ基が末端に残存してシラノール基を形成している構造単位も、 $(\text{SiR}^5_2\text{O}_{2/2})$  で表される構造単位に含まれる。また、下記式 [2-b] および [2-2-b] で表される構造単位において、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合中の酸素原子は、隣接するケイ素原子とシロキサン結合を形成しており、隣接する構造単位と酸素原子を共有している。従って、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  結合中の 1 つの酸素原子を「 $\text{O}_{1/2}$ 」とする。

[化14]

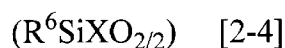
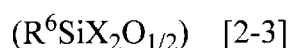


上記式 [2-b] および [2-2-b] 中、 $\text{R}^5$  は上記式 [2] 中の  $\text{R}^5$  と同義

である。上記式〔2-2-b〕中、Xはヒドロキシ基を表す。

[0069] 上記式〔2〕において、 $(R^6SiO_{3/2})$ で表される構造単位は、下記式〔2-3〕または〔2-4〕で表される構造、すなわち、 $(R^6SiO_{3/2})$ で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれシラノール基を形成している構造、または $(R^6SiO_{3/2})$ で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがシラノール基を形成している構造を含んでいてもよい。

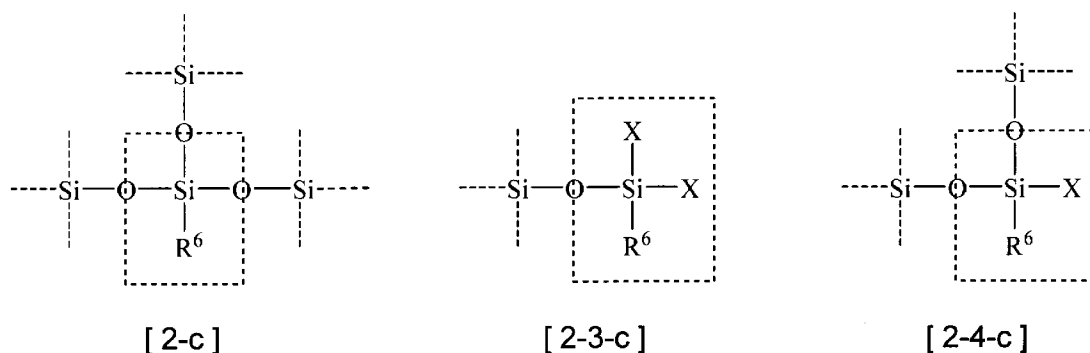
[化15]



上記式〔2-3〕および〔2-4〕中、 $R^6$ は上記式〔2〕中の $R^6$ と同義であり、Xはヒドロキシ基を表す。

[0070]  $(R^6SiO_{3/2})$ で表される構造単位は、下記式〔2-c〕で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、さらに下記式〔2-3-c〕または〔2-4-c〕で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、 $R^6$ で表される基を有し、かつヒドロキシ基が末端に残存してシラノール基を形成している構造単位も、 $(R^6SiO_{3/2})$ で表される構造単位に含まれる。

[化16]

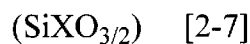
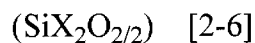
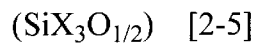


上記式〔2-c〕、〔2-3-c〕および〔2-4-c〕中、 $R^6$ は上記式〔

2] 中の $R^6$ と同義である。上記式 [2-3-c] および [2-4-c] 中、Xはヒドロキシ基を表す。

[0071] ( $SiO_{4/2}$ )で表される構造単位は、下記式 [2-5]、[2-6] または [2-7] で表される構造、すなわち、( $SiO_{4/2}$ )で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の3つもしくは2つがそれぞれシラノール基を形成している構造、または( $SiO_{4/2}$ )で表される構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがシラノール基を形成している構造を含んでいてもよい。

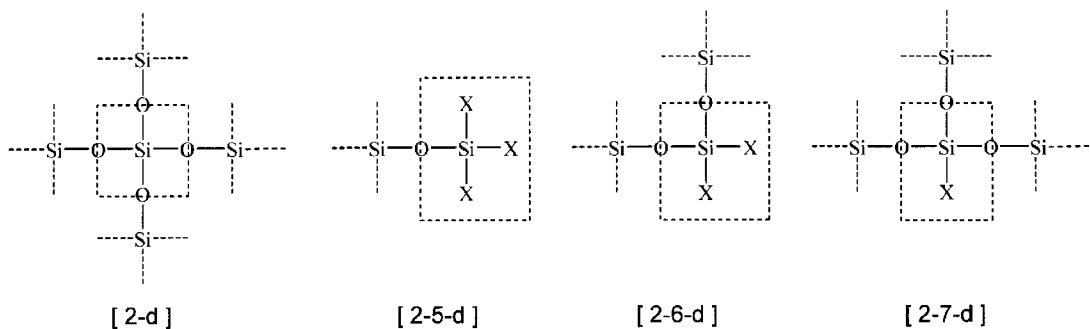
[化17]



上記式 [2-5]、[2-6] および [2-7] 中、Xはヒドロキシ基を表す。

[0072] ( $SiO_{4/2}$ )で表される構造単位は、下記式 [2-d] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、さらに下記式 [2-5-d]、[2-6-d] または [2-7-d] で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、ヒドロキシ基が末端に残存してシラノール基を形成している構造単位も、( $SiO_{4/2}$ )で表される構造単位に含まれる。

[化18]



上記式 [2-5-d]、[2-6-d] および [2-7-d] 中、Xはヒド

ロキシ基を表す。

[0073] (B) 成分はケイ素原子に結合するビニル基 ( $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$  基) を少なくとも含有し、その数は特に限定されない。一分子中に 2 個以上含有することが好ましい。良好な硬化体を得られることから、(B) 成分におけるケイ素原子に結合するビニル基 ( $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$  基) の含有量は  $0.5 \text{ mmol/g} \sim 4.0 \text{ mmol/g}$  であることが特に好ましい。

[0074] (B) 成分の質量平均分子量は、特に限定されない。500~10,000 であることが好ましく、さらに好ましくは、800~7,000 である。質量平均分子量が 500 以上であれば本発明の硬化物は良好な樹脂強度を有し、10,000 以下であれば本発明の組成物は良好な成形性を有する。中でも、 $h=0$  のときには、本発明の硬化物が優れた機械強度を有することから、3,500~7,000 が特に好ましい。

[0075] (B) 成分の粘度は特に限定されない。取扱作業性の観点から、25℃における粘度が  $0.001 \sim 10,000,000 \text{ cP}$  であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.001 \sim 500,000 \text{ cP}$  である。粘度が  $10,000,000 \text{ cP}$  超だと成形性に劣ることがあるが、加温して粘度を下げる処置をすることもできる。ここで、(B) 成分の粘度は回転粘度計などにより測定することができる。

[0076] (B) 成分に含有される  $\text{Si}-\text{OH}$  基の量は特に限定されない。 $\text{Si}-\text{OH}$  基の含有量は  $0.5 \sim 6.0 \text{ mmol/g}$  が好ましく、 $1.0 \sim 3.5 \text{ mmol/g}$  が特に好ましい。 $\text{Si}-\text{OH}$  基の含有量が  $6.0 \text{ mmol/g}$  超だと硬化物に気泡が観測される恐れがある。

[0077] <(C) 成分>

(C) 成分は、後述する (A) 成分中の  $\text{SiH}$  基と (B) 成分中の  $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$  基との付加硬化反応を促進するために配合される。(C) 成分は、一種を単独で用いても二種以上を併用してもよい。(C) 成分の種類は特に限定されない。具体的には、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金-カルボニルビニルメチル錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサ

ン錯体（カーステッド触媒）、白金－シクロビニルメチルシロキサン錯体、または白金－オクチルアルデヒド錯体などを例示できる。中でも、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（カーステッド触媒）、白金－シクロビニルメチルシロキサン錯体が好ましい。

[0078] <その他の添加物>

本発明の組成物には、上述した（A）～（C）成分に加えて、該組成物の保存安定性・取扱作業性の向上、硬化過程でのヒドロシリル化反応性を調整することを目的として、硬化遅延剤を配合してもよい。本発明の組成物は、比較的低温で硬化物とすることができるため、熱に弱い光半導体部材への塗布・封止に好適に採用することができる。一方で、塗布・封止の作業環境によっては、本発明の組成物の保存経時安定性や取扱作業性の観点から、硬化速度を調整するために硬化遅延剤を配合することが好ましいこともある。硬化遅延剤の種類としては、（C）成分に対して硬化遅延効果を有する化合物であれば特に限定されず、従来から公知のものを用いることもできる。例えば、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、窒素含有化合物、有機硫黄化合物、有機過酸化物などが挙げられる。これらの化合物は単種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。

[0079] 脂肪族不飽和結合を含有する化合物としては、具体的には2－メチルー3－ブチン－2－オール、2－フェニルー3－ブチン－2－オール、3，5－ジメチルー1－ヘキシン－3－オール、1－エチニルー1－シクロヘキサノールなどのプロパギルアルコール類、エン－イン化合物類、無水マレイン酸、マレイン酸ジメチルなどのマレイン酸エステル類などが挙げられる。

[0080] 有機リン化合物としては、具体的にはトリオルガノホスフィン類、ジオルガノホスフィン類、オルガノホスフォン類、トリオルガノホスファイト類などが挙げられる。

[0081] 窒素含有化合物としては、具体的にはN，N，N'，N'－テトラメチルエチレンジアミン、N，N，N'，N'－テトラエチルエチレンジアミンなどのN，N，N'，N'－四置換アルキレンジアミン類、N，N－ジメチル

エチレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、N，N－ジブチルエチレンジアミン、N，N－ジブチル－1，3－プロパンジアミン、N，N－ジメチル－1，3－プロパンジアミン、N，N－ジブチル－1，4－ブタンジアミンなどのN，N－二置換アルキレンジアミン類、トリブチルアミンなどの三置換アミン、ベンゾトリアゾール、2，2’－ビピリジンなどが挙げられる。

[0082] 有機硫黄化合物としては、具体的にはオルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイドなどが挙げられる。

[0083] 有機過酸化物としては、具体的にはジ－t e r t－ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、過安息香酸t e r t－ブチルなどが挙げられる。これらの酸化遅延剤の中でも、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、窒素含有化合物が好ましく、マレイン酸エステル類、プロパギルアルコール類、N，N，N’，N’－四置換アルキレジアミン類が好ましく、マレイン酸ジメチル、2－メチル－3－ブチン－2－オール、1－エチニル－1－シクロヘキサノール、N，N，N’，N’－テトラメチルエチレンジアミンが特に好ましい。

[0084] 本発明の組成物における硬化遅延剤の含有量は、特に限定されない。通常、組成物に含有される（C）成分中の白金原子1当量に対して、硬化遅延剤を20～200当量添加すればよいが、この限りではない。硬化遅延剤による硬化遅延効果の度合は、その硬化遅延剤の化学構造によって異なる。したがって、使用する硬化遅延剤の種類によって、その配合量を最適な量に調整することが好ましい。最適な量の硬化遅延剤を添加することにより、本発明の組成物は室温（特に加熱または冷却しない雰囲気温度を言い、通常、15～30℃である。以下同じ。）での長期貯蔵安定性及び加熱硬化性に優れたものとなる。

[0085] 本発明の組成物には、その接着性を向上させることを目的として、上述した（A）～（C）成分に加えて接着付与剤を配合してもよい。この接着付与

剤としては、シランカップリング剤やその加水分解縮合物等が例示される。シランカップリング剤としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤、(メタ)アクリル基含有シランカップリング剤、イソシアネート基含有シランカップリング剤、イソシアヌレート基含有シランカップリング剤、アミノ基含有シランカップリング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤等公知のものが例示される。本発明の組成物におけるこの接着付与剤の含有量は、特に限定されない。本発明の組成物中、1～20質量%の範囲内が好ましく、5～15質量%の範囲内が特に好ましい。

[0086] 硬化物の着色、酸化劣化などの発生を抑えるために、本発明の組成物に從來から公知の酸化防止剤を添加してもよい。このような酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤、リン系酸化防止剤などが挙げられる。中でも、フェノール系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤が好ましく、チオエーテル系酸化防止剤が特に好ましい。これらの酸化防止剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0087] フェノール系酸化防止剤としては、1, 3, 5-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン、4, 4', 4'-(1-メチルプロパニル-3-イリデン)トリス(6-tert-ブチル-m-クレゾール、6, 6'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ブチリデン-ジ-m-クレゾール、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス{2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]}-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデセン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼンなどが挙げられる。

[0088] チオエーテル系酸化防止剤としては、2, 2-ビス ( { [ 3- (ドデシルチオ) プロピオニル] オキシ } メチル ) - 1, 3-プロパンジイル=ビス [ 3- (ドデシルチオ) プロピオナート ]、ジ (トリデシル) 3, 3'-チオジプロピオネートなどが挙げられる。リン系酸化防止剤としては、3, 9-ビス (オクタデシロキシ) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデセン、3, 9-ビス (2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノキシ) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサー-3, 9-ジホスファスピロ [ 5, 5 ] ウンデセン、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-*tert*-ブチルフェニル) - 2-エチルヘキシルホスファイト、トリス (2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、テトラ- $C_{12-15}$ -アルキル (プロパン-2, 2-ジイルビス (4, 1-フェニレン) ) ビス (ホスファイト)、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、イソデシルジフェニルホスファイト、トリイソデシルホスファイト、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。

[0089] この酸化防止剤は、市販品を用いてもよいし、合成したものを用いてもよい。市販品としては、アデカスタブ (アデカ社製) : AO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-50F、AO-60、AO-60G、AO-80、AO-330、AO-412S、AO-503、PEP-8、PEP-8W、PEP-36、PEP-36A、HP-10、2112、2112RG、1178、1500、C、135A、3010、TPPなどを例示することができる。

[0090] この酸化防止剤を使用する場合の配合量は、本発明の硬化物の透明性などの特徴を損なわない範囲で、かつ酸化防止剤としての有効量であれば特に限定されない。本発明の組成物の合計質量に対して、0.001~2質量%配合してもよく、0.01~1質量%配合することが好ましい。前記範囲内の配合量であれば、酸化防止能力が十分発揮されるため、着色、白濁、酸化劣化などの発生を抑制しつつ、かつ工学的特性に優れた硬化物を得ることがで

きる。

[0091] 太陽光線、蛍光灯などの光エネルギーによる光劣化に抵抗性を付与するために、本発明の組成物に従来から公知の光安定剤を添加してもよい。この光安定剤としては、光酸化（光劣化）で生成するラジカルを捕捉するヒンダードアミン系安定剤が好適に用いられ、前述の酸化防止剤と併用することで、酸化防止効果をより向上させることもできる。この光安定剤の具体例としては、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、４－ベンゾイル－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、テトラキス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）ブタン－１，２，３，４－テトラカルボキシレート、ビス（１－ウンデカノキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）カーボネートなどが挙げられる。中でも、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケートが好ましい。

[0092] この光安定剤は、市販品を用いてもよいし、合成したものを用いてもよい。市販品としては、アデカスタブ（アデカ社製）：ＬＡ－７７Ｙ、ＬＡ－７７Ｇ、ＬＡ－８２などを例示することができる。

[0093] この光安定剤を使用する場合の配合量は、本発明の硬化物の透明性などの特徴を損なわない範囲で、かつ光安定剤としての有効量であれば特に限定されない。本発明の硬化性シリコン樹脂組成物の合計質量に対して、０．０１～５質量％配合してもよく、０．０５～０．５質量％配合することが好ましい。

[0094] 本発明の組成物には、任意の成分として、蛍光体を配合してもよい。この蛍光体の種類は特に限定されない。例えば、発光ダイオード（ＬＥＤ）に広く利用されている、酸化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体などからなる黄色、赤色、緑色、青色発光蛍光体が挙げられる。

[0095] 酸化物系蛍光体としては、セリウムイオンを包含するイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のＹＡＧ系緑色～黄色発光蛍光体、セリウムイオン

を包含するテルビウム、アルミニウム、ガーネット系のT A G系黄色発光蛍光体、セリウムやユーロピウムイオンを包含するシリケート系緑色～黄色発光蛍光体などが挙げられる。酸窒化物蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するケイ素、アルミニウム、酸素、窒素系のサイアロン系赤色～緑色発光蛍光体などが挙げられる。窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、窒素系のカズン系赤色発光蛍光体などが挙げられる。硫化物系としては、銅イオンやアルミニウムイオンを包含するZ n S系緑色発色蛍光体などが挙げられる。酸硫化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S系赤色発光蛍光体などが挙げられる。これらの蛍光体は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上の混合物を用いてもよい。

[0096] この蛍光体の配合量は、特に限定されない。本発明の組成物中、10～70質量%の範囲内が好ましく、20～50質量%の範囲内が特に好ましい。

[0097] 本発明の組成物には、その硬化物における光学的特性や作業性、機械的特性、物理化学的特性を向上させることを目的として、無機粒子を配合してもよい。

[0098] 上記無機粒子の種類は目的に応じて選択すればよく、また、単種類を配合してもよく、複数種類を組み合わせ合わせて配合してもよい。また、分散性を改善するために、無機粒子はシランカップリング剤などの表面処理剤で表面処理されていてもよい。

[0099] 上記無機粒子の種類としては、シリカ、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化イットリウムなどの無機酸化物粒子や、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、窒化アルミニウムなどの窒化物粒子や、炭素化合物粒子、ダイヤモンド粒子などが例示されるが、目的に応じて他の物質を選択することもでき、これらに限定されるものではない。

[0100] 上記無機粒子の形態は、紛体状、スラリー状等、目的に応じていかなる形態であってもよい。要求される透明性に応じて、本発明の硬化物と屈折率を

同等としたり、水系・溶媒系の透明ゾルとして本発明の組成物に配合することが好ましい。

[0101] 配合する上記無機粒子の平均粒径は特に限定されず、目的に応じた平均粒径のものが用いられる。通常、後述する蛍光体の粒子の  $1/10$  以下程度である。なお、無機粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡（略称：SEM）観察により、50個以上の粒子から任意の20個の粒子を選択して長径を測定したときの算術平均値を意味する。

[0102] 上記無機粒子の配合量は、本発明の硬化物の耐熱透明性などの特徴を損なわない限り、任意である。無機粒子の配合量が少なすぎると所望の効果が得られなくなることがあり、多すぎると硬化物の耐熱透明性、密着性、透明性、成形性、硬度などの諸特性に悪影響を及ぼすことがある。1～50質量%程度配合してもよく、5～35質量%程度配合することが好ましい。

[0103] これらの他にも、本発明の組成物は、硬化物の透明性などの特徴を損なわない範囲で、離型剤、樹脂改質剤、着色剤、希釈剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、タレ防止剤などを含んでもよい。

[0104] <（A）成分、（B）成分および（C）成分の配合量>

本発明の組成物における（A）成分と（B）成分の配合比は、特に限定されない。基本的には、（A）成分の分子中に含有されるSiH基と、（B）成分の分子中に含有されるSi-CH=CH<sub>2</sub>基のモル比を基準として配合する。具体的には、（A）成分の分子中に含有されるSiH基のモル数：（B）成分の分子中に含有されるSi-CH=CH<sub>2</sub>基のモル数を0.8：0.2～0.5：0.5の範囲にすることが好ましい。Si-CH=CH<sub>2</sub>基のモル数に対してSiH基のモル数の比が0.8以下であれば、本発明の組成物は良好な成形性を有し、0.5以上であれば、本発明の硬化物は良好な耐熱透明性を有する。

[0105] 本発明の組成物における（C）成分の配合量は、（A）成分と（B）成分と（C）成分の合計質量に基づいて、（C）成分中の白金原子が質量単位で0.003～3.0ppmの範囲内となる量であることが好ましく、より好

ましくは0.003～2.0ppmである。(C)成分の配合量が0.003ppm以上であれば、(A)成分と(B)成分の付加硬化反応が円滑に進行し、3.0ppm以下であれば、得られる硬化物は優れた耐熱透明性を有するため、長期間の加熱による硬化物の変色を抑制することができる。上記範囲内においても、(C)成分の配合量が少ないほど本発明の硬化物は優れた耐熱透明性を有する傾向があることから、(C)成分の配合量が少ないほど好ましい。

[0106] 本発明の組成物における(A)成分と(B)成分中のシラノール基(Si-OH基)の総含有量は、0.5～5.0mmol/gであってもよく、1.0～3.0mmol/gが好ましく、1.5～3.0mmol/gが特に好ましい。5.0mmol/gを超える場合、その組成物から作製される硬化物中に泡が発生することがある。この泡の発生は、硬化物の透明性や耐熱透明性の低下の原因の一つとなる。また、5.0mmol/gを超える場合、その組成物の硬化が十分に進行せずに、所望の硬化物が得られない恐れがある。

[0107] 中でも、(A)成分においてd=0であり、質量平均分子量が3,500～7,000であり、(B)成分においてh=0であり、質量平均分子量が3,500～7,000である場合、(A)成分と(B)成分中のシラノール基(Si-OH基)の総含有量は、1.5～5.0mmol/gであってもよく、1.7～3.0mmol/gが好ましく、種々のサイズのパッケージに対しても優れた密着性を示す硬化体を得られることから、1.9～2.7mmol/gが特に好ましい。

[0108] (A)成分と(B)成分中のシラノール基(Si-OH基)の含有量は、各成分について核磁気共鳴装置を用いて<sup>29</sup>Si-NMRスペクトルと<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを測定し、これらを相補的に組み合わせて用いて算出することができる。

[0109] 本発明の組成物の粘度は特に限定されない。取扱作業性の観点から、25℃における粘度が0.001～10,000,000cPであることが好ま

しく、さらに好ましくは、 $0.001 \sim 500,000 \text{ cP}$ である。粘度が $10,000,000 \text{ cP}$ を超えると成形性に劣ることがあるが、加温して粘度を下げる処置をすることもできる。本発明の組成物の粘度は回転粘度計などにより測定することができる。

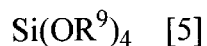
[0110] <硬化性シリコン樹脂組成物の調製>

本発明の組成物は、(A)成分と(B)成分と(C)成分、必要に応じてその他の添加物を配合することで調製することができる。(A)成分、(B)成分、(C)成分、必要に応じて加えた添加物は混合により、実質的に均一に分散していることが好ましい。混合方法は特に限定されない。例えば、万能混練機、ニーダーなどの混合方法を採用することができる。また、(C)成分は予め(A)成分および／または(B)成分と混合させてもよい。また、安定に長期間貯蔵するために、(B)成分と(C)成分を別途の容器に保存し、例えば(A)成分の一部および(C)成分を含む第一組成物と、(A)成分の残部および(B)成分を含む第二組成物を、それぞれ別の容器に保存しておき、使用直前に混合して本発明の組成物とし、減圧で脱泡して使用に供してもよい。

[0111] ((A)成分の製造方法)

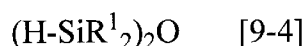
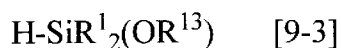
(A)成分の製造方法は特に限定されない。例えば、以下の一般式[3]で表されるジアルコキシシラン化合物、一般式[4]で表されるトリアルコキシシラン化合物および一般式[5]で表されるテトラアルコキシシラン化合物を加水分解重縮合させて得られる縮合物(以下、「加水分解重縮合物[1]」)と表すことがある。)と、以下の一般式[9-1]、[9-2]、[9-3]または[9-4]で表されるシラン化合物とを反応させて製造することができる。

[化19]



一般式 [3] 中の  $R^2$  は式 [1] の  $R^2$  と同義であり、 $R^7$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、2 つの  $R^7$  は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。一般式 [4] 中の  $R^3$  は上記式 [1] の  $R^3$  と同義であり、 $R^8$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、3 つの  $R^8$  は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。一般式 [5] 中の  $R^9$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、4 つの  $R^9$  は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。

[化20]



一般式 [9-1]、[9-2]、[9-3] および [9-4] 中の  $R^1$  は、式 [1] の  $R^1$  と同義である。一般式 [9-3] 中の  $R^{13}$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表す。

[0112] 以下、一般式 [3] で表されるジアルコキシシラン化合物、一般式 [4] で表されるトリアルコキシシラン化合物、一般式 [5] で表されるテトラアルコキシシラン化合物は、それぞれ「ジアルコキシシラン [3]」、「トリアルコキシシラン [4]」、「テトラアルコキシシラン [5]」と表すことがある。また、一般式 [9-1]、[9-2]、[9-3] および [9-4] で表されるシラン化合物は、それぞれ「クロロシラン化合物 [9-1]」、「シラノール化合物 [9-2]」、「モノアルコキシシラン化合物 [9-

3]」、「ジシロキサン化合物[9-4]」と表すことがあり、これらを区別せずに総称する際には「シラン化合物[9]」と表すことがある。

[0113] ジアルコキシシラン[3]は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが挙げられる。

[0114] トリアルコキシシラン[4]は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、ナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシランが挙げられ、特に好ましい化合物として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエト

キシシランが挙げられる。

[0115] テトラアルコキシシラン [5] は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが挙げられる。

[0116] (A) 成分の製造に用いるジアルコキシシラン [3]、トリアルコキシシラン [4] およびテトラアルコキシシラン [5] の組み合わせは特に限定されない。ジアルコキシシラン [3]、トリアルコキシシラン [4] およびテトラアルコキシシラン [5] はそれぞれ単種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。好ましい組み合わせとしては、ジアルコキシシラン [3] は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシランおよびジエチルジエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、トリアルコキシシラン [4] は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシランおよび3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、テトラアルコキシシラン [5] は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランおよびテトライソプロポキシシランからなる群から一種以上が選択される。この中でも、特に好ましい組み合わせとしては、ジアルコキシシラン [4] は、ジメチルジメトキシシランおよびジメチルジエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、トリアルコキシシラン [5]

は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、テトラアルコキシシラン〔6〕は、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランからなる群から一種以上が選択される。

[0117] クロロシラン化合物〔9-1〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

クロロジメチルシラン、クロロジエチルシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、クロロジメチルシランが挙げられる。

[0118] シラノール化合物〔9-2〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

ジメチルシラノール、ジエチルシラノール。

これらの中でも好ましい化合物として、ジメチルシラノールが挙げられる。

[0119] モノアルコキシシラン化合物〔9-3〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジエチルメトキシシラン、ジエチルエトキシシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシランが挙げられる。

[0120] ジシロキサン化合物〔9-4〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエチルジシロキサン。

これらの中でも好ましい化合物として、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンが挙げられる。

[0121] 加水分解重縮合物〔1〕の製造方法について、以下にその一例を示す。

まず、ジアルコキシシラン〔3〕およびトリアルコキシシラン〔4〕、所

望によりテトラアルコキシシラン〔５〕を、室温にて反応容器内に所定量入れた後、各々のアルコキシシラン化合物を加水分解重縮合するための水、必要であれば反応溶媒を加え、所望により、縮合反応を進行させるための触媒を加えて反応溶液とする。このときの投入順序はこれに限定されず、任意の順序で投入して反応溶液とすることができる。次いで、この反応溶液を撹拌しながら所定時間、所定温度で反応を進行させることで、加水分解縮合物〔１〕を得ることができる。この際、反応系中の未反応原料のアルコキシシラン化合物、水、反応溶媒および／または触媒が、反応系外へ留去されることを防ぐため、反応容器には還流装置を具備することが好ましい。

[0122] 加水分解重縮合物〔１〕の製造において、ジアルコキシシラン〔３〕、トリアルコキシシラン〔４〕およびテトラアルコキシシラン〔５〕の使用量は特に限定されない。（Ａ）成分の物性の観点から、ジアルコキシシラン〔３〕：トリアルコキシシラン〔４〕はモル比で表して８５：１５～１５：８５で配合することが好ましく、８５：１５～３０：７０で配合することが特に好ましい。ジアルコキシシラン〔３〕のモル比が１５を下回ると、所望の分子量よりも高くなることがあり、８５を超えると、加水分解重縮合反応が進行しにくく、所望の分子量よりも低くなることがある。また、テトラアルコキシシラン〔５〕を使用する場合の量は、ジアルコキシシラン〔３〕、トリアルコキシシラン〔４〕およびテトラアルコキシシラン〔５〕の合計１００モルに対して、１～８０モルであることが好ましく、１～６０モルであることが特に好ましい。

[0123] 加水分解重縮合物〔１〕の製造において、水の使用量は特に限定されない。反応効率の観点から、原料化合物のアルコキシシラン化合物に含有されるアルコキシ基の合計モル当量、すなわち、ジアルコキシシラン〔３〕、トリアルコキシシラン〔４〕およびテトラアルコキシシラン〔５〕に含有されるアルコキシ基の合計モル当量に対して、１．５倍以上、５倍以下であることが好ましい。１．５倍モル当量以上であれば、アルコキシシラン化合物の加水分解が効率よく行われ、また、５倍モル当量より多く加える必要はない。

[0124] 加水分解重縮合物〔I〕の製造においては、無溶媒条件でも反応させることは可能であるが、反応溶媒を使用することもできる。反応溶媒の種類は、加水反応重縮合物〔I〕を製造するための反応を阻害しなければ、特に限定されない。中でも、アルコール類などの親水性の有機溶媒が好ましい。このアルコール類としては具体的には、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどを例示することができるが、これらに限定されない。反応溶媒の使用量は、使用するアルコキシシラン化合物全量に対して0.1～1000質量%が好ましく、特に好ましくは1～300質量%である。なお、反応過程で反応原料のアルコキシシラン化合物から生成するアルコール類が反応溶媒として機能するため、必ずしも加える必要はない場合がある。

[0125] 加水分解重縮合物〔I〕の製造において使用する触媒の種類としては、酸性触媒または塩基性触媒を使用できる。加水分解重縮合物〔I〕の分子量制御が容易なことから、酸性触媒の使用が好ましい。この酸性触媒の種類は特に限定されない。例えば、酢酸、塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トシル酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。中でも、反応終了後の酸触媒の除去処理が容易なことから、酢酸、塩酸、硝酸、硫酸、フッ化水素酸が好ましく、より好ましくは酢酸である。また、塩基性触媒の種類は特に限定されない。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、トリエチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。

[0126] 加水分解重縮合物〔I〕の製造における触媒の使用量は、使用するアルコキシシラン化合物、溶媒および水の合計量に対して0.001～5質量%が好ましく、特に好ましくは0.005～1質量%である。

[0127] 加水分解重縮合物〔I〕の製造における反応時間は特に限定されず、3時間以上15時間以下であってもよい。反応温度は特に限定されず、60℃以上120℃以下であってもよく、80℃以上100℃以下が好ましい。

[0128] 反応後は、加水分解重縮合物〔I〕のハンドリングの観点から、反応系内

から加水分解重縮合物〔Ⅰ〕を分離して精製することが好ましい。この分離方法は特に限定されない。分離方法としては、例えば抽出する方法が挙げられる。具体的には、前述の反応後の反応溶液を室温まで降温させた後、抽出溶媒として非水性有機溶媒と接触させることで反応系中に存在する加水分解重縮合物〔Ⅰ〕を抽出する。次いで、抽出後の溶液に含まれる触媒の除去を行う。触媒の除去方法は、特に限定されない。例えば、使用した触媒（例えば、酢酸）が水溶性であれば、抽出後の溶液を水で洗浄することでこの触媒を除去することができる。次いで、触媒を除去した後の溶液に乾燥剤を加えて、系中に溶解している水を除去する。さらに、乾燥剤の除去、抽出溶媒の減圧除去を経ることで、高純度の加水分解重縮合物〔Ⅰ〕を分離することができる。このとき、乾燥剤を用いずに、触媒を除去した後の溶液から抽出溶媒を減圧除去する過程で水を同時に減圧除去してもよい。

[0129] 前記抽出溶媒としては、非水性有機溶媒を用いることができる。この非水性有機溶媒の種類は、特に限定されない。例えば、芳香族炭化水素類、エーテル類などが挙げられる。具体的には、トルエン、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0130] 前記乾燥剤としては、系中から水を除去し、加水分解重縮合物〔Ⅰ〕と分離することができるものであれば特に限定されない。このような乾燥剤としては、固体乾燥剤が好ましく用いられる。具体的には、硫酸マグネシウムなどが挙げられるが、これに限定されない。

[0131] 分離、精製した加水分解重縮合物〔Ⅰ〕は、溶媒中で加熱還流または無溶媒下で加熱攪拌を行うことで、さらに縮合反応を進行させてもよい。これにより、加水分解重縮合物〔Ⅰ〕の分子量を増加させることができる。溶媒を用いる場合には、加熱還流が可能な反応容器に加水分解重縮合物〔Ⅰ〕と溶媒を投入し、溶解液とする。この溶解液を加熱還流して、縮合の進行とともに系中に生成する水と共沸させる。この際、溶解液中にトシル酸等を加えて加熱還流させてもよい。用いる溶媒の種類としては、加水分解縮合物〔Ⅰ〕

を溶解させることができ、加熱還流が可能な溶媒であれば特に限定されない。具体的には、トルエン、キシレン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテルなどのエーテル類、酢酸エチルなどのエステル類が挙げられる。また、無溶媒下の場合には、加熱攪拌が可能な反応容器に加水分解重縮合物〔Ⅰ〕を投入し、100℃以上150℃以下に加熱して6～18時間攪拌する。このとき、加水分解重縮合物〔Ⅰ〕の組成比の変化を抑えるために、反応容器に還流装置（例えば、コンデンサー）を具備させることが好ましい。加熱攪拌後に内容液を室温まで降温させる。これらの一連の操作は繰り返し行うことができ、繰り返す回数は特に限定されない。1～4回行うことが好ましい。

[0132] 次に、加水分解重縮合物〔Ⅰ〕とシラン化合物〔9〕とを反応させて（A）成分を製造する方法について説明する。この方法は（A）成分を製造することができれば特に限定されない。例えば、後述する第一の方法と第二の方法の2つの方法が挙げられる。第一の方法とは、加水分解重縮合物（Ⅰ）と、シラン化合物〔9〕の一種であるクロロシラン化合物〔9-1〕とを、非水溶性有機溶媒中で反応させて（A）成分を製造する方法を指す。第二の方法とは、加水分解重縮合物（Ⅰ）と、シラン化合物〔9〕の一種であるシランオール化合物〔9-2〕、モノアルコキシシラン化合物〔9-3〕またはジシロキサン化合物〔9-4〕とを、酸存在下、非水溶性有機溶媒とアルコール性溶媒との混合溶媒中で反応させて（A）成分を製造する方法を指す。この2つの方法について、以下に具体的に説明する。

[0133] （第一の方法）

第一の方法においては、まず、加水分解重縮合物（Ⅰ）と、非水性有機溶媒を反応容器内に所定量入れて、加水分解重縮合物（Ⅰ）を溶解させる。次いでこの溶解液に対して、約0～約10℃で攪拌しながら、所定量のクロロシラン化合物〔9-1〕を添加する。添加方法は特に限定されないが、滴下が好ましい。添加終了後、0℃～室温を維持しながら0.5～18時間攪拌して反応を進行させる。その後、反応を終了させることで、（A）成分を得

ることができる。

[0134] 第一の方法において、加水分解重縮合物（I）とクロロシラン化合物〔9-1〕の使用量は、特に限定されない。（A）成分の物性の観点から、加水分解重縮合物（I）1 g に対して、クロロシラン化合物〔9-1〕を0.2～10 mmol 使用することが好ましい。

[0135] 第一の方法において、使用する非水溶性有機溶媒の種類としては、非水溶性であって、（A）成分を製造するための反応を阻害しなければ、特に限定されない。中でも、芳香族炭化水素類、エーテル類などが好ましい。具体的には、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどを例示することができるが、これらに限定されない。非水溶性有機溶媒の使用量としては、加水分解重縮合物（I）1 g に対して、50～1000質量%が好ましく、特に好ましくは300～700質量%である。

[0136] 第一の方法において、反応を終了させる方法は特に限定されない。通常、反応系に水（好ましくはイオン交換水）を滴下することで反応を終了させる。反応後は、（A）成分のハンドリングの観点から、反応系内から（A）成分を分離して精製することが好ましい。この分離精製方法は特に限定されない。例えば抽出する方法が挙げられる。具体的には、前述の反応後の反応溶液から有機層を分取し、次いで、その有機層を酸で洗浄し、さらに水で洗浄する。次いで、洗浄後の有機層に乾燥剤を加えて、系中に溶解している水を除去する。さらに、乾燥剤の除去、非水性有機溶媒の減圧除去を経ることで、（A）成分を高純度で分離することができる。このとき、乾燥剤を用いずに、非水性有機溶媒を減圧除去する過程で、水を同時に減圧除去してもよい。分離後の（A）成分は、無溶媒、減圧下で加熱攪拌することで、（A）成分中に含まれる水分をさらに除去することが好ましい。このときの加熱温度は特に限定されないが、通常、100～130℃である。

[0137] （第二の方法）

第二の方法においては、まず、加水分解重縮合物（I）と、非水性有機溶媒と、所望によりアルコール性溶媒とを反応容器内に所定量入れて、加水分

解重縮合物（I）を溶解させる。次いで、この溶解液に、所定量のシラノール化合物〔9-2〕、モノアルコキシシラン化合物〔9-3〕またはジシロキサン化合物〔9-4〕を加える。さらに、加水分解および脱水縮合反応を進行させるための触媒を反応系に加え、反応系を1～48時間、室温で攪拌して反応を進行させる。その後、反応を終了させることで（A）成分を得ることができる。

[0138] 第二の方法において、加水分解重縮合物（I）と、シラノール化合物〔9-2〕、モノアルコキシシラン化合物〔9-3〕またはジシロキサン化合物〔9-4〕の使用量は、特に限定されない。（A）成分の物性の観点から、加水分解重縮合物（I）1gに対して、シラノール化合物〔9-2〕、モノアルコキシシラン化合物〔9-3〕またはジシロキサン化合物〔9-4〕におけるSiH基が0.2mmol～10mmolとなる範囲で使用する事が好ましい。

[0139] 第二の方法において、使用する非水溶性有機溶媒の種類としては、（A）成分を製造するための反応を阻害しなければ、特に限定されない。中でも、芳香族炭化水素類、エーテル類などが好ましい。具体的には、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジイソプロピルエーテルなどを例示することができるが、これらに限定されない。非水溶性有機溶媒の使用量は、加水分解重縮合物（I）1gに対して、50～1000質量%が好ましく、特に好ましくは100～500質量%である。

[0140] 第二の方法において、使用するアルコール系溶媒の種類としては、（A）成分を製造するための反応を阻害しなければ、特に限定されない。中でも、炭素数1～4のアルコールが好ましい。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、ブタノールなどを例示することができるが、これらに限定されない。アルコール系溶媒の使用量は、加水分解重縮合物（I）1gに対して、10～500質量%が好ましく、特に好ましくは50～300質量%である。

[0141] 第二の方法においては、使用する触媒の種類に応じて、非水溶性有機溶媒

とアルコール系溶媒の混合溶媒を用いることが好ましい。プロトン酸触媒を使用する場合には、この混合溶媒を用いることで反応性を向上させることができる。

[0142] 第二の方法において、使用する触媒の種類としては、(A)成分を製造するための反応を促進する作用があれば、特に限定されない。中でも、無機酸が好ましい。具体的には、硝酸、塩酸、硫酸などを例示することができるが、これらに限定されない。触媒の使用量は、加水分解重縮合物(1) 1 gに対して、0.0001～10 mmol %が好ましく、特に好ましくは0.005～5 mmol %である。

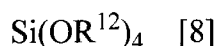
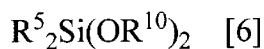
[0143] 第二の方法において、反応を終了させる方法は特に限定されない。通常、反応系に水（好ましくはイオン交換水）を加えて攪拌することで反応を終了させる。反応後は、(A)成分のハンドリングの観点から反応系内から(A)成分を分離して精製することが好ましい。この分離精製方法は特に限定されない。例えば、抽出する方法が挙げられる。具体的には、前述の反応後の溶液から有機層を分取する。次いで、その有機層を水（好ましくは、イオン交換水）で洗浄し、さらに乾燥剤を加えて、系中に溶解している水を除去する。その後、有機層中から乾燥剤を除去し、非水溶性有機溶媒の減圧除去を経ることで、(A)成分を高純度で分離することができる。このとき、乾燥剤を用いずに、非水性有機溶媒を減圧除去する過程で、水を同時に減圧除去してもよい。分離後の(A)成分は、無溶媒、減圧下で加熱攪拌することで、(A)成分中に含まれる水分をさらに除去することが好ましい。このときの加熱温度は特に限定されないが、通常、100～130℃である。

[0144] ((B)成分の製造方法)

(B)成分の製造方法は特に限定されない。例えば、以下の一般式[6]で表されるジアルコキシシラン化合物、一般式[7]で表されるトリアルコキシシラン化合物および一般式[8]で表されるテトラアルコキシシラン化合物を加水分解重縮合させて得られる縮合物（以下、「加水分解重縮合物[11]」と表すことがある。）と、一般式[10-1]、[10-2]、[

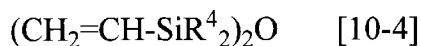
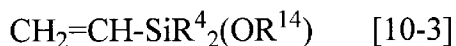
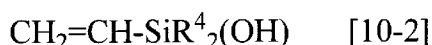
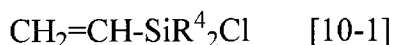
10-3] または [10-4] で表されるビニルシラン化合物とを反応させて製造することができる。

[化21]



一般式 [6] 中の  $R^5$  は式 [2] の  $R^5$  と同義であり、 $R^{10}$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、2 つの  $R^{10}$  は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。一般式 [7] 中の  $R^6$  は式 [2] の  $R^6$  と同義であり、 $R^{11}$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、3 つの  $R^{11}$  は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。一般式 [8] 中の  $R^{12}$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表し、4 つの  $R^{12}$  は同じまたは互いに異なる種類であってもよい。

[化22]



一般式 [10-1]、[10-2]、[10-3] および [10-4] 中の  $R^4$  は、式 [2] の  $R^4$  と同義である。一般式 [10-3] 中の  $R^{14}$  は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基を表す。

[0145] 以下、一般式 [6] で表されるジアルコキシシラン化合物、一般式 [7] で表されるトリアルコキシシラン化合物、一般式 [8] で表されるテトラアルコキシシラン化合物は、それぞれ「ジアルコキシシラン [6]」、「トリアルコキシシラン [7]」、「テトラアルコキシシラン [8]」と表すことがある。また、一般式 [10-1]、[10-2]、[10-3] および [1

0-4]で表されるビニルシラン化合物は、それぞれ「クロロビニルシラン化合物[10-1]」、「ビニルシラノール化合物[10-2]」、「モノアルコキシビニルシラン化合物[10-3]」、「ジビニルジシロキサン化合物[10-4]」と表すことがあり、これらを区別せずに総称する際には「ビニルシラン化合物[10]」と表すことがある。

[0146] ジアルコキシシラン[6]は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランが挙げられる。

[0147] トリアルコキシシラン[7]は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、ナフチルトリメトキシシラン、ナフチルトリエトキシシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリメトキシシラン、4-(トリフルオロメチル)フェニルトリエトキシシラン、3,5-(ジトリフルオロメチル)フェニルトリメト

キシシラン、3, 5-（ジトリフルオロメチル）フェニルトリエトキシシランが挙げられ、特に好ましい化合物として、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシランが挙げられる。

[0148] テトラアルコキシシラン [8] は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが挙げられる。

[0149] （B）成分の製造に用いるジアルコキシシラン [6]、トリアルコキシシラン [7] およびテトラアルコキシシラン [8] の組み合わせは特に限定されない。ジアルコキシシラン [6]、トリアルコキシシラン [7] およびテトラアルコキシシラン [8] はそれぞれ単種類を用いてもよいし、複数種類を併用してもよい。好ましい組み合わせとしては、ジアルコキシシラン [6] は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシランおよびジエチルジエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、トリアルコキシシラン [7] は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-（トリフルオロメチル）フェニルトリメトキシシラン、3-（トリフルオロメチル）フェニルトリエトキシシラン、4-（トリフルオロメチル）フェニルトリメトキシシラン、4-（トリフルオロメチル）フェニルトリエトキシシラン、3, 5-（ジトリフルオロメチル）フェニルトリメトキシシランおよび3, 5-（ジトリフルオロメチル）フェニルトリエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、テトラアルコキシシラン [8] は、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシランおよびテトライソプロポキシシランからなる群から一種以上が選択される。この中でも、特に好ましい組み合わせ

としては、ジアルコキシシラン〔6〕は、ジメチルジメトキシシランおよびジメチルジエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、トリアルコキシシラン〔7〕は、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシランおよびフェニルトリエトキシシランからなる群から一種以上が選択され、テトラアルコキシシラン〔8〕は、テトラメトキシシランおよびテトラエトキシシランからなる群から一種以上が選択される。

[0150] クロロビニルシラン化合物〔10-1〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

クロロジメチルビニルシラン、クロロジエチルビニルシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、クロロジメチルビニルシランが挙げられる。

[0151] ビニルシラノール化合物〔10-2〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

ジメチルビニルシラノール、ジエチルビニルシラノール。

これらの中でも好ましい化合物として、ジメチルビニルシラノールが挙げられる。

[0152] モノアルコキシビニルシラン化合物〔10-3〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

ジメチルメトキシビニルシラン、ジメチルエトキシビニルシラン、ジエチルメトキシビニルシラン、ジエチルエトキシビニルシラン。

これらの中でも好ましい化合物として、ジメチルメトキシビニルシラン、ジメチルエトキシビニルシランが挙げられる。

[0153] ジビニルジシロキサン化合物〔10-4〕は、具体的には以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない：

1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラエチル-1, 3-ジビニルジシロキサン。

これらの中でも好ましい化合物として、1, 1, 3, 3-テトラメチル-

1, 3-ジビニルジシロキサンが挙げられる。

[0154] 加水分解重縮合物 [11] は、上述の加水分解重縮合物 [1] の製造方法を準用して製造することができる。すなわち、上述の加水分解重縮合物 [1] の製造方法におけるジアルコキシラン [3]、トリアルコキシシラン [4]、テトラアルコキシシラン [5] をそれぞれジアルコキシシラン [6]、トリアルコキシシラン [7]、テトラアルコキシシラン [8] に置き換え、加水分解重縮合物 [1] を加水分解重縮合物 [11] に置き換えることで、加水分解重縮合物 [11] の製造方法を説明することができる。

[0155] 次に、加水分解重縮合物 [11] とビニルシラン化合物 [10] とを反応させて (B) 成分を製造する方法について説明する。(B) 成分は、上述の加水分解重縮合物 [1] から (A) 成分を製造する方法を準用して製造することができる。すなわち、上述の加水分解重縮合物 [11] の製造方法におけるシラン化合物 [9]、クロロシラン化合物 [9-1]、シラノール化合物 [9-2]、モノアルコキシシラン化合物 [9-3]、ジシロキサン化合物 [9-4] をそれぞれビニルシラン化合物 [10]、クロロビニルシラン化合物 [10-1]、ビニルシラノール化合物 [10-2]、モノアルコキシビニルシラン化合物 [10-3]、ジビニルジシロキサン化合物 [10-4] に置き換え、SiH基、加水分解重縮合物 [1]、(A) 成分をそれぞれSi-CH=CH<sub>2</sub>基、加水分解重縮合物 [11]、(B) 成分に置き換えることで、加水分解重縮合物 [11] から (B) 成分を製造する方法を説明することができる。

[0156] ((C) 成分の入手方法)

(C) 成分は、市販品を使用してもよいし、合成したものを使用してもよい。(C) 成分は、従来知られている方法で合成することができる。

[0157] [硬化性シリコーン樹脂組成物の硬化物]

本発明の硬化物は、本発明の組成物を加熱することにより得ることができる。

[0158] 本発明の硬化物は、半導体装置用の封止材として利用することができ、中

でも光半導体装置用、パワー半導体装置用の封止材として好適である。光半導体装置用の封止材としては、ＬＥＤ用光学部材の封止材や半導体レーザー用光学部材の封止材などとして好適に利用することができ、中でも、ＬＥＤ用光学部材の封止材として特に好適である。

[0159] 一般的に、光半導体装置は各種の技術によりその光取り出し効率が高められているが、光半導体素子の封止材の透明度が低いと、当該封止材が光を吸収してしまい、これを用いた光半導体装置の光取り出し効率が低下する。その結果、高輝度な光半導体装置製品を得にくくなる傾向にある。さらに、光取り出し効率が低下した分のエネルギーは熱に変わり、光半導体装置の熱劣化の原因となるため好ましくない。

[0160] 本発明の硬化物は透明性に優れる。具体的には、本発明の硬化物は、通常 300 nm 以上、好ましくは 350 nm 以上、また、通常 900 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下の領域の波長において良好な光線透過率を有する。したがって、この領域に発光波長を有する光半導体装置に、本発明の硬化物を上記の封止材として用いれば、高輝度な光半導体装置を得られるため好ましい。なお、このことは、上記の領域外に発光波長を有する光半導体装置に、本発明の硬化物を封止材として用いることを妨げない。なお、上記の光線透過率は、紫外／可視分光光度計による透過率測定によって測定することができる。

[0161] また、本発明の硬化物は耐熱透明性に優れる。すなわち、本発明の硬化物は、高温条件下に長期間放置した場合でも、所定の波長を有する光における透過率が変動しにくい性質を有する。具体的には、本発明の硬化物は、200℃に100時間放置した前後において、通常 300 nm 以上、好ましくは 350 nm 以上、また、通常 900 nm 以下、好ましくは 500 nm 以下の領域の波長の光に対する透過率は良好な維持率を有する。したがって、この領域に発光波長を有する光半導体装置に、本発明の硬化物を封止材として用いれば、高輝度な光半導体装置を得られ、かつ、熱劣化しにくいため好ましい。なお、このことは、上記の領域外に発光波長を有する光半導体装置に、

本発明の硬化物を封止材として用いることを妨げない。なお、透過率の変動比は、紫外／可視分光光度計による透過率測定によって測定することができる。

[0162] 本発明の組成物を硬化させる方法は、特に限定されない。例えば、本発明の組成物を、使用すべき部位に注入、滴下、流延、注型、容器からの押出しなどの方法により、またはトランスファー成形や射出成形による一体成形によって、LEDのような封止対象物と組み合わせ、通常、45～300℃、好ましくは60～200℃で加熱することで、該組成物を硬化させて硬化物とし、該封止対象物を封止することができる。加熱温度が45℃以上であれば、得られる硬化物に粘着性が観測され難く、300℃以下であれば、得られる硬化物に発泡が観測され難く、実用的である。加熱時間は、特に限定されないが、0.5時間～12時間程度であってもよく、1時間～10時間程度が好ましい。加熱時間が0.5時間以上であれば、硬化が十分に進行するが、LED封止用など精度が要求される場合は、硬化時間を長めにすることが好ましい。

[0163] [封止材]

本発明の硬化物は、半導体装置用の封止材として用いることができ、特に光半導体装置用、パワー半導体装置用などの封止材として好適である。本発明の硬化物からなる封止材は、上述のように耐熱透明性に優れる。また、通常従来の付加硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物と同様に、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性に優れる。

[0164] [光半導体装置]

本発明の光半導体装置は、光半導体素子を少なくとも備える光半導体装置であって、本発明の硬化物によって該光半導体素子が少なくとも封止される。本発明の光半導体装置におけるその他の構成は特に限定されず、光半導体素子のほかにも部材を備えていてもよい。そのような部材の一例としては、例えば、ベース基板、引き出し配線、ワイヤー配線、制御素子、絶縁基板、反射材、ヒートシンク、導電部材、ダイボンダ材、ボンディングパッド

などが挙げられる。また、光半導体素子に加えて、部材の一部または全部が、本発明の硬化物で封止されていてもよい。

[0165] 本発明の光半導体装置としては、具体的には、発光ダイオード（ＬＥＤ）装置、半導体レーザー装置およびフォトカプラなどが挙げられるが、これらに限定されない。本発明の光半導体装置は、例えば、液晶ディスプレイなどのバックライト、照明、各種センサー、プリンターおよびコピー機などの光源、車両用計測器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライトならびにスイッチング素子などに好適に用いられる。

[0166] 本発明の光半導体装置の一例を図１に示す。図１に例示するように、光半導体装置１０は、封止材１と、光半導体素子２と、ボンディングワイヤー３とを光半導体基板６上に少なくとも備える。光半導体基板６は、リードフレーム５からなる底面と、反射材４からなる内周側面とから構成される凹部を有する。

[0167] 光半導体素子２は、リードフレーム５上に、ダイボンド材（図示せず）を用いて接続されている。光半導体素子２に備えられたボンディングパッド（図示せず）とリードフレーム５とは、ボンディングワイヤー３により電氣的に接続されている。反射材４は、光半導体素子２からの光を所定方向に反射させる作用を有する。光半導体基板６が有する上記凹部の領域内には、光半導体素子２を少なくとも封止するように封止材１が充填されている。このとき、ボンディングワイヤー３をも封止するように、封止材１が充填されていてもよい。封止材１は、本発明の硬化物からなる。封止材１の内部には、前述の蛍光体（図示せず）が含まれていてもよい。封止材１により、湿気、塵埃などから光半導体素子２を保護し、長期間に渡って信頼性を維持することができる。さらに、封止材１がボンディングワイヤー３をも封止することで、同時に、ボンディングワイヤー３が外れたり、切断したり、短絡したりすることによって生じる電氣的な不具合を防止することができる。

[0168] 本発明の硬化物は、後述するように、半導体用接着剤として用いることが

できる。したがって、上述のダイボンド材などとして採用することもできる。

[0169] 光半導体装置 10 において、本発明の硬化物からなる封止材 1 によって封止される光半導体素子 2 としては、例えば L E D、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、C C D（電荷結合素子）などが挙げられる。なお、図 1 に示す構造は、本発明の光半導体装置の一例にすぎず、反射材の構造、リードフレームの構造、光半導体素子の実装構造などは適宜変形され得る。

[0170] 図 1 で示される光半導体装置 10 を製造する方法は、特に限定されない。例えば、反射材 4 を備えたリードフレーム 5 に光半導体素子 2 をダイボンドし、この光半導体素子 2 とリードフレーム 5 とをボンディングワイヤー 3 によりワイヤーボンドし、次いで、光半導体素子の周囲に設けられた反射材の内側（リードフレームと反射材からなる凹部）に本発明の組成物を充填した後、50～250℃で加熱することにより硬化させて封止材 1 とする方法が挙げられる。

[0171] [半導体装置用接着剤]

本発明の組成物は、良好な密着性を有するため、半導体装置用接着剤として用いることができる。具体的には、例えば、半導体素子とパッケージを接着する場合、半導体素子とサブマウントを接着する場合、パッケージ構成要素同士を接着する場合、半導体装置と外部光学部材とを接着する場合などに、本発明の組成物を塗布、印刷、ポッティングなどすることにより用いることができる。本発明の組成物は耐熱性に優れるため、長時間高温や紫外光にさらされる高出力の光半導体装置用接着剤として用いた場合、長期使用に耐え得る高い信頼性を有する光半導体装置を提供することができる。

## 実施例

[0172] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0173] 以下の合成例、比較合成例で合成したシリコン樹脂の物性は、下記の方

法に従って測定し、評価した。

[0174] [S i H基及びS i -C H=C H<sub>2</sub>基の定量]

6 mLのサンプル管にシリコーン樹脂を20～30 mg秤量し、0.8 mLの重ジクロロメタンを加え、シリコーン樹脂を溶解させた。その溶液に2.0 μLのジメチルスルホキシド(0.0282 mmol)をマイクロシリンジで添加し、サンプル管を閉じ、溶液を攪拌して均一にして測定試料とした。その試料を<sup>1</sup>H-NMRで測定し、ジメチルスルホキシドのプロトン比と、H-S i基またはC H<sub>2</sub>=C H-S i基のプロトン比とを算出して、測定試料中のH-S i基またはC H<sub>2</sub>=C H-S i基のモル数を決定した。次いで、以下の式に従って、測定試料1 g中の各官能基の含有量を算出した：

シリコーン樹脂中の官能基のモル数(mmol)／測定試料量(mg) × 1000 = 測定試料1 g中の官能基量(mmol/g)。

なお、シリコーン樹脂の<sup>1</sup>H-NMR測定には、共鳴周波数400 MHzの核磁気共鳴装置(日本電子株式会社製、型番：ECA-400)を使用した。シリコーン樹脂中の各官能基のケミカルシフトを以下に示す：

Me-S i : 0.0～0.5 ppm (3H)、

H-S i : 4.0～5.0 ppm (1H)、

C H<sub>2</sub>=C H-S i : 5.5～6.5 ppm (3H)、

Ph-S i : 7.0～8.0 ppm (5H)。

[0175] [トルエンの定量]

6 mLのサンプル管にシリコーン樹脂を20～30 mg秤量し、0.8 mLの重ジクロロメタンを加え、シリコーン樹脂を溶解させた。サンプル管を閉じ、溶液を攪拌して均一にして測定試料とした。その試料を<sup>1</sup>H-NMRで測定し、シリコーン樹脂中のMe基およびPh基のプロトン比とトルエンのMe基のプロトン比を算出して、測定資料中のトルエン量を決定した。次いで、以下の式に従って、シリコーン樹脂中のトルエンの含有量を算出した：

(トルエンの分子量(mol/g) × Me(トルエン)の面積／3) ／ ( (PhSiO<sub>1.5</sub>の分子量(mol/g)) × (Phの面積 - (Me(トル

エン)の面積 $\times 5/3$ )) $\div 5$ ))+(( $\text{Me}_2\text{SiO}$ の分子量( $\text{mol/g}$ )) $\times \text{Me}$ の面積 $\times 6$ )+(トルエンの分子量( $\text{mol/g}$ ) $\times \text{Me}$ (トルエン)の面積 $\div 3$ ))=含有トルエン量( $\text{wt}\%$ )

なお、シリコーン樹脂の $^1\text{H}$ -NMR測定には、共鳴周波数400MHzの核磁気共鳴装置(日本電子株式会社製、型番:ECA-400)を使用した。シリコーン樹脂中の各官能基のケミカルシフトを以下に示す:

Me: 0.0~0.5 ppm (3H)、

Me(トルエン): 2.2~2.4 ppm (3H)、

Ph: 7.0~8.0 ppm (5H)。

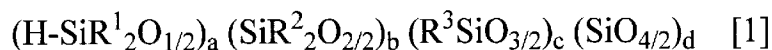
[0176] [HO-Si基の定量]

シリコーン樹脂200mgに、0.5mLの重クロロホルムを加えて溶解させ、緩和剤としてクロム(III)アセチルアセトナート錯体を10mg加えた。これにより調製した溶液を $^{29}\text{Si}$ -NMRで測定した。検出したシグナルを、表1に示すように、ピーク(a)~(p)に分類し、それぞれのピークを全積分値の和から百分率(積分比)として算出した。なお、シリコーン樹脂の $^{29}\text{Si}$ -NMR測定には、共鳴周波数400MHzの核磁気共鳴装置(日本電子株式会社製、型番:JNM-AL400)を使用した。

[表1]

| ピーク | 構造                                                   | 分子量<br>(g/mol) | ケミカルシフト<br>( $^{29}\text{Si}$ -NMR) |
|-----|------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------|
| (a) | $\text{Me}_2(\text{OH})\text{SiO}_{1/2}$             | 83.16          | -5~-15 ppm                          |
| (b) | $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$                        | 74.15          | -15~-25 ppm                         |
| (c) | $\text{Ph}(\text{OH})_2\text{SiO}_{1/2}$             | 147.2          | -55~-65 ppm                         |
| (d) | $\text{Ph}(\text{OH})\text{SiO}_{2/2}$               | 138.2          | -65~-75 ppm                         |
| (e) | $\text{PhSiO}_{3/2}$                                 | 129.2          | -75~-80 ppm                         |
| (f) | $\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}_{2/2}$               | 78.10          | -85~-95 ppm                         |
| (g) | $\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{3/2}$                 | 69.09          | -95~-105 ppm                        |
| (h) | $\text{SiO}_{4/2}$                                   | 60.08          | -105~-115 ppm                       |
| (i) | $\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$              | 67.16          | 0~-5 ppm                            |
| (j) | $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$ | 93.20          | -5~-10 ppm                          |
| (k) | $\text{H}(\text{OH})_2\text{SiO}_{1/2}$              | 71.11          | -60~-65 ppm                         |
| (l) | $\text{H}(\text{OH})\text{SiO}_{2/2}$                | 62.10          | -70~-80 ppm                         |
| (m) | $\text{HSiO}_{3/2}$                                  | 53.09          | -80~-90 ppm                         |
| (n) | $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})_2\text{SiO}_{1/2}$ | 97.15          | -60~-65 ppm                         |
| (o) | $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{OH})\text{SiO}_{2/2}$   | 88.14          | -65~-75 ppm                         |
| (p) | $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiO}_{3/2}$             | 79.13          | -75~-80 ppm                         |

[化23]



上記式 [1] における a、b、c、d の値は以下の式から算出することで決定した：

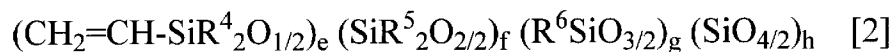
a = ピーク (i) 面積 / 全ピーク面積の和、

b = (ピーク (a) 面積 + ピーク (b) 面積) / 全ピーク面積の和、

c = (ピーク (c) 面積 + ピーク (d) 面積 + ピーク (e) 面積) / 全ピーク面積の和、

d = (ピーク (f) 面積 + ピーク (g) 面積 + ピーク (h) 面積) / 全ピーク面積の和。

[化24]



上記式〔2〕におけるe、f、g、hの値は以下の式から算出することで決定した：

$e = \text{ピーク (j) 面積} / \text{全ピーク面積の和}$ 、

$f = (\text{ピーク (a) 面積} + \text{ピーク (b) 面積}) / \text{全ピーク面積の和}$ 、

$g = (\text{ピーク (c) 面積} + \text{ピーク (d) 面積} + \text{ピーク (e) 面積}) / \text{全ピーク面積の和}$ 、

$h = (\text{ピーク (f) 面積} + \text{ピーク (g) 面積} + \text{ピーク (h) 面積}) / \text{全ピーク面積の和}$ 。

$^{29}\text{Si-NMR}$ において、 $\text{Me-Si}$ 基、 $\text{Ph-Si}$ 基、 $\text{H-Si}$ 基、 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}$ 基またはその他の基のピークが重なった場合は、 $^1\text{H-NMR}$ における $\text{Me-Si}$ 基、 $\text{Ph-Si}$ 基、 $\text{H-Si}$ 基、 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}$ 基またはその他の基のピークの積分面積に基づいて算出した。

比較合成例で合成したシリコン樹脂(DA1)および(DB1)ではさらに、以下の式に基づいてそれぞれ組成比を決定した：

$(\text{H-SiO}_{3/2})$ の組成比 $= (\text{ピーク (k) 面積} + \text{ピーク (l) 面積} + \text{ピーク (m) 面積}) / \text{全ピーク面積の和}$ 、

$(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})$ の組成比 $= (\text{ピーク (n) 面積} + \text{ピーク (o) 面積} + \text{ピーク (p) 面積}) / \text{全ピーク面積の和}$ 。

$\text{HO-Si}$ 基の含有量( $\text{mmol/g}$ )は、上述の方法で算出した積分比から以下の式に従って決定した：

$[A] = \text{ピーク (a) 積分比} + 2 \times \text{ピーク (c) 積分比} + \text{ピーク (d) 積分比} + 2 \times \text{ピーク (f) 積分比} + \text{ピーク (g) 積分比} + 2 \times \text{ピーク (k) 積分比} + \text{ピーク (l) 積分比} + 2 \times \text{ピーク (n) 積分比} + \text{ピーク (o) 積分比}$ 、

$[B] = \text{ピーク (a) 積分比} \times 83.16 + \text{ピーク (b) 積分比} \times 74.15 + \text{ピーク (c) 積分比} \times 147.2 + \text{ピーク (d) 積分比} \times 138.2 + \text{ピーク (e) 積分比} \times 129.2 + \text{ピーク (f) 積分比} \times 78.10 + \text{ピーク (g) 積分比} \times 69.09 + \text{ピーク (h) 積分比} \times 60.08 + \text{ピーク$

(i) 積分比×67.16+ピーク(j) 積分比×93.20+ピーク(k) 積分比×71.11+ピーク(l) 積分比×62.10+ピーク(m) 積分比×53.09+ピーク(n) 積分比×97.15+ピーク(o) 積分比×88.14+ピーク(p) 積分比×79.13、

$\text{HO-Si}$  基の含有量 (mmol/g) = ( $[A] / [B]$ ) × 1000  
。

$^{29}\text{Si}$ -NMRの測定において、ピーク(i)、およびピーク(j)がピーク(a)と重なるときは、 $^1\text{H}$ -NMRの測定により $\text{Ph-Si}$ と $\text{H-Si}$ の積分比、および $\text{Ph-Si}$ と $\text{CH=CH}_2\text{-Si}$ 、その他のピークがあればその他のピークの積分比の百分率をそれぞれ求め、 $^{29}\text{Si}$ -NMRのピーク(c) 積分比+ピーク(d) 積分比+ピーク(e) 積分比を算出し、 $^1\text{H}$ -NMRの積分比からピーク(i) およびピーク(j) の $^{29}\text{Si}$ -NMRの積分比を求め、ピーク(a)とピーク(i) およびピーク(j) との重なった積分値から算出したピーク(i) およびピーク(j) の積分比を差引き、ピーク(a) の積分値を算出した。その他のケースで $^{29}\text{Si}$ -NMRのピークが重なった場合は、上記の方法と同様に $^1\text{H}$ -NMRの積分比をもとに算出した。

[0177] [質量平均分子量 (Mw) 測定]

シリコーン樹脂の質量平均分子量 (Mw) は、下記条件のゲル透過クロマトグラフィ (略称: GPC) 法により、ポリスチレンを基準物質として検量線を作成して値を算出した:

装置: 東ソー株式会社製、製品名: HLC-8320GPC、

カラム: 東ソー株式会社製、製品名: TSK gel Super HZ 2000×4、3000×2、

溶離液: テトラヒドロフラン。

また、質量平均分子量 (Mw) が1500を超えるものに関しては、下記条件のゲル透過クロマトグラフィ (略称: GPC) 法により、ポリスチレンを基準物質として検量線を作成して値を算出した:

装置: 東ソー株式会社製、製品名: HLC-8320GPC、

カラム：東ソー株式会社製、製品名：TSK gel Super HZM-H × 2

溶離液：テトラヒドロフラン。

[0178] [屈折率]

シリコーン樹脂の屈折率は、屈折率計（京都電子工業株式会社製、型式：RA-600）を使用して測定した。

[0179] [粘度測定]

シリコーン樹脂の粘度について、回転粘度計（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：DV-III+PRO）と温度制御ユニット（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：THERMOSEL）を使用し、25℃における値を測定した。

[0180] [合成例1-1]

＜シリコーン樹脂（1-1）の合成＞

フッ素樹脂製の攪拌翼、ジムロート型還流器を具備した容積2 Lの3口フラスコに、120.2 g (1.0 mol) の  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、198.3 g (1.0 mol) の  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  を採取した。次いで、239.6 g の2-プロパノール、185.0 g の水および0.12 g の酢酸を該フラスコ内に加えて、該フラスコ内を6時間、連続的に100℃にて加温し、加水分解および縮合反応を行った。その後、反応液を室温に戻し、2 Lの分液ロートに移し、400 mLのトルエンおよび400 mLの水を加え、分液操作を行った後、水層を除去した。次いで400 mLの水により有機層の洗浄操作を2回行った。その後、有機層を回収し、エバポレーターにて、トルエンを減圧留去し、無色の粘性液体としてシリコーン樹脂（1-1）を得た。

シリコーン樹脂（1-1）の収量は160.8 gであり、質量平均分子量（ $M_w$ ）は1,000であり、組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.43}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.57}$  であり、 $\text{HO-Si}$  基の含有量は7.8 mmol/g（13質量%）で

あった。

[0181] [合成例 1-2]

＜シリコン樹脂（A1）の合成＞

39.7 g のシリコン樹脂（I-1）、119 g のトルエン、39.7 g のメタノール、8.3 g の 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび 0.20 mL の 70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4 時間後、分液ロートに反応溶液を移し、119 g の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を 4 回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去（130℃、2 時間）を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（A1）を得た。

シリコン樹脂（A1）の収量は 42.5 g、質量平均分子量（Mw）は 1,900、粘度は 200 cP であり、組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.31} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.42} (\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.27}$  であり、H-Si 基の含有量は 2.8 mmol/g であり、HO-Si 基の含有量は 2.0 mmol/g（3.4 質量%）であった。

[0182] [合成例 1-3]

＜シリコン樹脂（B1）の合成＞

19.9 g のシリコン樹脂（I-1）、59.7 g のトルエン、19.9 g のメタノール、5.76 g の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび 1.98 mL の 70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4 時間後、分液ロートに反応溶液を移し、59.7 g の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を 4 回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去（130℃、2 時間）を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（B1）を得た。

シリコン樹脂（B1）の収量は 20.6 g、質量平均分子量（Mw）は 1,800、粘度は 350 cP であり、組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.32} (\text{Ph}$

$\text{SiO}_{3/2})_{0.45} (\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.23}$ であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 基の含有量は $2.3 \text{ mmol/g}$ であり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は $2.1 \text{ mmol/g}$  ( $3.6 \text{ 質量\%}$ )であった。

[0183] [合成例 2-1]

<シリコン樹脂 (1-2) の合成>

$120.2 \text{ g}$  ( $1.0 \text{ mol}$ ) の  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  および  $198.3 \text{ g}$  ( $1.0 \text{ mol}$ ) の  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  の代わりに、 $114.2 \text{ g}$  ( $0.95 \text{ mol}$ ) の  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、 $188.4 \text{ g}$  ( $0.95 \text{ mol}$ ) の  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  および  $13.0 \text{ g}$  ( $0.063 \text{ mol}$ ) の  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  を用いた以外は、合成例 1-1 と同様の操作を行った。その結果、無色の粘性液体としてシリコン樹脂 (1-2) を得た。

シリコン樹脂 (1-2) の収量は  $163.0 \text{ g}$  であり、質量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $900$  であり、生成物の組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.41} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.52} (\text{SiO}_{4/2})_{0.06}$  であり、 $\text{HO}-\text{Si}$  基の含有量は  $8.5 \text{ mmol/g}$  ( $14 \text{ 質量\%}$ ) であった。

[0184] [合成例 2-2]

<シリコン樹脂 (A2) の合成>

$55.8 \text{ g}$  のシリコン樹脂 (1-2)、 $167.4 \text{ g}$  のトルエン、 $55.8 \text{ g}$  のメタノール、 $12.7 \text{ g}$  の 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび  $0.30 \text{ mL}$  の  $70\%$  濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4 時間後、分液ロートに反応溶液を移し、 $167.4 \text{ g}$  の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を 4 回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去 ( $130^\circ\text{C}$ 、2 時間) を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂 (A2) を得た。

シリコン樹脂 (A2) の収量は  $55.1 \text{ g}$  であり、質量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $1,000$  であり、粘度は  $140 \text{ cP}$  であり、組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.21} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45} (\text{SiO}_{4/2})_{0.06} (\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.28}$  であり、

H-Si基の含有量は2.6 mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.9 mmol/g (4.9質量%)であった。

[0185] [合成例2-3]

<シリコン樹脂(B2)の合成>

27.9 gのシリコン樹脂(1-2)、83.7 gのトルエン、27.9 gのメタノール、8.81 gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび3.03 mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、83.7 gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去(130℃、2時間)を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(B2)を得た。

シリコン樹脂(B2)の収量は29.5 gであり、質量平均分子量(Mw)は1,100であり、粘度は200 cPであり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.26} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.42} (\text{SiO}_{4/2})_{0.05} (\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.27}$ であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 基の含有量は2.7 mmol/gであり、HO-Si基の含有量は1.7 mmol/g (2.9質量%)であった。

[0186] [合成例3-1]

<シリコン樹脂(1-3)の合成>

120.2 g (1.0 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ および198.3 g (1.0 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ の代わりに、108.2 g (0.90 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、178.5 g (0.90 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および26.0 g (0.125 mol)の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を用いた以外は、合成例1-1と同様の操作を行った。その結果、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(1-3)を得た。

シリコン樹脂(1-3)の収量は154.2 gであり、質量平均分子量(Mw)は900であり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.56} (\text{SiO}_{4/2})_{0.10}$ であり、HO-Si基の含有量は8.5 mmol/g (14

質量%)であった。

[0187] [合成例3-2]

＜シリコン樹脂(A3)の合成＞

57.4gのシリコン樹脂(1-3)、172.2gのトルエン、57.4gのメタノール、16.4gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび0.39mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、172.2gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去(130℃、2時間)を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(A3)を得た。

シリコン樹脂(A3)の収量は58.4gであり、質量平均分子量( $M_w$ )は1,100であり、粘度は180cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.15} (PhSiO_{3/2})_{0.46} (SiO_{4/2})_{0.07} (H(Me)_2SiO_{1/2})_{0.33}$ であり、H-Si基の含有量は3.2mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.7mmol/g(4.6質量%)であった。

[0188] [合成例3-3]

＜シリコン樹脂(B3)の合成＞

28.7gのシリコン樹脂(1-3)、86.1gのトルエン、28.7gのメタノール、11.4gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび3.92mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、86.1gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去(130℃、2時間)を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(B3)を得た。

シリコン樹脂(B3)の収量は32.7gであり、質量平均分子量( $M_w$ )は1,300であり、粘度は230cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.15} (PhSiO_{3/2})_{0.46} (SiO_{4/2})_{0.07} (H(Me)_2SiO_{1/2})_{0.33}$ であり、H-Si基の含有量は3.2mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.7mmol/g(4.6質量%)であった。

$2)_{0.20} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.43} (\text{SiO}_{4/2})_{0.07} (\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.30}$ であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 基の含有量は $2.8 \text{ mmol/g}$ であり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は $1.7 \text{ mmol/g}$  ( $2.9 \text{ 質量\%}$ )であった。

[0189] [合成例4-1]

<シリコン樹脂(1-4)の合成>

$120.2 \text{ g}$  ( $1.0 \text{ mol}$ )の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ および $198.3 \text{ g}$  ( $1.0 \text{ mol}$ )の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ の代わりに、 $96.2 \text{ g}$  ( $0.80 \text{ mol}$ )の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、 $158.6 \text{ g}$  ( $0.80 \text{ mol}$ )の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および $52.1 \text{ g}$  ( $0.25 \text{ mol}$ )の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を用いた以外は、合成例1-1と同様の操作を行った。その結果、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(1-4)を得た。

シリコン樹脂(1-4)の収量は $143.4 \text{ g}$ であり、質量平均分子量(Mw)は $1,100$ であり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.34} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.51} (\text{SiO}_{4/2})_{0.15}$ であり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は $7.7 \text{ mmol/g}$  ( $13 \text{ 質量\%}$ )であった。

[0190] [合成例4-2]

<シリコン樹脂(A4)の合成>

$173.7 \text{ g}$ のシリコン樹脂(1-4)、 $521.1 \text{ g}$ のトルエン、 $173.7 \text{ g}$ のメタノール、 $31.4 \text{ g}$ の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび $0.75 \text{ mL}$ の70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、 $521.1 \text{ g}$ の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去( $130^\circ\text{C}$ 、2時間)を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(A4)を得た。

シリコン樹脂(A4)の収量は $165.7 \text{ g}$ であり、質量平均分子量(Mw)は $1,500$ であり、粘度は $4,000 \text{ cP}$ であり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.16} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45} (\text{SiO}_{4/2})_{0.15} (\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.24}$

であり、 $\text{H-Si}$  基の含有量は  $2.2 \text{ mmol/g}$  であり、 $\text{HO-Si}$  基の含有量は  $3.1 \text{ mmol/g}$  ( $5.3$  質量%) であった。

[0191] [合成例 4-3]

<シリコン樹脂 (B4) の合成>

91.4 g のシリコン樹脂 (I-4)、274.2 g のトルエン、91.4 g のメタノール、23.0 g の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび 7.90 mL の 70% 濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4 時間後、分液ロートに反応溶液を移し、274.2 g の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を 4 回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去 ( $130^\circ\text{C}$ 、2 時間) を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂 (B4) を得た。

シリコン樹脂 (B4) の収量は 99.2 g、質量平均分子量 (Mw) は 1,400、粘度は 2,500 cP であり、組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.23}$  ( $\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}$  ( $\text{SiO}_{4/2})_{0.13}$  ( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.23}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH-Si}$  基の含有量は  $2.2 \text{ mmol/g}$  であり、 $\text{HO-Si}$  基の含有量は  $1.9 \text{ mmol/g}$  ( $3.2$  質量%) であった。

[0192] [合成例 5-1]

<シリコン樹脂 (I-5) の合成>

120.2 g ( $1.0 \text{ mol}$ ) の  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$  および 198.3 g ( $1.0 \text{ mol}$ ) の  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  の代わりに、90.2 g ( $0.75 \text{ mol}$ ) の  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、148.7 g ( $0.75 \text{ mol}$ ) の  $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$  および 65.1 g ( $0.313 \text{ mol}$ ) の  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  を用いた以外は、合成例 1-1 と同様の操作を行った。その結果、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂 (I-5) を得た。

シリコン樹脂 (I-5) の収量は 137.7 g であり、質量平均分子量 (Mw) は 1,300 であり、組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.28}$  ( $\text{PhSiO}_{3/2})_{0.53}$  ( $\text{SiO}_{4/2})_{0.19}$  であり、 $\text{HO-Si}$  基の含有量は  $7.4 \text{ mmol/g}$  (

13質量%)であった。

[0193] <シリコン樹脂(A5)の合成>

28.6gのシリコン樹脂(1-5)、85.8gのトルエン、28.6gのメタノール、5.69gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび0.14mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、85.8gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去(130℃、2時間)を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(A5)を得た。

シリコン樹脂(A5)の収量は27.5gであり、質量平均分子量(M<sub>w</sub>)は1,600であり、粘度は15,000cPであり、組成比は(Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.13</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.43</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>0.21</sub>(H(Me)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.23</sub>であり、H-Si基の含有量は2.1mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.7mmol/g(4.6質量%)であった。

[0194] <シリコン樹脂(B5)の合成>

14.3gのシリコン樹脂(1-5)、42.9gのトルエン、14.3gのメタノール、3.95gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび1.36mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、42.9gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去(130℃、2時間)を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(B5)を得た。

シリコン樹脂(B5)の収量は15.2gであり、質量平均分子量(M<sub>w</sub>)は1,500であり、粘度は23,000cPであり、組成比は(Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>0.18</sub>(PhSiO<sub>3/2</sub>)<sub>0.40</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>0.19</sub>(CH<sub>2</sub>=CH(Me)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>)<sub>0.23</sub>であり、CH<sub>2</sub>=CH-Si基の含有量は2.3mmol/gであり

、 $\text{Si}-\text{OH}$ 基の含有量は $1.7 \text{ mmol/g}$ （ $2.9$ 質量％）であった。

[0195] [合成例6-1]

＜シリコン樹脂（I-6）の合成＞

$120.2 \text{ g}$ （ $1.0 \text{ mol}$ ）の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ および $198.3 \text{ g}$ （ $1.0 \text{ mol}$ ）の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ の代わりに、 $84.2 \text{ g}$ （ $0.70 \text{ mol}$ ）の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、 $138.8 \text{ g}$ （ $0.70 \text{ mol}$ ）の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および $78.1 \text{ g}$ （ $0.375 \text{ mol}$ ）の $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を用いた以外は、合成例1-1と同様の操作を行った。その結果、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（I-6）を得た。

シリコン樹脂（I-6）の収量は $140.8 \text{ g}$ であり、質量平均分子量（ $M_w$ ）は $1,500$ であり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.29}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.44}(\text{SiO}_{4/2})_{0.27}$ であり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は $6.8 \text{ mmol/g}$ （ $12$ 質量％）であった。

[0196] [合成例6-2]

＜シリコン樹脂（A6）の合成＞

$47.9 \text{ g}$ のシリコン樹脂（I-6）、 $143.7 \text{ g}$ のトルエン、 $47.9 \text{ g}$ のメタノール、 $10.9 \text{ g}$ の $1,1,3,3$ -テトラメチルジシロキサンおよび $0.26 \text{ mL}$ の $70\%$ 濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、 $143.7 \text{ g}$ の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去（ $130^\circ\text{C}$ 、2時間）を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（A6）を得た。

シリコン樹脂（A6）の収量は $59.3 \text{ g}$ であり、質量平均分子量（ $M_w$ ）は $1,900$ であり、粘度は $280,000 \text{ cP}$ であり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{SiO}_{4/2})_{0.22}(\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.23}$ であり、 $\text{H}-\text{Si}$ 基の含有量は $1.6 \text{ mmol/g}$ であり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は $2.5 \text{ mmol/g}$ （ $4.3$ 質量％）であった。

## [0197] [合成例6-3]

## ＜シリコン樹脂（B6）の合成＞

23.9 gのシリコン樹脂（I-6）、71.7 gのトルエン、23.9 gのメタノール、7.55 gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび2.60 mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、71.7 gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、加熱による減圧留去（130℃、2時間）を行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（B6）を得た。

シリコン樹脂（B6）の収量は32.0 gであり、質量平均分子量（Mw）は1,900であり、粘度は280,000 cPであり、組成比は（ $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ）<sub>0.19</sub>（ $\text{PhSiO}_{3/2}$ ）<sub>0.39</sub>（ $\text{SiO}_{4/2}$ ）<sub>0.21</sub>（ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$ ）<sub>0.21</sub>であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 基の含有量は1.9 mmol/gであり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は1.6 mmol/g（2.7質量%）であった。

## [0198] [比較合成例]

## ＜シリコン樹脂（DA1）の合成＞

120.2 g（1.0 mol）の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ および198.3 g（1.0 mol）の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ の代わりに、92.57 g（0.77 mol）の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、152.68 g（0.77 mol）の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および47.05 g（0.385 mol）の $\text{HSi}(\text{OMe})_3$ を用いた以外は、合成例1-1と同様の操作を行った。その結果、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（DA1）を得た。

シリコン樹脂（DA1）の収量は144.2 gであり、質量平均分子量（Mw）は1,400であり、粘度は34,000 cPであり、組成比は（ $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ）<sub>0.34</sub>（ $\text{PhSiO}_{3/2}$ ）<sub>0.42</sub>（ $\text{HSiO}_{3/2}$ ）<sub>0.24</sub>であり、 $\text{H}-\text{Si}$ 基の含有量は1.5 mmol/gであり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は7.

2 mmol/g (12質量%)であった。

[0199] <シリコーン樹脂(DA2)の合成>

フッ素樹脂製の攪拌翼、ジムロート型還流器を具備した容積2 Lの3口フラスコに、48.1 g (0.40 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、79.3 g (0.40 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および13.4 g (0.10 mol)の1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを採取した。次いで、106 gの2-プロパノール、79.3 gの水および0.06 gの酢酸を該フラスコ内に加えて、該フラスコ内を6時間、連続的に100℃にて加温し、加水分解および縮合反応を行った。その後、反応液を室温に戻し、1 Lの分液ロートに移し、200 mLのトルエンおよび200 mLの水を加え、分液操作を行った後、水層を除去した。次いで200 mLの水により有機層の洗浄操作を2回行った。その後、有機層を回収し、エバポレーターにて、トルエンを減圧留去し、無色の粘性液体としてシリコーン樹脂(DA2)を得た。

シリコーン樹脂(DA2)の収量は81.6 gであり、質量平均分子量(Mw)は650であり、粘度は300 cPであり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.38}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.22}$ であり、H-Si基の含有量は1.55 mmol/gであり、HO-Si基の含有量は4.7 mmol/g (8.0質量%)であった。

[0200] <シリコーン樹脂(DB1)の合成>

120.2 g (1.0 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ および198.3 g (1.0 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ の代わりに、92.57 g (0.77 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、152.68 g (0.77 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および57.07 g (0.385 mol)の $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OMe})_3$ を用いた以外は、合成例1-1と同様の操作を行った。その結果、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂(DB1)を得た。

シリコーン樹脂(DB1)の収量は122.3 gであり、質量平均分子量(Mw)は1,200であり、粘度は3,700 cPであり、組成比は(M

$\text{e}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.33}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.47}(\text{CH}_2=\text{CHSiO}_{3/2})_{0.20}$ であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 基の含有量は $1.7\text{ mmol/g}$ であり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は $10.7\text{ mmol/g}$  (18質量%)であった。

[0201] <シリコーン樹脂(DB2)の合成>

フッ素樹脂製の攪拌翼、ジムロート型還流器を具備した容積2 Lの3口フラスコに、30.1 g (0.25 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、49.6 g (0.25 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および11.7 g (0.063 mol)の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンを採取した。次いで、59.9 gの2-プロパノール、46.3 gの水および0.03 gの酢酸を該フラスコ内に加えて、該フラスコ内を6時間、連続的に $100^\circ\text{C}$ にて加温し、加水分解および縮合反応を行った。その後、反応液を室温に戻し、1 Lの分液ロートに移し、100 mLのトルエンおよび100 mLの水を加え、分液操作を行った後、水層を除去した。次いで100 mLの水により有機層の洗浄操作を2回行った。その後、有機層を回収し、エバポレーターにて、トルエンを減圧留去し、無色の粘性液体としてシリコーン樹脂(DB2)を得た。

シリコーン樹脂(DB2)の収量は39.8 gであり、質量平均分子量(Mw)は1,000であり、粘度は12,000 cPであり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.42}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.54}(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2)_{0.03}$ であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 基の含有量は $0.05\text{ mmol/g}$ であり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は $8.6\text{ mmol/g}$  (15質量%)であった。

[0202] <シリコーン樹脂(DB3)の合成>

48.1 g (0.40 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、79.3 g (0.40 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および13.4 g (0.10 mol)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの代わりに、48.1 g (0.40 mol)の $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OMe})_2$ 、79.3 g (0.40 mol)の $\text{PhSi}(\text{OMe})_3$ および23.2 g (0.20 mol)のジメチルビニルメトキシシランを用いることと、6時間、連続的に $100^\circ\text{C}$ で加温する代わりに、

15時間、連続的に100℃で加温すること以外は、上記＜シリコーン樹脂（DA2）の合成＞と同様の操作を行った。その結果、無色の粘性液体としてシリコーン樹脂（DB3）を得た。

シリコーン樹脂（DB3）の収量は89.3gであり、質量平均分子量（ $M_w$ ）は630であり、粘度は300cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.37} (PhSiO_{3/2})_{0.47} (CH_2=CH(Me)_2SiO_{1/2})_{0.16}$ であり、 $CH_2=CH-Si$ 基の含有量は1.30mmol/gであり、 $HO-Si$ 基の含有量は6.8mmol/g（12質量%）であった。

[0203] 合成したシリコーン樹脂（A1）～（A6）、シリコーン樹脂（B1）～（B6）およびシリコーン樹脂（DA1）～（DA2）、（DB1）～（DB3）における組成比および各物性値（ $HO-Si$ 基の含有量、 $SiH$ 基または $Si-CH=CH_2$ 基の含有量、質量平均分子量、粘度、屈折率、透明性）について表2に示す。表2中、Viはビニル基（ $CH_2=CH-$ 基）を表す。

[表2]

| シリコーン樹脂            |                                          | (A1)   | (A2)   | (A3)   | (A4)   | (A5)   | (A6)    | (DA1)  | (DA2)  |        |
|--------------------|------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| 組成比                | (H-Me <sub>2</sub> SiO <sub>1/2</sub> )  | 0.27   | 0.28   | 0.33   | 0.24   | 0.23   | 0.23    | —      | 0.22   |        |
|                    | (Me <sub>2</sub> SiO <sub>2/2</sub> )    | 0.31   | 0.21   | 0.15   | 0.16   | 0.13   | 0.15    | 0.34   | 0.38   |        |
|                    | (PhSiO <sub>3/2</sub> )                  | 0.42   | 0.45   | 0.46   | 0.45   | 0.43   | 0.40    | 0.42   | 0.40   |        |
|                    | (SiO <sub>4/2</sub> )                    | —      | 0.06   | 0.07   | 0.15   | 0.21   | 0.22    | —      | —      |        |
|                    | (H-SiO <sub>3/2</sub> )                  | —      | —      | —      | —      | —      | —       | 0.24   | —      |        |
| HO-Si基含有量 [mmol/g] |                                          | 2.0    | 2.9    | 2.7    | 3.1    | 2.7    | 2.5     | 7.2    | 4.7    |        |
| H-Si基含有量 [mmol/g]  |                                          | 2.8    | 2.6    | 3.2    | 2.2    | 2.1    | 1.6     | 1.5    | 1.6    |        |
| 質量平均分子量 [Mw]       |                                          | 1,900  | 1,000  | 1,100  | 1,500  | 1,600  | 1,900   | 1,400  | 650    |        |
| 粘度 [cP]            |                                          | 200    | 140    | 180    | 4,000  | 15,000 | 280,000 | 34,000 | 300    |        |
| 屈折率                |                                          | 1.4879 | 1.4925 | 1.4937 | 1.5007 | 1.5018 | 1.4998  | 1.5021 | 1.4786 |        |
| 透明性                | 365nm 透過率                                | 99%    | 99%    | 98%    | 97%    | 99%    | 98%     | 98%    | 99%    |        |
|                    | 405nm 透過率                                | 99%    | 100%   | 99%    | 98%    | 99%    | 99%     | 99%    | 100%   |        |
| シリコーン樹脂            |                                          | (B1)   | (B2)   | (B3)   | (B4)   | (B5)   | (B6)    | (DB1)  | (DB2)  | (DB3)  |
| 組成比                | (Vi-Me <sub>2</sub> SiO <sub>1/2</sub> ) | 0.23   | 0.27   | 0.30   | 0.23   | 0.23   | 0.21    | —      | 0.03   | 0.16   |
|                    | (Me <sub>2</sub> SiO <sub>2/2</sub> )    | 0.32   | 0.26   | 0.20   | 0.23   | 0.18   | 0.19    | 0.33   | 0.42   | 0.37   |
|                    | (PhSiO <sub>3/2</sub> )                  | 0.45   | 0.42   | 0.43   | 0.41   | 0.40   | 0.39    | 0.47   | 0.54   | 0.47   |
|                    | (SiO <sub>4/2</sub> )                    | —      | 0.05   | 0.07   | 0.13   | 0.19   | 0.21    | —      | —      | —      |
|                    | (Vi-SiO <sub>3/2</sub> )                 | —      | —      | —      | —      | —      | —       | 0.20   | —      | —      |
| HO-Si基含有量 [mmol/g] |                                          | 2.1    | 1.7    | 1.7    | 1.9    | 1.7    | 1.6     | 10.7   | 8.6    | 6.8    |
| Vi-Si基含有量 [mmol/g] |                                          | 2.3    | 2.7    | 2.8    | 2.2    | 2.3    | 1.9     | 1.7    | 0.05   | 1.30   |
| 質量平均分子量 [Mw]       |                                          | 1,800  | 1,100  | 1,300  | 1,400  | 1,500  | 1,900   | 1,200  | 1,000  | 630    |
| 粘度 [cP]            |                                          | 350    | 200    | 230    | 2,500  | 23,000 | 280,000 | 3,700  | 12,000 | 300    |
| 屈折率                |                                          | 1.4944 | 1.4944 | 1.4945 | 1.4970 | 1.5008 | 1.4989  | 1.4978 | 1.5059 | 1.4895 |
| 透明性                | 365nm 透過率                                | 98%    | 99%    | 98%    | 98%    | 99%    | 98%     | 99%    | 99%    | 95%    |
|                    | 405nm 透過率                                | 99%    | 99%    | 99%    | 99%    | 99%    | 99%     | 99%    | 100%   | 98%    |

[0204] &lt;硬化性シリコーン樹脂組成物およびその硬化物&gt;

調製した組成物の粘度、該組成物から得られる硬化物の物理特性（硬度、密着性、耐熱性、透明性、耐熱透明性、線熱膨張係数、5%重量減少温度、接着強度）、硬化開始温度および硬化時の外観を次のようにして測定した。なお、測定に用いる組成物は、（A）成分のシリコーン樹脂〔シリコーン樹脂（A1）～（A6）、（DA1）～（DA2）〕と、（B）成分のシリコーン樹脂〔シリコーン樹脂（B1）～（B6）、（DB1）～（DB3）〕を2：1の質量比で配合し、（C）成分の白金触媒と混合して実施例1～6および比較例1～3の組成物を調製した。ここで、白金触媒としては、組成物全体量に対して、白金原子の含有量が質量単位で0.03ppmとなるように白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を用いた。

[0205]      [組成物の粘度]

調製した組成物の粘度について、回転粘度計（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：DV-III+PRO）と温度制御ユニット（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：THERMOSEL）を使用し、せん断速度30[1/s]で、25℃における値を測定した。

[0206]      [硬化物の硬度]

調製した組成物を型（25mmφ）に流し込み、空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱して厚さが4～5mmの硬化物を作製した。この硬化物のショアAまたはショアDの硬度を、デュロメーター（株式会社テクロック製、型式：GS-719R、GS-720R）を用いて、JIS K 7215「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定の方法により測定した。なお、比較例2および比較例3では、組成物が硬化しなかったので測定を行わなかった。

[0207]      [硬化物の密着性]

調製した組成物を3528SMD型PPA樹脂パッケージ（3528表面実装型ポリフタルアミド樹脂パッケージ）（3.5mm×2.8mm×0.9mm）に流し込み、空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時

間加熱して硬化物とした検体を16検体作製した。これらの検体を光学顕微鏡で確認し、硬化物がパッケージから剥離していたものを「剥離」、剥離していなかったものを「密着」と評価した。16検体中、「密着」と評価した検体の数を「合格数」として計上した。なお、比較例2および比較例3では、組成物が硬化しなかったので測定を行わなかった。

[0208] [硬化物の透明性]

調製した組成物を型(22mmφ)に流し込み、空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱して22mmφ、2mm厚の硬化物を作製した。紫外可視分光光度計(株式会社島津製作所製、型番:UV-3150)を使用して、この硬化物の405nm、365nm波長領域における透過率を測定した。なお、比較例2および比較例3では、組成物が硬化しなかったので測定を行わなかった。

[0209] [硬化物の耐熱透明性]

調製した組成物を型(22mmφ)に流し込み、空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱して22mmφ、2mm厚の硬化物を作製した。この硬化物を200℃、100時間加熱した後、紫外可視分光光度計(株式会社島津製作所製、型番:UV-3150)を使用し、405nm、365nm波長領域における透過率を測定した。なお、比較例2および比較例3では、組成物が硬化しなかったので測定を行わなかった。

[0210] [硬化物の線熱膨張係数]

調製した組成物0.7gをフッ素樹脂製チューブ(内径:5.8mmφ、高さ:1.8mm)に加えて空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱して硬化物を作製した。この硬化物の線熱膨張係数を、Thermoplus TMA8310(リガク株式会社製)を用いて、硬化物を空气中、5℃/分の昇温速度で25℃から200℃まで加熱して測定した。この測定は2回行い、測定値は2回目のものを採用した。なお、比較例2および比較例3では、組成物が硬化しなかったので測定を行わなかった。

[0211] [5%重量減少温度( $T_{d5}$ )]

調製した組成物を空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱して硬化物を作製した。この硬化物を、熱重量－示差熱同時測定装置（Thermogravimetric／Differential Thermal Analysis、略称：TG－DTA）としてThermoPlus TG8120（リガク株式会社製）を用いて、空气中、5℃／分の昇温速度で25℃から500℃まで加熱し、5%重量減少するときの温度（ $T_{d5}$ ）を測定した。なお、比較例2および比較例3では、組成物が硬化しなかったので測定を行わなかった。

[0212]      [硬化物の接着強度]

調製した組成物と、直径50μmのジルコニアボールとを混合したものを、ガラスチップ（5.0mm×5.0mm×1.1mm）と、ガラス基板（50mm×50mm×3.0mm）またはアルミナ基板（50mm×50mm×2.0mm）との間に挟んだ状態で空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱して硬化させた。作製した試料の接着力（接着強度）をボンドテスター（デジ・ジャパン株式会社製、型式：Dage 4000 Plus）により測定した。測定時に硬化物が破壊され接着強度の値が得られなかったものを「凝集破壊」と表記した。なお、比較例2および比較例3では、組成物が硬化しなかったので測定を行わなかった。

[0213]      [硬化開始温度]

調製後に10分間静置した組成物を、回転粘度計（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：DV-II+PRO）と温度制御ユニット（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：THERMOSEL）を用いて、せん断速度30 [1/s] で、2.09℃／minの昇温速度で25℃から150℃まで一定昇温したときの粘度の経時変化を測定した。粘度が30,000cPを超えたときの温度を硬化開始温度として評価した。

[0214]      [硬化時の外観]

調製した組成物1gを、ガラスモールド（22mmφ）に薄く広げた。そ

の後、空气中 90℃で 1 時間加熱し、さらに 150℃で 4 時間加熱して硬化物を作製した。作製した硬化物を 25℃に自然冷却した。同様にして、3 個の試験体を作製した。試験体の概観を目視で確認し、全ての試験体において、透明で、発泡およびクラックの発生が観測されない状態を「良好」、いずれかの試験体において、硬化物中に泡が観測される状態を「発泡」、いずれかの試験体において、組成物が硬化せずに粘性液体のままである状態を「未硬化」と評価した。

[0215] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 の組成物及び硬化物の評価結果を表 3 に示す。

[表3]

|                         |                       | 実施例 1  | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5  | 実施例 6   | 比較例 1  | 比較例 2 | 比較例 3 |
|-------------------------|-----------------------|--------|-------|-------|-------|--------|---------|--------|-------|-------|
| 組成物                     | (A) 成分                | (A1)   | (A2)  | (A3)  | (A4)  | (A5)   | (A6)    | (DA1)  | (DA2) | (DA2) |
|                         | (B) 成分                | (B1)   | (B2)  | (B3)  | (B4)  | (B5)   | (B6)    | (DB1)  | (DB2) | (DB3) |
|                         | 白金原子量                 | 0.3ppm |       |       |       |        |         |        |       |       |
|                         | 粘度                    | 200    | 100   | 200   | 2,800 | 23,000 | 120,000 | 12,000 | 400   | 300   |
|                         | Si－OH基含有量<br>[mmol/g] | 2.0    | 2.5   | 2.4   | 2.7   | 2.4    | 2.2     | 8.4    | 6.0   | 5.4   |
| ショア<br>硬度               | ショアA                  | A40    | A8    | A42   | A78   | A92    | A92     | A94    | —     | —     |
|                         | ショアD                  | —      | —     | —     | D18   | D58    | D69     | D60    | —     | —     |
| 密着性試験 (合格数/16 検体)       |                       | 16/16  | 8/16  | 16/16 | 16/16 | 16/16  | 3/16    | 0/16   | —     | —     |
| 硬化物の<br>透明性             | 365nm 透過率             | 89%    | 88%   | 89%   | 89%   | 89%    | 89%     | 43%    | —     | —     |
|                         | 405nm 透過率             | 90%    | 90%   | 90%   | 90%   | 90%    | 90%     | 45%    | —     | —     |
| 硬化物の<br>耐熱透明性           | 365nm 透過率             | 81%    | 80%   | 80%   | 80%   | 79%    | 80%     | —      | —     | —     |
|                         | 405nm 透過率             | 88%    | 89%   | 88%   | 88%   | 88%    | 88%     | —      | —     | —     |
| 線熱膨張係数 [ppm]            |                       | 248    | 295   | 242   | 214   | 195    | 153     | 162    | —     | —     |
| 耐熱性：T <sub>d5</sub> [℃] |                       | 335    | 285   | 395   | 408   | 397    | 405     | 439    | —     | —     |
| 接 着 強 度<br>[N]          | ガラス                   | 凝集破壊   | 凝集破壊  | 凝集破壊  | 187   | 261    | 269     | 25     | —     | —     |
|                         | アルミナ                  | 凝集破壊   | 凝集破壊  | 凝集破壊  | 117   | 244    | 202     | 43     | —     | —     |
| 硬化開始温度 [℃]              |                       | 79     | 60    | 58    | 74    | 67     | 64      | >150   | >150  | >150  |
| 硬化物の外観                  |                       | 良好     | 良好    | 良好    | 良好    | 良好     | 良好      | 発泡     | 未硬化   | 未硬化   |

[0216] (A) 成分または (B) 成分のシリコーン樹脂における (SiO)<sub>4/2</sub>の組成

比が0.1以上である実施例4～6においては、ショアA硬度が70を超え、ショアD硬度が10を超えた。

[0217] (A)成分または(B)成分のシリコン樹脂における $(\text{SiO})_{4/2}$ の組成比が0.1以上である実施例4～6においては、接着強度が100Nを超えた。実施例1～3においては樹脂の破壊（凝集破壊）が観測され、測定値を検出できなかった。一方、比較例1では接着強度が50N未満であった。

[0218] また、密着性試験においては、比較例1では硬化物が「発泡」しており、パッケージが良好に封止された検体がなかったのに対し、実施例1～6では密着した検体が観測された。特に、実施例1～5では半分以上の検体で「密着」が観測され、実施例1および実施例3～5では16検体全てにおいて「密着」が観測された。

[0219] 硬化物の透明性試験においては、実施例1～6の硬化物は、波長365nmでは88%以上、波長405nmでは90%以上の高い透明性を示した。これに対し、比較例1の硬化物では透過率が45%以下であった。この原因は硬化物の発泡によると考えられる。また、硬化物を200℃で100時間連続加熱した後の透明性（耐熱透明性）については、実施例1～6の硬化物は、波長405nmでは88%以上、波長365nmでは79%以上の高い透過率を維持していた。

[0220] 硬化物の耐熱性については、実施例1～6の硬化物は、285℃以上の $T_{d5}$ を示し、特に実施例3～6の硬化物においては、395℃以上の高い $T_{d5}$ を示した。

[0221] 線熱膨張係数については、実施例1～6の硬化物は300体積ppm未満を示し、特に実施例1および3～6の硬化物は250体積ppm未満を示し、実施例4～6の硬化物では215体積ppm未満と良好な線熱膨張係数を示した。線熱膨張係数が低いとヒートサイクルでの体積膨張、収縮が小さく、型からはがれにくいことを示すため、線熱膨張係数は低いことが好ましい。

[0222] 実施例1～6の組成物の硬化開始温度は、58～79℃と硬化開始温度が

低く、良好な硬化性を有する。一方、比較例 1～3 では 150℃まで昇温しても硬化は開始しなかった。

[0223] 以上のことから、本発明の範疇にある実施例 1～6 の組成物は良好な硬化性を有し、その硬化物は高い耐熱透明性を有することが示された。また、密着性も良好であった。特に、実施例 3～6 の硬化物においては、耐熱性、ショア硬度も優れることが示された。また、実施例 4～6 の硬化物においては、高い接着強度を有することが示された。

[0224] <白金量と耐熱透明性の評価>

次に、(A) 成分としてシリコン樹脂 (A 1) と、(B) 成分としてシリコン樹脂 (B 1) とを 2 : 1 の質量比で配合し、(C) 成分の白金触媒と混合して組成物 1-1～組成物 1-5 を調製した。また、(C) 成分の白金触媒を配合せず、シリコン樹脂 (A 1) とシリコン樹脂 (B 1) とを 2 : 1 の質量比で配合したのみの比較用組成物 1-1 を調製した。ここで、白金触媒としては、硬化性シリコン樹脂組成物全体量に対して、白金原子の含有量が質量単位で所定量となるよう白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を用いた。

[0225] また、シリコン樹脂 (A 1) の代わりにシリコン樹脂 (A 4) を、シリコン樹脂 (B 1) の代わりにシリコン樹脂 (B 4) を用いて、同様の方法で組成物 4-1～組成物 4-3 および比較用組成物 4-1 を調製した。これらの組成物および比較用組成物を用いて、その硬化物の物理特性（透明性および耐熱透明性）、硬化開始温度および硬化物の外観を、上述の〔硬化物の透明性〕、〔硬化物の耐熱透明性〕、〔硬化開始温度〕および〔硬化時の外観〕に記載の方法に従って評価した。これらの結果を表 4、図 2 および図 3 に示す。

[表4]

|             | 組成物<br>1-1    | 組成物<br>1-2 | 組成物<br>1-3 | 組成物<br>1-4 | 組成物<br>1-5 | 比較用組成物<br>1-1 |
|-------------|---------------|------------|------------|------------|------------|---------------|
| 組 成 物       | シリコーン樹脂 (A1)  |            |            |            |            |               |
| (A) 成分      |               |            |            |            |            |               |
| (B) 成分      | シリコーン樹脂 (B1)  |            |            |            |            |               |
| 白金原子量 [ppm] | 2.0           | 0.7        | 0.3        | 0.03       | 0.003      | 0             |
| 硬化物の<br>透過率 | 88%           | 88%        | 88%        | 89%        | 89%        | —             |
| 405nm 透過率   | 90%           | 89%        | 90%        | 90%        | 90%        | —             |
| 硬化物の<br>透過率 | 75%           | 80%        | 83%        | 88%        | 87%        | —             |
| 405nm 透過率   | 86%           | 88%        | 89%        | 90%        | 89%        | —             |
| 耐熱透明性       |               |            |            |            |            |               |
| 硬化開始温度 [°C] | 52            | 68         | 79         | 130        | >150       | >150          |
| 硬化物の外観      | 良好            | 良好         | 良好         | 良好         | 良好         | 未硬化           |
| 組 成 物       | 比較用組成物<br>4-1 | 組成物<br>4-1 | 組成物<br>4-2 | 組成物<br>4-3 |            |               |
| (A) 成分      | シリコーン樹脂 (A4)  |            |            |            |            |               |
| (B) 成分      | シリコーン樹脂 (B4)  |            |            |            |            |               |
| 白金原子量 [ppm] | 3.3           | 0.3        | 0.03       | 0.003      |            |               |
| 硬化物の<br>透過率 | 88%           | 89%        | 89%        | 91%        |            |               |
| 405nm 透過率   | 90%           | 90%        | 90%        | 91%        |            |               |
| 硬化物の<br>透過率 | 70%           | 80%        | 81%        | 84%        |            |               |
| 405nm 透過率   | 85%           | 88%        | 88%        | 89%        |            |               |
| 耐熱透明性       |               |            |            |            |            |               |
| 硬化開始温度 [°C] | 45            | 73         | 111        | 147        |            |               |
| 硬化物の外観      | 良好            | 良好         | 良好         | 良好         |            |               |

[0226] 表4に示すように、組成物1-1～組成物1-5、組成物4-1～組成物4-3および比較用組成物4-1の硬化物は、いずれも発泡およびクラック

が観察されず、外観は「良好」であった。特に組成物全体量に対して白金原子の含有量が0.003質量ppmである組成物1-5、4-3においても外観が「良好」であったことから、これらの組成物の(A)成分および(B)成分は良好な硬化性を有することが示された。一方、白金触媒を含有していない比較用組成物1-1では「未硬化」であり、硬化物は得られなかった。このため、比較用組成物1-1では硬化物の種々の物性は評価しなかった。

[0227] また、硬化開始温度については、白金原子の含有量が少なくなるに応じて硬化開始温度が高くなった。組成物1-5の硬化開始温度は150℃よりも高かったが、硬化条件(90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱する)においては、問題なく硬化物が得られた。

[0228] 全ての硬化物の透過率は、波長405nmでは88~91%の範囲、波長365nmでは89~91%の範囲にあり、高い透明性を示した。一方、硬化物を200℃で100時間連続加熱した後の透明性(耐熱透明性)については、波長405nmでは全ての硬化物が85%以上の高い透過率を維持していたが、波長365nmでは比較用組成物4-1の硬化物の透過率は70%となり、透明性の低下が見られた。これに対し、組成物1-1~組成物1-5および組成物4-1~組成物4-4の硬化物では75%以上の透明性を維持していた。

[0229] 以上のことから、本発明の範疇にある組成物1-1~組成物1-5および組成物4-1~組成物4-4は良好な硬化性を有し、かつ高い耐熱透明性を有することが示された。

[0230] <硬化遅延剤と耐熱透明性の評価>

(A)成分としてシリコーン樹脂(A1)と、(B)成分としてシリコーン樹脂(B1)とを2:1の質量比で配合し、(C)成分の白金触媒を混合し、さらに種々の硬化遅延剤を配合して組成物1-6~組成物1-9を調製した。ここで、白金触媒としては、(A)~(C)成分の合計質量に対して、白金原子の含有量が質量単位で2.0ppmとなるように白金-ジビニル

テトラメチルジシロキサン錯体を用いた。硬化遅延剤は白金原子の含有量 2 . 0 質量 p p m を 1 当量として、70～80 当量の範囲で添加した。具体的には、組成物 1－6 の調製においては硬化遅延剤としてマレイン酸ジメチルを組成物全体量 1 g に対して 118  $\mu$ g 添加し、組成物 1－7 の調製においては 3－ブチン－2－オール－2－メチルを組成物全体量 1 g に対して 67  $\mu$ g、組成物 1－8 の調製においては 1－エチニル－1－シクロヘキサノールを組成物全体量 1 g に対して 94  $\mu$ g 添加し、組成物 1－9 においてはテトラメチルエチレンジアミンを組成物全体量 1 g に対して 86  $\mu$ g 添加した。

[0231] これらの組成物 1－6～組成物 1－9 と、硬化遅延剤を配合しない組成物の一例として組成物 1－1 を用いて、それらの硬化物の物理特性（透明性および耐熱透明性）、硬化物の外観および硬化開始時間を、上述の〔硬化物の透明性〕、〔硬化物の耐熱透明性〕、〔硬化時の外観〕および下記の〔硬化開始時間〕に記載の方法に従って評価した。これらの結果を表 5、図 4 に示す。

[0232] 〔硬化開始時間〕

調製後に 10 分間静置した組成物の粘度を、回転粘度計（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：DV-III+PRO）と温度制御ユニット（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名：THERMOSEL）を用いて、せん断速度 30 [1/s] で、25℃で 3 時間までの間 1 分間毎に測定した。測定開始時から粘度が 30,000 cP を超えたときの時間を硬化開始時間として評価した。

[表5]

| 白金原子量         |                                | 組成物 1-1 | 組成物 1-6     | 組成物 1-7    | 組成物 1-8    | 組成物 1-9    |
|---------------|--------------------------------|---------|-------------|------------|------------|------------|
| 種類            |                                | 2.0ppm  |             |            |            |            |
| 硬化遅延剤         | 含有量 [ $\mu\text{g}/\text{g}$ ] | —       | DMM         | MBY        | ECH        | TMEDA      |
|               | (当量)                           | —       | 118<br>(80) | 67<br>(78) | 94<br>(74) | 86<br>(72) |
| 硬化開始時間 [分]    |                                | 26      | >180        | 134        | >180       | >180       |
| 硬化物の<br>透明性   | 365nm 透過率                      | 89%     | 89%         | 89%        | 89%        | 87%        |
|               | 405nm 透過率                      | 90%     | 90%         | 90%        | 90%        | 89%        |
| 硬化物の<br>耐熱透明性 | 365nm 透過率                      | 76%     | 75%         | 74%        | 75%        | 75%        |
|               | 405nm 透過率                      | 87%     | 86%         | 86%        | 86%        | 85%        |
| 硬化物の外観        |                                | 良好      | 良好          | 良好         | 良好         | 良好         |

DMM：マレイン酸ジメチル

MBY：2-メチル-3-ブチン-2-オール

ECH：1-エチニル-1-シクロヘキサノール

TMEDA：テトラメチルエチレンジアミン

[0233] 表5に示すように、組成物1-1および組成物1-6～組成物1-9の硬化物は全て発泡およびクラックが観察されず、外観は「良好」であった。硬化開始時間は、組成物1-1では26分後であったが、硬化遅延剤を加えた組成物1-6～組成物1-9では2時間超後であったことから、硬化遅延剤を加えることで硬化性を制御できることがわかった。また、組成物1-6～

1-9の硬化物の透過率は、波長405nmではいずれも89%以上、波長365nmではいずれも87%以上にあり、硬化遅延剤により透明性を損なうことはなかった。さらに、硬化物を200℃で100時間連続加熱した後の透明性（耐熱透明性）については、波長405nmではいずれも85%以上、波長365nmではいずれも74%以上であった。このことから、組成物1-6～組成物1-9の硬化物はいずれも、硬化遅延剤を加えていない組成物1-1の硬化物とほぼ同等の耐熱透明性を示すことがわかった。

[0234] <光安定剤および酸化防止剤と耐熱透明性の評価>

(A)成分としてシリコン樹脂(A4)と、(B)成分としてシリコン樹脂(B4)とを2:1の質量比で配合し、(C)成分の白金触媒を混合し、さらに種々の光安定剤または酸化防止剤を配合して組成物4-4～組成物4-6を調製した。ここで、白金触媒としては、(A)～(C)成分の合計質量に対して、白金原子の含有量が質量単位で0.2ppmとなるように白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を用いた。光安定剤および酸化防止剤は、(A)～(C)成分の合計質量に対して、0.05～0.2質量%の範囲で添加した。具体的には、組成物4-4の調製においては、光安定剤としてビス(2,2,6,6-テトラメチル4-ピペリジル)セバケートを組成物全体量1gに対して0.5mg添加した。組成物4-5の調製においては、光安定剤としてビス(2,2,6,6-テトラメチル4-ピペリジル)セバケートを組成物全体量1gに対して1.0mg添加した。組成物4-6の調製においては、酸化防止剤として1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオンと、2,2-ビス([3-(ドデシルチオ)プロピオニル]オキシ)メチル)-1,3-プロパンジール=ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオナート]とを組成物全体量1gに対してそれぞれ1.5mg、0.5mg添加した。

[0235] これらの組成物4-4～組成物4-6と、光安定剤および酸化防止剤を配合しない組成物の一例として組成物4-1を用いて、それらの硬化物の物理

特性（透明性および耐熱透明性）、硬化物の外観を、上記の〔硬化時の外観〕および下記の〔酸化防止剤を含む硬化物の耐熱透明性〕に記載の方法に従って評価した。

[0236]     〔酸化防止剤を含む硬化物の耐熱透明性〕

調製した組成物を空气中90℃で1時間加熱し、さらに150℃で4時間加熱して22mmφ、2mm厚の硬化物を作成した。紫外可視分光光度計（株式会社島津製作所製、型番：UV-3150）を使用し、この硬化物の405nm、365nm波長領域における透過率を測定した。この硬化物を200℃でさらに加熱し、100時間および200時間経過した時点で一旦室温まで降温した。降温後の硬化物について、同様にして透過率を測定した。これらの測定結果から、さらなる加熱前の硬化物の透過率を基準として、さらなる加熱後の硬化物の透過率の変動比を算出した。

[0237]     組成物4-1および組成物4-4～組成物4-6の硬化物の評価結果を表6に示す。

[表6]

| 組成物     |             | 4-1          | 4-4  | 4-5  | 4-6                           |
|---------|-------------|--------------|------|------|-------------------------------|
| 組成物     | (A) 成分      | シリコーン樹脂 (A4) |      |      |                               |
|         | (B) 成分      | シリコーン樹脂 (B4) |      |      |                               |
|         | 白金原子量 [ppm] | 0.2          |      |      |                               |
|         | 種類          | —            | BTPS | BTPS | —                             |
| 組成物     | 光安定剤        | —            | 0.05 | 1.0  | —                             |
|         | 添加量 [質量%]   | —            | —    | —    | —                             |
| 組成物     | 酸化防止剤       | —            | —    | —    | AOx-1, AOx-2                  |
|         | 添加量 [質量%]   | —            | —    | —    | AOx-1 : 0.15,<br>AOx-2 : 0.05 |
| 硬化物の透明性 | 405nm 透過率   | 0 時間後        | 1    | 1    | 1                             |
|         | 100 時間後     | 0.97         | 0.98 | 0.97 | 0.99                          |
|         | 200 時間後     | 0.96         | 0.97 | 0.95 | 0.98                          |
|         | 365nm 透過率   | 0 時間後        | 1    | 1    | 1                             |
|         | 100 時間後     | 0.92         | 0.95 | 0.93 | 0.97                          |
|         | 200 時間後     | 0.87         | 0.92 | 0.88 | 0.92                          |
| 硬化物の外観  |             | 良好           | 良好   | 良好   | 良好                            |

BTPS : ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル4-ビペリジル) セバケート  
 AOx-1 : 1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -1, 3, 5-トリ  
 アジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)-トリオン  
 AOx-2 : 2, 2-ビス ([3-(ドデシルチオ) プロピオニル] オキシ) メチル -1, 3-プロパンジール=  
 ビス [3-(ドデシルチオ) プロピオナート]

[0238] 表6に示すように、組成物4-1および組成物4-4～組成物4-6の硬化物は全て発泡およびクラックが観察されず、外観は「良好」であった。全ての組成物の硬化物において、200℃でのさらなる加熱によって、100時間後、200時間後における透過率は0時間後における透過率（さらなる硬化前の硬化物の405nm、365nm波長領域における透過率）を基準

として多少の低下が見られたが、光安定剤または酸化防止剤を添加した組成物 4-4 ~ 4-6 では、組成物 4-1 よりも透過率の変動比は小さかった。酸化防止剤を添加した組成物 4-6 では、透過率の変動比は特に小さかった。これらの結果から、光安定剤または酸化防止剤の添加が、硬化物の耐熱透明性の向上に寄与することが示された。

[0239] [合成例 7-1]

＜シリコン樹脂 (I-1) の高分子量化＞

フッ素樹脂製の攪拌翼、ディーンスタークル、ジムロート型還流器を具備した容積 4 口 2 L フラスコに、合成例 1-1 に記載されるシリコン樹脂 (I-1) に順ずる 1, 000 g のシリコン樹脂を採取した。次いで、250 g のトルエンを加えて、該フラスコ内を 24 時間、連続的に 130℃ にて加熱し、加水分解および縮合反応を行った。その後、反応液を室温に戻し、トルエンを含むシリコン樹脂 (I-1) を調製した。

シリコン樹脂 (I-1) の質量平均分子量 ( $M_w$ ) は 5, 200 であり、組成比は  $(Me_2SiO_{2/2})_{0.50} (PhSiO_{3/2})_{0.50}$  であり、 $HO-Si$  基の含有量は 4.5 mmol/g (6.7 質量%) であり、トルエン含有量は 20.49 質量%であった。

[0240] [合成例 7-2]

＜シリコン樹脂 (A7) の合成＞

130.00 g のシリコン樹脂 (I-1)、288.91 g のトルエン、103.36 g のメタノール、10.25 g の 1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび 0.24 mL の 70% 濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4 時間後、分液ロートに反応溶液を移し、310 g の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を 4 回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1 時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1 時間の加熱による減圧留去を 2 回行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂 (A7) を得た。

シリコーン樹脂（A7）の収量は103.23gであり、質量平均分子量（Mw）は6,100であり、粘度は5,100cPであり、組成比は（Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>）<sub>0.39</sub>（PhSiO<sub>3/2</sub>）<sub>0.47</sub>（H（Me）<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>）<sub>0.14</sub>であり、H-Si基の含有量は1.26mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.66mmol/g（4.5質量%）であった。

[0241] [合成例7-3]

＜シリコーン樹脂（B7）の合成＞

65.00gのシリコーン樹脂（I1）、144.45gのトルエン、51.68gのメタノール、6.50gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび2.24mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、155gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂（B7）を得た。

シリコーン樹脂（B7）の収量は49.34gであり、質量平均分子量（Mw）は4,800であり、粘度は6,500cPであり、組成比は（Me<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>）<sub>0.42</sub>（PhSiO<sub>3/2</sub>）<sub>0.49</sub>（CH<sub>2</sub>=CH（Me）<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>）<sub>0.9</sub>であり、CH<sub>2</sub>=CH-Si基の含有量は0.87mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.6mmol/g（4.3質量%）であった。

[0242] [合成例8-1]

＜シリコーン樹脂（A8）の合成＞

130.00gのシリコーン樹脂（I1）、288.91gのトルエン、103.36gのメタノール、12.49gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび0.30mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、310gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返す

ことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂（A8）を得た。

シリコーン樹脂（A8）の収量は107.48gであり、質量平均分子量（Mw）は5,600であり、粘度は2,800cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.40} (PhSiO_{3/2})_{0.48} (H(Me)_2SiO_{1/2})_{0.12}$ であり、H-Si基の含有量は1.40mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.1mmol/g（3.6質量%）であった。

[0243] [合成例8-2]

<シリコーン樹脂（B8）の合成>

65.00gのシリコーン樹脂（I1）、144.45gのトルエン、51.68gのメタノール、8.67gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび2.98mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、155gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂（B8）を得た。

シリコーン樹脂（B8）の収量は51.78g、質量平均分子量（Mw）は5,300、粘度は5,000cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.39} (PhSiO_{3/2})_{0.44} (CH_2=CH(Me)_2SiO_{1/2})_{0.17}$ であり、 $CH_2=CH-Si$ 基の含有量は1.05mmol/gであり、HO-Si基の含有量は2.3mmol/g（4.0質量%）であった。

[0244] [合成例9-1]

<シリコーン樹脂（A9）の合成>

130.00gのシリコーン樹脂（I1）、288.91gのトルエン、

103.36 gのメタノール、15.62 gの1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび0.37 mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、310 gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂(A9)を得た。

シリコーン樹脂(A9)の収量は106.52 gであり、質量平均分子量(Mw)は5,800であり、粘度は2,100 cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.38} (PhSiO_{3/2})_{0.42} (H(Me)_2SiO_{1/2})_{0.20}$ であり、H-Si基の含有量は1.81 mmol/gであり、HO-Si基の含有量は1.7 mmol/g (2.9質量%)であった。

[0245] [合成例9-2]

<シリコーン樹脂(B9)の合成>

65.00 gのシリコーン樹脂(11)、144.45 gのトルエン、51.68 gのメタノール、10.84 gの1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび3.73 mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、155 gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂(B9)を得た。

シリコーン樹脂(B9)の収量は49.16 gであり、質量平均分子量(Mw)は5,200であり、粘度は3,900 cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.39} (PhSiO_{3/2})_{0.48} (CH_2=CH(Me)_2SiO_{1/2})_{0.13}$ であり、 $CH_2=CH-Si$ 基の含有量は1.17 mmol/gであり、HO-Si

基の含有量は2.2 mmol/g (3.7質量%)であった。

[0246] [合成例10-1]

＜シリコン樹脂(A10)の合成＞

120.00 gのシリコン樹脂(11)、306.93 gのトルエン、106.34 gのメタノール、24.59 gの1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび0.59 mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、320 gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(A10)を得た。

シリコン樹脂(A10)の収量は110.66 gであり、質量平均分子量(Mw)は5,700であり、粘度は1,600 cPであり、組成比は $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.41}(\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.24}$ であり、H-Si基の含有量は2.25 mmol/gであり、HO-Si基の含有量は1.18 mmol/g (2.0質量%)であった。

[0247] [合成例10-2]

＜シリコン樹脂(B10)の合成＞

60.00 gのシリコン樹脂(11)、153.47 gのトルエン、53.17 gのメタノール、17.07 gの1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび5.87 mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、160 gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂(B10)を得た。

シリコーン樹脂（B10）の収量は55.70gであり、質量平均分子量（Mw）は4,800であり、粘度は3,000cPであり、組成比は（ $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ）<sub>0.40</sub>（ $\text{PhSiO}_{3/2}$ ）<sub>0.45</sub>（ $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$ ）<sub>0.15</sub>であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$ 基の含有量は1.43mmol/gであり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は1.9mmol/g（3.0質量%）であった。

[0248] [合成例11-1]

<シリコーン樹脂（A11）の合成>

130.00gのシリコーン樹脂（I1）、288.91gのトルエン、103.36gのメタノール、31.23gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび0.75mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、310gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂（A11）を得た。

シリコーン樹脂（A11）の収量は113.15gであり、質量平均分子量（Mw）は5,700であり、粘度は1,000cPであり、組成比は（ $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ ）<sub>0.36</sub>（ $\text{PhSiO}_{3/2}$ ）<sub>0.38</sub>（ $\text{H}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2}$ ）<sub>0.26</sub>であり、 $\text{H}-\text{Si}$ 基の含有量は2.7mmol/gであり、 $\text{HO}-\text{Si}$ 基の含有量は0.86mmol/g（1.5質量%）であった。

[0249] [合成例11-2]

<シリコーン樹脂（B11）の合成>

65.00gのシリコーン樹脂（I1）、144.45gのトルエン、51.68gのメタノール、21.68gの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび7.45mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、155gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作

を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（B11）を得た。

シリコン樹脂（B11）の収量は53.64gであり、質量平均分子量（Mw）は5,200であり、粘度は2,500cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.38} (PhSiO_{3/2})_{0.45} (CH_2=CH(Me)_2SiO_{1/2})_{0.17}$ であり、 $CH_2=CH-Si$ 基の含有量は1.6mmol/gであり、 $HO-Si$ 基の含有量は1.8mmol/g（3.0質量%）であった。

[0250] [合成例12-1]

<シリコン樹脂（A12）の合成>

39.7gのシリコン樹脂（I-1）、119gのトルエン、39.7gのメタノール、8.3gの1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび0.20mLの70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4時間後、分液ロートに反応溶液を移し、119gの水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を4回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1時間の加熱による減圧留去を2回行い、無色透明な粘性液体としてシリコン樹脂（A12）を得た。

シリコン樹脂（A12）の収量は42.5gであり、質量平均分子量（Mw）は1,900であり、粘度は200cPであり、組成比は $(Me_2SiO_{2/2})_{0.31} (PhSiO_{3/2})_{0.42} (H(Me)_2SiO_{1/2})_{0.27}$ であり、 $H-Si$ 基の含有量は2.8mmol/gであり、 $HO-Si$ 基の含有量は2.0mmol/g（3.4質量%）であった。

[0251] [合成例12-2]

<シリコン樹脂（B12）の合成>

19.9gのシリコン樹脂（I-1）、59.7gのトルエン、19.

9 g のメタノール、5.76 g の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンおよび 1.98 mL の 70%濃硝酸をフラスコ内に加え、室温で攪拌を行った。4 時間後、分液ロートに反応溶液を移し、59.7 g の水を加え、抽出操作をした後、有機層を回収した。同様の操作を 4 回繰り返すことにより、有機層を洗浄した。エバポレーターにより有機層からトルエンを留去した後、150℃、1 時間の加熱による減圧留去を行った後、170℃、1 時間の加熱による減圧留去を 2 回行い、無色透明な粘性液体としてシリコーン樹脂 (B 1 2) を得た。

シリコーン樹脂 (B 1 2) の収量は 20.6 g、質量平均分子量 (Mw) は 1,800 であり、粘度は 350 cP であり、組成比は  $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.32} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45} (\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})_2\text{SiO}_{1/2})_{0.23}$  であり、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}$  基の含有量は 2.3 mmol/g であり、 $\text{HO}-\text{Si}$  基の含有量は 2.1 mmol/g (3.6 質量%) であった。

[0252] 合成したシリコーン樹脂 (A 7) ~ (A 1 2) およびシリコーン樹脂 (B 7) ~ (B 1 2) における組成比および各物性値 ( $\text{HO}-\text{Si}$  基の含有量、 $\text{SiH}$  基または  $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$  基の含有量、質量平均分子量、粘度、屈折率、透明性) について表 7 に示す。表 7 中、Vi はビニル基 ( $\text{CH}_2=\text{CH}-$  基) を表す。

[表7]

| シリコーン樹脂            |                                          | (A7)   | (A8)   | (A9)   | (A10)  | (A11)  | (A12)  |
|--------------------|------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 組成比                | (H-Me <sub>2</sub> SiO <sub>1/2</sub> )  | 0.14   | 0.12   | 0.20   | 0.24   | 0.26   | 0.27   |
|                    | (Me <sub>2</sub> SiO <sub>2/2</sub> )    | 0.39   | 0.40   | 0.38   | 0.35   | 0.38   | 0.31   |
|                    | (PhSiO <sub>3/2</sub> )                  | 0.47   | 0.48   | 0.42   | 0.41   | 0.36   | 0.42   |
| HO-Si基含有量 [mmol/g] |                                          | 2.7    | 2.1    | 1.7    | 1.2    | 0.9    | 2.0    |
| H-Si基含有量 [mmol/g]  |                                          | 1.26   | 1.40   | 1.81   | 2.25   | 2.70   | 2.80   |
| 質量平均分子量 [Mw]       |                                          | 6,100  | 5,600  | 5,800  | 5,700  | 5,700  | 1,900  |
| 粘度 [cP]            |                                          | 5,100  | 2,800  | 2,100  | 1,600  | 1,000  | 200    |
| 屈折率                |                                          | 1.5002 | 1.4962 | 1.4942 | 1.4910 | 1.4877 | 1.4879 |
| 透明性                | 365nm 透過率                                | 99%    | 99%    | 99%    | 98%    | 99%    | 99%    |
|                    | 405nm 透過率                                | 99%    | 100%   | 99%    | 99%    | 99%    | 99%    |
| シリコーン樹脂            |                                          | (B7)   | (B8)   | (B9)   | (B10)  | (B11)  | (B12)  |
| 組成比                | (Vi-Me <sub>2</sub> SiO <sub>1/2</sub> ) | 0.09   | 0.17   | 0.13   | 0.15   | 0.17   | 0.23   |
|                    | (Me <sub>2</sub> SiO <sub>2/2</sub> )    | 0.42   | 0.39   | 0.48   | 0.40   | 0.38   | 0.32   |
|                    | (PhSiO <sub>3/2</sub> )                  | 0.49   | 0.44   | 0.39   | 0.45   | 0.45   | 0.45   |
| HO-Si基含有量 [mmol/g] |                                          | 2.6    | 2.3    | 2.2    | 1.9    | 1.8    | 2.1    |
| Vi-Si基含有量 [mmol/g] |                                          | 0.87   | 1.05   | 1.17   | 1.43   | 1.60   | 2.30   |
| 質量平均分子量 [Mw]       |                                          | 4,800  | 5,300  | 5,200  | 4,800  | 5,200  | 1,800  |
| 粘度 [cP]            |                                          | 6,500  | 5,000  | 3,900  | 3,000  | 2,500  | 350    |
| 屈折率                |                                          | 1.5039 | 1.5025 | 1.5012 | 1.4992 | 1.4977 | 1.4944 |
| 透明性                | 365nm 透過率                                | 98%    | 98%    | 98%    | 97%    | 97%    | 98%    |
|                    | 405nm 透過率                                | 99%    | 99%    | 99%    | 99%    | 99%    | 99%    |

## [0253] &lt;硬化性シリコーン樹脂組成物およびその硬化物&gt;

調製した組成物の粘度、該組成物から得られる硬化物の物理特性（硬度、密着性、透明性、線熱膨張係数、5%重量減少温度、接着強度）、硬化時の外観は、前述の実施例1～6および比較例1～3の測定方法に準じて測定した。また、硬化物の密着性については、3528SMD型PPA樹脂パッケージの代わりに6050SMD型PPA樹脂パッケージを用いた場合につい

ても測定を行い、その測定方法を以下に示す。硬化物の打ち抜き成形性は、以下に測定方法に示す。なお、測定に用いる組成物は、（Ａ）成分のシリコーン樹脂〔シリコーン樹脂（Ａ ７）～（Ａ １ ２）〕と、（Ｂ）成分のシリコーン樹脂〔シリコーン樹脂（Ｂ ７）～（Ｂ １ ２）〕を ２：１の質量比で配合し、（Ｃ）成分の白金触媒と混合して実施例 ７～１ ２の組成物を調製した。ここで、白金触媒としては、組成物全体量に対して、白金原子の含有量が質量単位で ０．０ ３ ｐ ｐ ｍとなるように白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体を用いた。

[0254]     〔硬化物の密着性（６ ０ ５ ０ Ｓ Ｍ Ｄ 型 Ｐ Ｐ Ａ 樹脂パッケージ）〕

調製した組成物を ６ ０ ５ ０ Ｓ Ｍ Ｄ 型 Ｐ Ｐ Ａ （ ６ ． ０ ｍ ｍ × ５ ． ０ ｍ ｍ × ２ ． ０ ｍ ｍ ） に流し込み、空气中 ９ ０ ℃ で １ 時間加熱し、さらに １ ５ ０ ℃ で ４ 時間加熱して硬化物とした検体を ９ 検体作製した。これらの検体を光学顕微鏡で確認し、硬化物がパッケージから剥離したものを「剥離」、剥離しなかったものを「密着」と評価した。９ 検体中、「密着」と評価した検体の数を「合格数」として計上した。

[0255]     〔打ち抜き成形性試験〕

調製した組成物を型（ ９ ０ ｍ ｍ × ９ ０ ｍ ｍ × ２ ｍ ｍ ） に流し込み、空气中 ９ ０ ℃ で １ 時間加熱し、さらに １ ５ ０ ℃ で ４ 時間加熱して板状硬化物を作製した。この板状硬化物を、Ｊ Ｉ Ｓ   Ｋ   ６ ２ ５ １ に準じてダンベル状 ８ 号形に打ち抜き成形した。硬化体の打ち抜き時に亀裂や樹脂欠けが生じずに打ち抜き成形できたものを「良好」と評価した。それ以外の場合には「不良」とした。

[0256]     実施例 ７～１ ２ の組成物及び硬化物の評価結果を表 ８ に示す。

[表8]

|                           |                    | 実施例 7   | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 実施例 12 |
|---------------------------|--------------------|---------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 組成物                       | (A) 成分             | (A7)    | (A8)  | (A9)  | (A10)  | (A11)  | (A12)  |
|                           | (B) 成分             | (B7)    | (B8)  | (B9)  | (B10)  | (B11)  | (B12)  |
|                           | 白金原子量              | 0.03ppm |       |       |        |        |        |
|                           | 粘度                 | 5,000   | 4,200 | 3,300 | 2,500  | 2,000  | 200    |
| Si-OH基含有量<br>[mmol/g]     |                    | 2.6     | 2.2   | 1.9   | 1.4    | 1.2    | 2.0    |
| シヨア硬度                     | シヨアA               | A15     | A20   | A30   | A44    | A55    | A40    |
|                           | 密着性試験<br>(合格数/検体数) | 16/16   | 16/16 | 16/16 | 15/16  | 14/16  | 16/16  |
| 硬化物の<br>透明性               | 365nm 透過率          | 90%     | 90%   | 90%   | 91%    | 91%    | 89%    |
|                           | 405nm 透過率          | 91%     | 90%   | 91%   | 91%    | 92%    | 90%    |
| 硬化物の<br>耐熱透明性             | 365nm 透過率          | 82%     | 83%   | 82%   | 84%    | 83%    | 81%    |
|                           | 405nm 透過率          | 88%     | 89%   | 89%   | 88%    | 88%    | 88%    |
| 線熱膨張係数 [ppm]              |                    | 274     | 252   | 244   | 241    | 235    | 248    |
| 耐熱性: T <sub>d5</sub> [°C] |                    | 346     | 336   | 388   | 353    | 367    | 335    |
| 接着強度<br>[N]               | ガラス                | 凝集破壊    | 凝集破壊  | 凝集破壊  | 凝集破壊   | 凝集破壊   | 凝集破壊   |
|                           | アルミナ               | 凝集破壊    | 凝集破壊  | 凝集破壊  | 凝集破壊   | 凝集破壊   | 凝集破壊   |
| 硬化物の外観                    |                    | 良好      | 良好    | 良好    | 良好     | 良好     | 良好     |
| 打ち抜き成形性                   |                    | 良好      | 良好    | 良好    | 良好     | 良好     | 不良     |

[0257] 表8に示されるように、実施例7～12で作製した硬化物はいずれも優れた耐熱透明性を有する。また、密着性試験では、いずれの硬化物においても、3528SMD型PPA樹脂パッケージ基板に対して優れた密着性を示し

た。特に、実施例 10～12 の硬化物と比較して、質量平均分子量が高く、かつ S i - O H 基の含有量が高い実施例 7～9 の硬化物では、3528 SMD 型 P P A 樹脂パッケージよりも大型である 6050 SMD 型 P P A 樹脂パッケージに対しても優れた密着性を示した。さらに、打ち抜き成形性試験においては、質量平均分子量の低い実施例 12 の硬化物では、樹脂強度が足りずに試験片を抜き出すことができなかったのに対し、質量平均分子量の高い実施例 7～11 の硬化物では、問題なく硬化体を打ち抜きすることができた。

### 符号の説明

- [0258]    1…封止材、  
          2…光半導体素子、  
          3…ボンディングワイヤー、  
          4…反射材、  
          5…リードフレーム、  
          6…光半導体基板、  
          10…光半導体装置。

## 請求の範囲

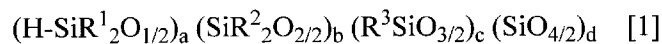
[請求項1] (A) 成分：下記式 [1] で示され、ケイ素原子に結合する水素原子 (Si-H 基) を含有するシリコン樹脂、

(B) 成分：下記式 [2] で示され、ケイ素原子に結合するビニル基 (Si-CH=CH<sub>2</sub> 基) を含有するシリコン樹脂、および

(C) 成分：白金触媒

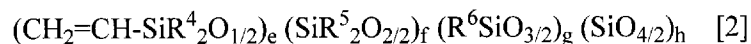
を少なくとも含み、(A) 成分と (B) 成分中のシラノール基 (Si-OH 基) の総含有量が 0.5 ~ 5.0 mmol/g であり、(C) 成分中の白金原子の含有量が、(A) 成分と (B) 成分と (C) 成分の合計質量に対して質量単位で 0.003 ~ 3.0 ppm である、硬化性シリコン樹脂組成物。

[化25]



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、2 つの R<sup>1</sup>は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、R<sup>2</sup>は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、2 つの R<sup>2</sup>は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、R<sup>3</sup>は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基または炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基であり、a、b および c はそれぞれ 0 超、1 未満の数であり、d は 0 以上、1 未満の数であり、a + b + c + d = 1 を満たし、(SiR<sup>2</sup><sub>2</sub>O<sub>2/2</sub>)、(R<sup>3</sup>SiO<sub>3/2</sub>) および (SiO<sub>4/2</sub>) で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。)

[化26]



(式中、R<sup>4</sup>は炭素数 1 ~ 3 のアルキル基であり、2 つの R<sup>4</sup>は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、R<sup>5</sup>は炭素数 1 ~ 3 のアルキ

ル基であり、2つの $R^5$ は同じまたは互いに異なる種類であってもよく、 $R^6$ は炭素数1～3のアルキル基または炭素数6～10の芳香族炭化水素基であり、 $e$ 、 $f$ および $g$ は、それぞれ0超、1未満の数であり、 $h$ は0以上、1未満の数であり、 $e + f + g + h = 1$ を満たし、 $(SiR^5_2O_{2/2})$ 、 $(R^6SiO_{3/2})$ および $(SiO_{4/2})$ で表される構造単位における酸素原子はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子、またはシラノール基を形成している酸素原子を示す。)

[請求項2] (A) 成分中のケイ素原子に結合する水素原子のモル数：(B) 成分中のケイ素原子に結合するビニル基のモル数が0.8：0.2～0.5：0.5である、請求項1に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。

[請求項3] (A) 成分において、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ が、 $a : b : c : d = 0.10 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80 : 0 \sim 0.70$ であり、(B) 成分において、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $h$ が、 $e : f : g : h = 0.10 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80 : 0 \sim 0.70$ である、請求項1または2に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。

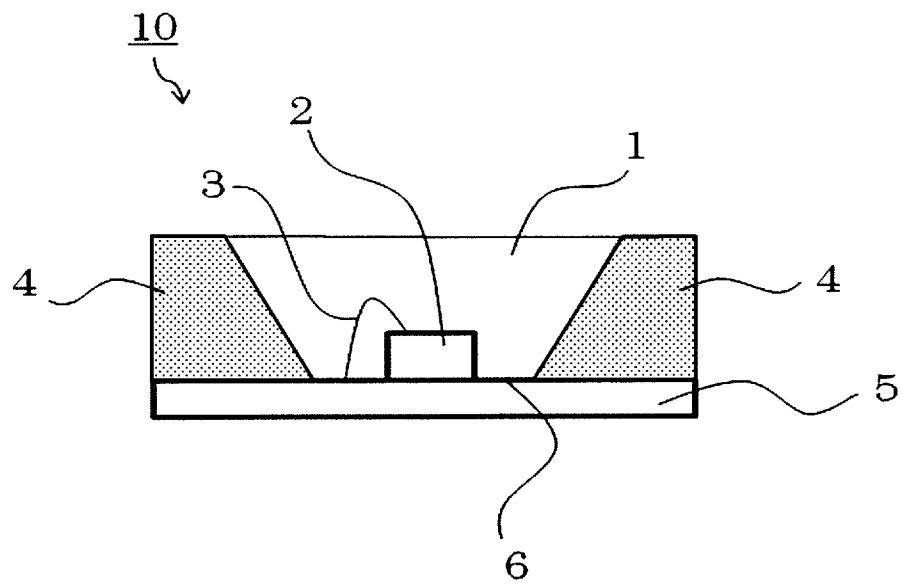
[請求項4] (A) 成分において、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ および $d$ が、 $a : b : c : d = 0.20 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.60 : 0.10 \sim 0.30$ であり、(B) 成分において、 $e$ 、 $f$ 、 $g$ および $h$ が、 $e : f : g : h = 0.20 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.40 : 0.30 \sim 0.60 : 0.10 \sim 0.30$ である、請求項1乃至3のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。

[請求項5] (A) 成分において、 $d = 0$ であり、 $a$ 、 $b$ および $c$ が、 $a : b : c = 0.05 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80$ であり、(B) 成分において、 $h = 0$ であり、 $e$ 、 $f$ および $g$ が、 $e : f : g = 0.05 \sim 0.40 : 0.10 \sim 0.80 : 0.10 \sim 0.80$ である、請求項1または2に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。

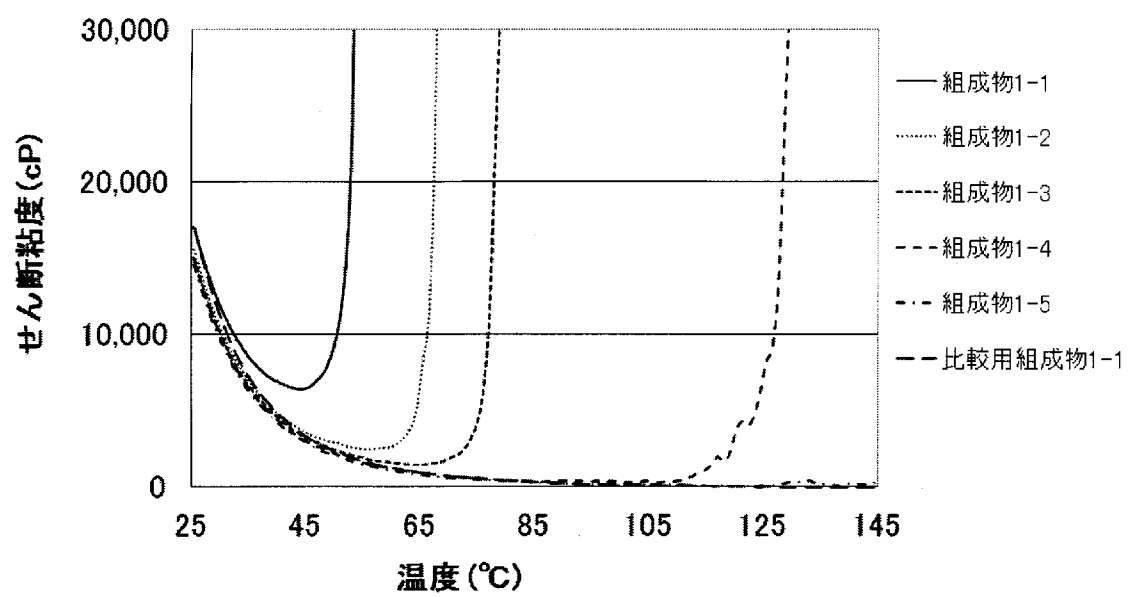
物。

- [請求項6] 硬化遅延剤をさらに含む、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。
- [請求項7] 酸化防止剤または光安定剤をさらに含む、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。
- [請求項8] 接着付与剤、蛍光体および無機粒子からなる群から選ばれる一種以上をさらに含む、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。
- [請求項9] 離型剤、樹脂改質剤、着色剤、希釈剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤およびタレ防止剤からなる群から選ばれる一種以上をさらに含む、請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物を硬化してなる硬化物。
- [請求項11] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物からなる封止材。
- [請求項12] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物を 45℃以上、300℃以下で加熱して硬化させる、硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物の製造方法。
- [請求項13] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物で、光半導体素子が少なくとも封止された光半導体装置。
- [請求項14] 請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の硬化性シリコン樹脂組成物の硬化物からなる半導体用接着剤。
- [請求項15] 請求項 14 に記載の半導体用接着剤を用いた光半導体装置。

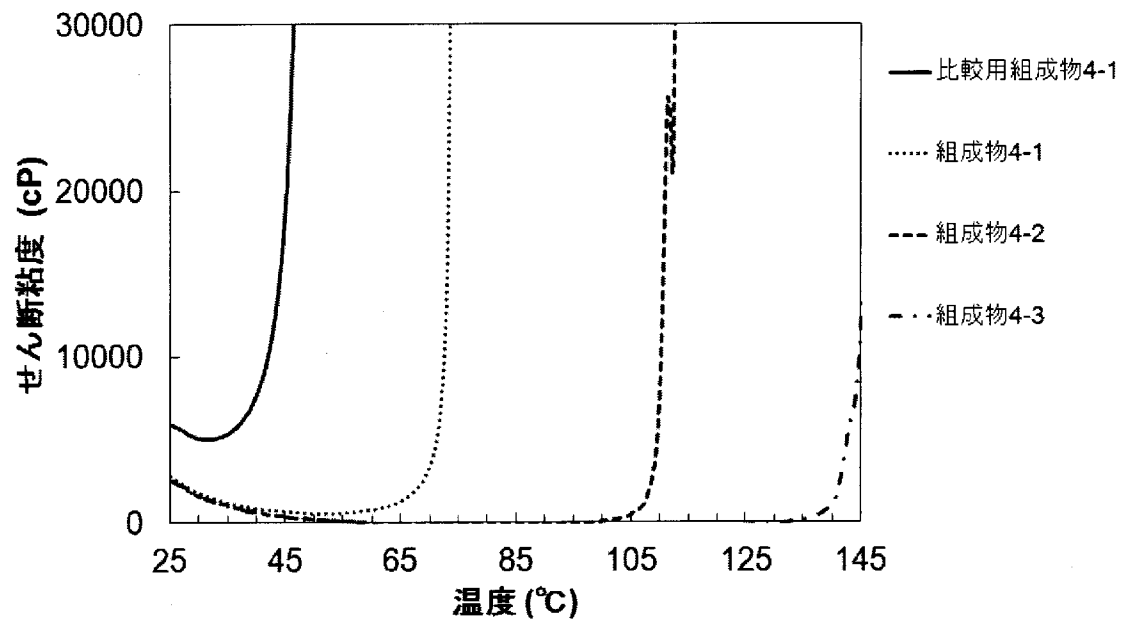
[図1]



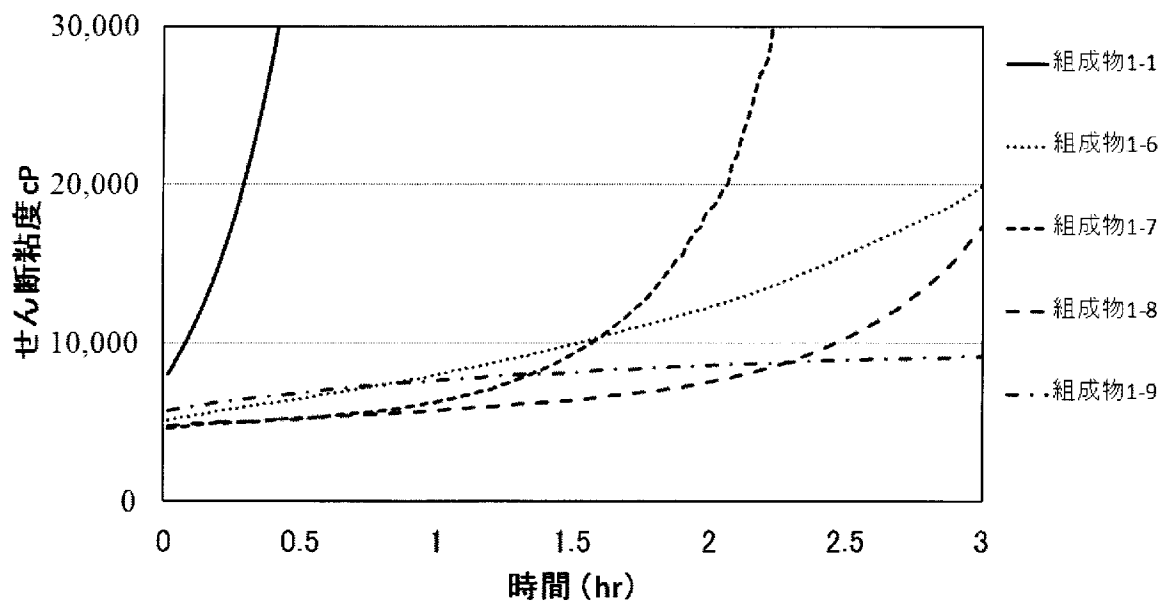
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/069877

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09J183/05(2006.01)i, C09J183/07(2006.01)i, C09K3/10(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, C09J183/00-183/16, C09K3/10, H01L23/28-23/31, H01L33/52-33/56

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 | 1996-2015 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2015 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2015 |

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X      | WO 2014/115742 A1 (Central Glass Co., Ltd.),<br>31 July 2014 (31.07.2014),<br>claims; tables 1, 2<br>& JP 2014-159561 A & TW 201434985 A                                                                                   | 1-15                  |
| A         | JP 2012-12524 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.),<br>19 January 2012 (19.01.2012),<br>claims; synthesis examples; examples<br>(Family: none)                                                                                   | 1-15                  |
| A         | JP 2005-325174 A (Asahi Denka Co., Ltd., The<br>Kansai Electric Power Co., Inc.),<br>24 November 2005 (24.11.2005),<br>claims; synthesis examples; examples<br>& US 2007/0197755 A1 & WO 2005/108496 A1<br>& EP 1746132 A1 | 1-15                  |

☒ 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  
05 October 2015 (05.10.15)

Date of mailing of the international search report  
13 October 2015 (13.10.15)

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/JP2015/069877

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-299099 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>02 November 2006 (02.11.2006),<br>claims<br>(Family: none)             | 1-15                  |
| A         | JP 2006-213789 A (GE Toshiba Silicones Co., Ltd.),<br>17 August 2006 (17.08.2006),<br>claims<br>(Family: none)             | 1-15                  |
| A         | JP 2008-127517 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.),<br>05 June 2008 (05.06.2008),<br>claims<br>(Family: none) | 1-15                  |
| A         | JP 2009-114365 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.),<br>28 May 2009 (28.05.2009),<br>claims<br>(Family: none)  | 1-15                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C09J183/05(2006.01)i, C09J183/07(2006.01)i, C09K3/10(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（I P C））

Int.Cl. C08L83/00-83/16, C09J183/00-183/16, C09K3/10, H01L23/28-23/31, H01L33/52-33/56

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| P X             | WO 2014/115742 A1（セントラル硝子株式会社）2014.07.31, 請求の範囲, [表1], [表2] & JP 2014-159561 A & TW 201434985 A                               | 1-15           |
| A               | JP 2012-12524 A（積水化学工業株式会社）2012.01.19, 特許請求の範囲, 合成例, 実施例（ファミリーなし）                                                             | 1-15           |
| A               | JP 2005-325174 A（旭電化工業株式会社、関西電力株式会社）2005.11.24, 特許請求の範囲, 合成例, 実施例<br>& US 2007/0197755 A1 & WO 2005/108496 A1 & EP 1746132 A1 | 1-15           |

☒ 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

0 5 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
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

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 4 5 6

| 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 |
| A                     | JP 2006-299099 A (信越化学工業株式会社) 2006. 11. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                     | 1-15           |
| A                     | JP 2006-213789 A (ジーイー東芝シリコン株式会社) 2006. 08. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)                 | 1-15           |
| A                     | JP 2008-127517 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2008. 06. 05, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-15           |
| A                     | JP 2009-114365 A (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社) 2009. 05. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-15           |