

(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/129140 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/05 (2006.01) *C08L 83/08* (2006.01)
C08L 83/07 (2006.01) *H01L 33/56* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/084501
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 26 日(26.12.2014)
- (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 2014-039746 2014 年 2 月 28 日(28.02.2014) JP
- (71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 眞田 翔平(SANADA Shohei); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 福田 矩章(FUKUDA Noriaki); 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 山本 勝政(YAMAMOTO Katsumasa); 〒6750145 兵

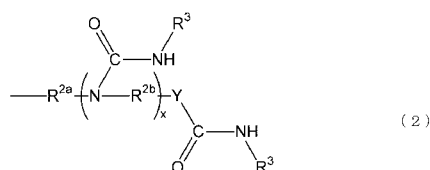
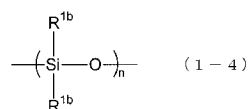
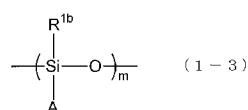
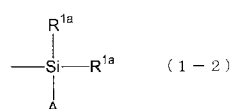
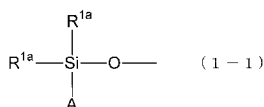
庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (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, JP, 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), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: ADDITION-CURABLE SILICONE RESIN COMPOSITION, ADDITION-CURABLE SILICONE RESIN CURED PRODUCT, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR ELEMENT SEALED BODY

(54) 発明の名称: 付加硬化型シリコーン樹脂組成物、付加硬化型シリコーン樹脂硬化物、及び、光半導体素子封止体



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an addition-curable silicone resin composition having excellent interface adhesion and transparency. The purpose of the present invention is also to provide an addition-curable silicone resin cured product comprising said addition-curable silicone resin composition and to provide an optical semiconductor element sealed body. This addition-curable silicone resin composition contains an addition-curable silicone resin mixture and an adhesiveness-imparting agent. The adhesiveness-imparting agent contains a compound having a structural unit indicated by formula (1-3) and/or a structural unit indicated by formula (1-4), between a structural unit indicated by formula (1-1) and a structural unit indicated by formula (1-2). Each R^{1a} in formula (1-1) and formula (1-2) independently indicates a C1-18 alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, a C2-9 alkenyl group, or a C1-4 alkoxy group. Each R^{1b} in formula (1-3) and formula (1-4) independently indicates a C1-18 alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, a C2-9 alkenyl group, or a C1-4 alkoxy group. m in formula (1-3) indicates an integer 1-50 and n in formula (1-4) indicates an integer 1-1,500. Each A in formulas (1-1)-(1-3) independently indicates a C1-18 alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, a C2-9 alkenyl group, a C1-4 alkoxy group, or a group indicated by formula (2). However, at least one A in formulas (1-1)-(1-3) indicates a group indicated by formula (2). R^{2a} in formula (2) indicates a C1-8 alkylene group having some carbon atoms, excluding carbon atoms bonded to silicon atoms, substitutable by oxygen atoms. Each R^{2b} independently indicates a C1-3 alkylene group and each R^3 independently indicates a C1-18 alkyl group, a cycloalkyl group, an aryl group, an aralkyl group, a group including a sulfonyl group, an acyl group, a (meth) acryloyl oxyalkyl group, or a silyl group. In formula (2), x is an integer 0-2 and Y is an oxygen atom or NH.

(57) 要約:

[続葉有]



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

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))

本発明は、界面接着性、及び、透明性に優れる付加硬化型シリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いてなる付加硬化型シリコーン樹脂硬化物及び光半導体素子封止体を提供することを目的とする。本発明は、付加硬化型シリコーン樹脂混合物と接着性付与剤とを含有する付加硬化型シリコーン樹脂組成物であって、前記接着性付与剤は、下記式(1-1)で表される構造単位と下記式(1-2)で表される構造単位との間に、下記式(1-3)で表される構造単位及び／又は下記式(1-4)で表される構造単位を有する化合物を含有する付加硬化型シリコーン樹脂組成物である。式(1-1)及び式(1-2)中、 R^{1a} は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数2～9のアルケニル基、又は、炭素数1～4のアルコキシ基を表す。式(1-3)及び式(1-4)中、 R^{1b} は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数2～9のアルケニル基、又は、炭素数1～4のアルコキシ基を表す。式(1-3)中、 m は、1～50の整数であり、式(1-4)中、 n は、1～1500の整数である。式(1-1)～(1-3)中、 A は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数2～9のアルケニル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は、下記式(2)で表される基である。ただし、式(1-1)～(1-3)中、少なくとも1つの A は、式(2)で表される基である。式(2)中、 R^{2a} は、ケイ素原子に結合した炭素原子を除く一部の炭素原子が酸素原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキレン基を表し、 R^{2b} は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキレン基を表し、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホニル基を含む基、アシル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、又は、シリル基を表す。式(2)中、 x は0～2の整数であり、 Y は、酸素原子又はNHである。

明 細 書

発明の名称：

付加硬化型シリコーン樹脂組成物、付加硬化型シリコーン樹脂硬化物、及び、光半導体素子封止体

技術分野

[0001] 本発明は、界面接着性及び透明性に優れる付加硬化型シリコーン樹脂組成物に関する。また、本発明は、該付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いてなる付加硬化型シリコーン樹脂硬化物及び光半導体素子封止体に関する。

背景技術

[0002] ＬＥＤや光半導体デバイスにおいて、一般的に、透明な樹脂が発光素子の封止材料として用いられている。この透明な樹脂としては、エポキシ樹脂や付加硬化型・縮合硬化型・ＵＶ硬化型等のシリコーン樹脂がある。なかでも、付加硬化型シリコーン樹脂は、ビニルシリル基とヒドロシリル基とのヒドロシリル化反応によって、副生成物が生成せず、耐候性、耐熱性等の特性に優れた硬化物を形成することから、白色ＬＥＤ等の高輝度・高出力の光半導体素子の封止材料用途に使用されている。しかし、これら付加硬化型シリコーン樹脂は、半導体材料の構成部材に対する接着性が低い。例えば、近年、リフレクター材料として、耐候性や耐湿性等の長期安定性に課題のあったＰＰＡ（ポリフタルアミド樹脂）に代わって、耐候性や耐湿性に優れたＰＣＴ（ポリ（１，４－シクロヘキシルジメチレンテレタレート））が採用されているが、ＰＣＴは分子内に水素結合性ドナーを有していないため、一般的なシリコーン樹脂は、ＰＣＴに対する接着性に劣る。また、シリコーン樹脂は、電極として広く使用されている銀等の貴金属に対しても接着性が不十分である。

更に、接着後も発光素子からの発熱や温度サイクルにより接着性が低下し、ＰＣＴ等の基材や貴金属電極と、シリコーン樹脂との間で剥離が生じやすいという問題があった。

これらの課題を解決するために、各種のシランカップリング剤等の接着性付与剤の添加により接着性の向上が図られているが、効果が充分ではなく、更に、著しい吸湿によって接着性が低下する等、耐久性に乏しくなるという欠点を有している。

- [0003] 特許文献1には、シランカップリング剤以外の接着性付与剤としてエポキシ基を有するイソシアヌル酸エステルを配合した付加硬化型シリコーン樹脂組成物が開示されており、特許文献2には、接着性を有するシリコーン樹脂として、官能基末端がヒドロキシ基であるカルバメート基を含有する反応性の変性シリコーン樹脂が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開2006-137797号公報
特許文献2：国際公開第2012/108609号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、特許文献1に開示されているようなイソシアヌル酸エステルを配合する方法は、基材に対する接着性を向上させる効果が充分ではなかった。更に、イソシアヌル酸エステルは、シリコーン樹脂に容易に相溶し難いため、透明性が充分に得られないことがあった。

また、ビニル基との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において、特許文献2に開示されているような変性シリコーン樹脂は、硬化の際に該ヒドロシリル基と変性シリコーン樹脂中のヒドロキシ基とが副反応である脱水素反応を起こし、不純物の生成や樹脂物性の低下を引き起こすおそれがあった。

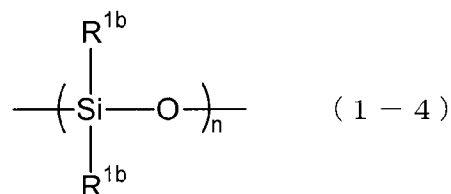
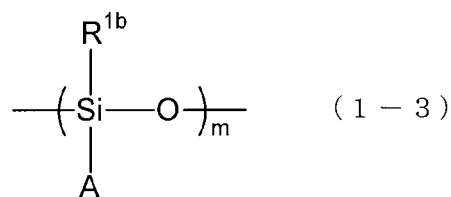
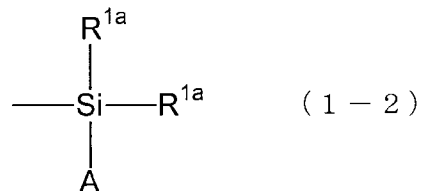
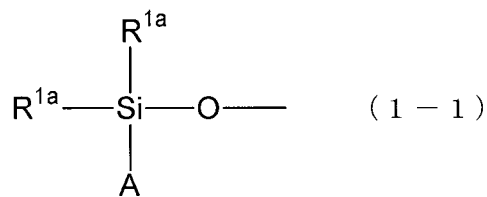
- [0006] 本発明は、界面接着性及び透明性に優れる付加硬化型シリコーン樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、該付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いてなる付加硬化型シリコーン樹脂硬化物及び光半導体素子封

止体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

[0007] 本発明は、付加硬化型シリコーン樹脂混合物と接着性付与剤とを含有する付加硬化型シリコーン樹脂組成物であって、前記接着性付与剤は、下記式（１－１）で表される構造単位と下記式（１－２）で表される構造単位との間に、下記式（１－３）で表される構造単位及び／又は下記式（１－４）で表される構造単位を有する化合物を含有する付加硬化型シリコーン樹脂組成物である。

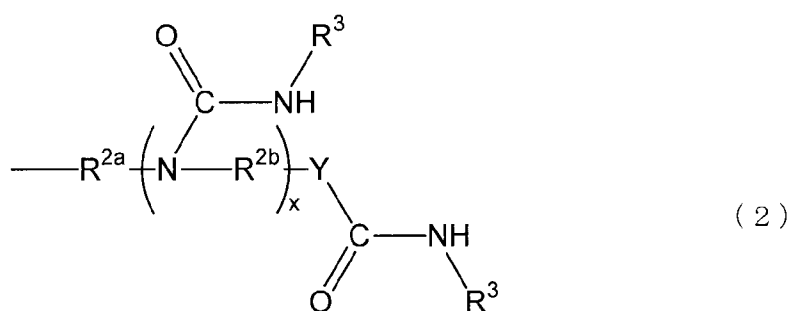
[0008] [化1]



[0009] 式（１－１）及び式（１－２）中、 R^{1a} は、それぞれ独立に、炭素数１～１８のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数２～９のアルケニル基、又は、炭素数１～４のアルコキシ基を表す。式（１－３）及び式（１－４）中、 R^{1b} は、それぞれ独立に、炭素数１～１８のアル

キル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数2～9のアルケニル基、又は、炭素数1～4のアルコキシ基を表す。式(1-3)中、 m は、1～50の整数であり、式(1-4)中、 n は、1～1500の整数である。式(1-1)～(1-3)中、 A は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数2～9のアルケニル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は、下記式(2)で表される基である。ただし、式(1-1)～(1-3)中、少なくとも1つの A は、式(2)で表される基である。

[0010] [化2]



[0011] 式(2)中、 R^{2a} は、ケイ素原子に結合した炭素原子を除く一部の炭素原子が酸素原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキレン基を表し、 R^{2b} は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキレン基を表し、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホニル基を含む基、アシル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、又は、シリル基を表す。式(2)中、 x は、0～2の整数であり、 Y は、酸素原子又はNHである。

以下に本発明を詳述する。

[0012] 本発明者らは、付加硬化型シリコーン樹脂混合物に接着性付与剤として、特定の構造を有する化合物を配合することにより、極めて優れた界面接着性及び透明性を有する付加硬化型シリコーン樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、接着性付与剤として前記式(

1-1) で表される構造単位と前記式 (1-2) で表される構造単位との間に、前記式 (1-3) で表される構造単位及び／又は前記式 (1-4) で表される構造単位を有する化合物（以下、「本発明にかかる接着性付与剤」ともいう）を含有する。なお、式 (1-1) 及び式 (1-2) で表される構造単位は分子末端を意味する。本発明にかかる接着性付与剤は、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

本発明にかかる接着性付与剤は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0014] 前記式 (1-1) 及び前記式 (1-2) 中、 R^{1a} は、それぞれ独立に、炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数 2～9 のアルケニル基、又は、炭素数 1～4 のアルコキシ基を表す。なお、本明細書において、「それぞれ独立に」とは、「同一であってもよいし、異なってもよい」ことを意味する。

[0015] 前記 R^{1a} で表される炭素数 1～18 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基が好ましい。

[0016] 前記 R^{1a} で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0017] 前記 R^{1a} で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。なかでも、フェニル基が好ましい。

[0018] 前記 R^{1a} で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、 α -フェネチル基、 β -フェネチル基等が挙げられる。

[0019] 前記 R^{1a} で表される炭素数 2～9 のアルケニル基としては、例えば、ビニル

基、アリル基、ブテニル基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基等が挙げられる。

なお、本明細書において、前記「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。

[0020] 前記 R^{1a} で表される炭素数 1～4 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基等が挙げられる。

[0021] 前記 R^{1a} は、これらの中でも、炭素数 1～18 のアルキル基、アリール基が好ましく、メチル基、フェニル基がより好ましい。

[0022] 前記式（1-3）及び前記式（1-4）中、 R^{1b} は、それぞれ独立に、炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数 2～9 のアルケニル基、又は、炭素数 1～4 のアルコキシ基を表す。

[0023] 前記 R^{1b} で表される炭素数 1～18 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*tert*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、2, 2, 4-トリメチルペンチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。なかでも、メチル基が好ましい。

[0024] 前記 R^{1b} で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。

[0025] 前記 R^{1b} で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。なかでも、フェニル基が好ましい。

[0026] 前記 R^{1b} で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、 α -フェネチル基、 β -フェネチル基等が挙げられる。

[0027] 前記 R^{1b} で表される炭素数 2～9 のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、（メタ）アクリロイルオキシアルキル基等が挙げられる。

[0028] 前記 R^{1b} で表される炭素数 1～4 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 n -ブトキシ基等が挙げられる。

[0029] 前記 R^{1b} は、これらの中でも、炭素数 1～18 のアルキル基、アリール基、炭素数 2～9 のアルケニル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基が好ましく、メチル基、フェニル基がより好ましい。

[0030] 前記式 (1-3) 中、 m は、1～50 の整数であり、好ましくは 2～45 の整数である。前記式 (1-4) 中、 n は、1～1500 の整数であり、好ましくは 2～1400 の整数である。

本発明にかかる接着性付与剤が前記式 (1-3) と前記式 (1-4) との両方の構造単位を有する場合、 m と n との比率は、 $m:n=1:0.5\sim 1:160$ であることが好ましく、 $m:n=1:1\sim 1:120$ であることがより好ましい。

なお、 m 及び／又は n が 2 以上である場合、繰り返し単位中の各 R^{1b} は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0031] 前記式 (1-1)～(1-3) 中、 A は、それぞれ独立に、炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数 2～9 のアルケニル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、又は、前記式 (2) で表される基である。

前記 A で表される炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数 2～9 のアルケニル基、及び、炭素数 1～4 のアルコキシ基としては、それぞれ前記 R^{1a} や前記 R^{1b} と同様のものが挙げられる。

本発明の接着性付与剤が前記式 (1-3) で表される構造単位を有さない場合、接着性を向上させる効果に優れること等から、前記式 (1-1) 及び前記式 (1-2) 中の A は、いずれも式 (2) で表される基であることが好ましい。

[0032] 前記式 (2) 中、 R^{2a} は、ケイ素原子に結合した炭素原子を除く一部の炭素原子が酸素原子で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキレン基を表す

。

前記 R^{2a} で表される炭素数 1～8 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、 n －プロピレン基、 n －ブチレン基、 n －ペンチレン基、 n －ヘキシレン基、 n －オクチレン基、及び、これらのアルキレン基の一部の炭素原子が酸素原子で置換されてなる基等が挙げられる。なかでも、エチレン基、 n －プロピレン基、 n －ブチレン基、 n －ペンチレン基、 n －ヘキシレン基、及び、これらのアルキレン基の一部の炭素原子が酸素原子で置換されてなる基が好ましい。

[0033] 前記式 (2) 中、 R^{2b} は、それぞれ独立に、炭素数 1～3 のアルキレン基を表す。

前記 R^{2b} で表される炭素数 1～3 のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、 n －プロピレン基、及び、イソプロピレン基が挙げられる。

なお、式 (2) 中の x が 2 である場合、2 つの R^{2b} は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0034] 前記式 (2) 中、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホニル基を含む基、アシル基、(メタ) アクリロイルオキシアルキル基、又は、シリル基を表す。

[0035] 前記 R^3 で表される炭素数 1～18 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n －プロピル基、イソプロピル基、 n －ブチル基、イソブチル基、 $tert$ －ブチル基、 n －ペンチル基、ネオペンチル基、 $tert$ －ペンチル基、 n －ヘキシル基、 n －ヘプチル基、2, 2, 4－トリメチルペンチル基、 n －オクチル基、イソオクチル基、 n －ノニル基、 n －デシル基、 n －ドデシル基、 n －オクタデシル基等が挙げられる。なお、これらのアルキル基は、水素原子が置換されていてもよく、具体的には、1 つ以上の水素原子がクロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基で置換されていてもよい。また、アルキル基の末端の炭素原子がトリエトキシシリル基で置換されていてもよい。前記 R^3 で表される炭素数 1～18 のアルキル基としては、なかでも、エチル基、 n －プロピル基、イソプロピル基、 n －ブチル基、 n －ヘキシル基

、*n*-ヘプチル基、*n*-ドデシル基、*n*-オクタデシル基が好ましく、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基がより好ましい。

[0036] 前記R³で表されるシクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。なかでも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が好ましく、シクロヘキシル基がより好ましい。

[0037] 前記R³で表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。これらのアリール基は置換基を有していてもよい。該アリール基が置換基を有する場合、その置換基としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基や、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等の炭素数1~4のアルキル基や、これらのアルキル基の水素原子の少なくとも1つ以上をフルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基で置換したハロゲノアルキル基や、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基や、これらのアルコキシ基の1つ以上の水素原子をフルオロ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲノ基で置換したハロゲノアルコキシ基や、ニトロ基等が挙げられる。前記R³で表されるアリール基としては、なかでも、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

[0038] 前記R³で表されるアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、メチルベンジル基、イソプロペニルジメチルベンジル基、フェネチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。なかでも、ベンジル基、フェネチル基が好ましく、フェネチル基がより好ましい。

[0039] 前記R³で表されるスルホニル基を含む基としては、例えば、ベンゼンスルホニル基、パラトルエンスルホニル基等が挙げられる。

[0040] 前記R³で表されるアシル基としては、例えば、トリクロロアセチル基等が挙げられる。

[0041] 前記R³で表される（メタ）アクリロイルオキシアルキル基としては、例えば

、メタクリロイルオキシエチル基等が挙げられる。

[0042] 前記 R^3 で表されるシリル基としては、例えば、トリメチルシリル基等が挙げられる。

[0043] 前記 R^3 は、これらの中でも、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基が好ましく、アラルキル基がより好ましく、フェネチル基が更に好ましい。

なお、式 (2) 中の x が 1 以上である場合、各 R^3 は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0044] 前記式 (2) 中、 x は、0 ～ 2 の整数であり、 Y は、酸素原子又は NH である。

前記 x は、0 又は 1 の整数であることが好ましい。

なお、 x が 0 である場合とは、 R^{2a} と Y とが直接結合している場合を意味する。

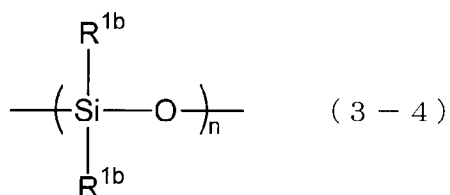
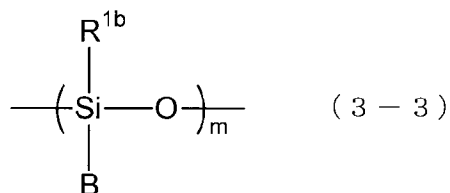
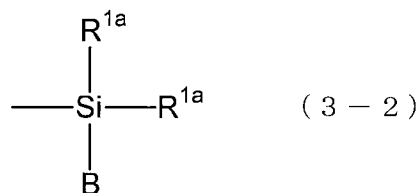
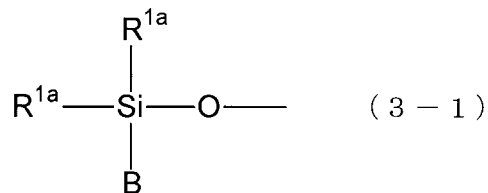
[0045] 本発明にかかる接着性付与剤としては、付加硬化型シリコーン樹脂混合物との相溶性や、原料の入手性の観点等から、式 (2) 中の R^3 がそれぞれ独立に、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アラルキル基であるものが好ましい。

[0046] 本発明にかかる接着性付与剤の官能基は、ウレイド基 ($N-CO-NH$) 及び／又はカルバメート基 ($N-CO-O$) である。より詳細には、接着性付与剤の官能基当量とは、(接着性付与剤の分子量) / (ウレイド基及びカルバメート基の合計モル数) で定義され、 m と n の比率に応じたものとなる。本発明にかかる接着性付与剤の前記式 (2) の官能基当量の好ましい下限は 100、好ましい上限は 12000 である。本発明にかかる接着性付与剤の前記式 (2) の官能基当量が 100 未満であると、前記式 (2) で表される基の官能基当量に見合った接着性を示さなかったり、付加硬化型シリコーン樹脂混合物との相溶性に劣るものとなったりすることがある。本発明にかかる接着性付与剤の前記式 (2) の官能基当量が 12000 を超えると、得られる付加硬化型シリコーン樹脂組成物の接着性が不十分となることがある。

本発明にかかる接着性付与剤の前記式（２）の官能基当量のより好ましい下限は２００、より好ましい上限は９０００、更に好ましい下限は３００、更に好ましい上限は８０００である。

[0047] 本発明にかかる接着性付与剤の製造方法としては、例えば、下記式（３－１）で表される構造単位と下記式（３－２）で表される構造単位との間に、下記式（３－３）で表される構造単位及び／又は下記式（３－４）で表される構造単位を有するシリコン化合物（以下、「アミノ基及び／又はヒドロキシ基を有するシリコン化合物」ともいう）と、下記式（４）で表されるイソシアネート化合物（以下、単に「イソシアネート化合物」ともいう）とを反応させる方法等が挙げられる。

[0048] [化3]

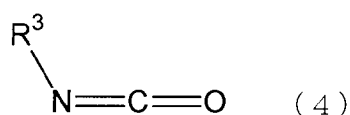


[0049] 式（３－１）及び式（３－２）中、 R^{1a} は、それぞれ独立に、炭素数１～１８のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数２

～9のアルケニル基、又は、炭素数1～4のアルコキシ基を表す。式(3-3)及び式(3-4)中、 R^{1b} は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数2～9のアルケニル基、又は、炭素数1～4のアルコキシ基を表す。式(3-3)中、 m は、1～50の整数であり、式(3-4)中、 n は、1～1500の整数である。式(3-1)～式(3-3)中、 B は、それぞれ独立に、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数2～9のアルケニル基、炭素数1～4のアルコキシ基、又は、下記式(5)で表される基である。ただし、式(3-1)～(3-3)中、少なくとも1つの B は、式(5)で表される基である。

なお、式(3-1)及び式(3-2)中の R^{1a} と式(1-1)及び式(1-2)中の R^{1a} とは、それぞれ同じ基となり、式(3-3)及び式(3-4)中の R^{1b} と式(1-3)及び式(1-4)中の R^{1b} とは、それぞれ同じ基となる。

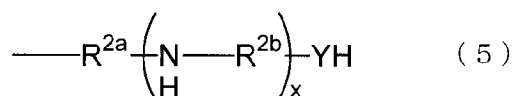
[0050] [化4]



[0051] 式(4)中、 R^3 は、炭素数1～18のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホニル基を含む基、アシル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基、又は、シリル基を表す。

なお、式(4)中の R^3 と式(2)中の R^3 とは、それぞれ同じ基となる。

[0052] [化5]



[0053] 式(5)中、 R^{2a} は、ケイ素原子に結合した炭素原子を除く一部の炭素原子が酸素原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキレン基を表し、 R^{2b} は、それぞれ独立に、炭素数1～3のアルキレン基を表す。式(5)中、 x

は0～2の整数であり、Yは、酸素原子又はNHを表す。

式(5)中のxが2である場合、2つの R^{2b} は、同一であってもよいし、異なってもよい。

なお、式(5)中の R^{2a} と式(2)中の R^{2a} とは、それぞれ同じ基となり、式(5)中の R^{2b} と式(2)中の R^{2b} とは、それぞれ同じ基となる。

[0054] 前記製造方法で製造した場合、前記アミノ基及び／又はヒドロキシ基を有するシリコン化合物のアミノ基当量及びヒドロキシ基当量が、前記した本発明にかかる接着性付与剤の官能基当量に相当する。なお、本発明にかかる接着性付与剤の官能基とは、アミノ基を有するシリコン化合物を原料に用いて接着性付与剤を製造した場合は、ウレイド基($N-CO-NH$)であり、ヒドロキシ基を有するシリコン化合物を原料に用いた場合はカルバメート基($N-CO-O$)である。

なお、前記アミノ基を有するシリコン化合物のアミノ基当量を測定する方法としては、例えば、過塩素酸を用いた非水中和滴定等の方法が挙げられる。また、前記ヒドロキシ基を有するシリコン化合物のヒドロキシ基当量は、前記ヒドロキシ基を有するシリコン化合物の水酸基価より算出することができる。前記ヒドロキシ基を有するシリコン化合物の水酸基価を求める方法としては、例えば、JIS K 5601-2-1に記載された方法等が挙げられる。

[0055] 前記アミノ基を有するシリコン化合物の合成方法としては、米国特許第3355424号明細書、米国特許第2947771号明細書、米国特許第3890269号明細書等が開示されている、アルキルアミノ基を有するジアルコキシアシルシラン単位がシロキサンの鎖中に挿入されることへとつながる重縮合反応を用いた方法を用いることができる。この反応は通常、酸性又はアルカリ性触媒の存在下で行われる。この反応はジアルコキシアシルシラン及び環状シロキサンを用いる重合反応として行うこともできる。さらに、特開平03-095227号公報が開示されている、塩基性触媒及び環状ポリエーテルの存在下で環状オルガノポリシロキサンとアミノアルキルジ

シロキサンを加熱して反応させる方法や、特開平０５－０４３６９５号公報に開示されている塩基性触媒の存在下で環状オルガノポリシロキサンとアミノアルキルポリシロキサンとを加熱して反応させる方法等を用いることができる。

また、前記ヒドロキシ基を有するシリコン化合物の合成方法としては、特開平０４－８８０２４号公報等を開示されている、ケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサンと脂肪族不飽和炭化水素基を有する有機ケイ素化合物とを白金系触媒の存在下で付加させる方法を用いることができる。この方法ではまず、白金系の触媒を用いたヒドロシリル化により、ケイ素原子結合水素原子を有するポリオルガノシロキサンを脂肪族不飽和炭化水素基を有する有機ケイ素化合物に付加させる。次に付加反応により生成したポリオルガノシロキサンの分子鎖末端のトリアルキルシリル基を脱シリル化により除去し、分子鎖末端をヒドロキシ基に変換して、ヒドロキシ基含有ポリオルガノシロキサンを得ている。

[0056] 前記アミノ基を有するシリコン化合物のうち市販されているものとしては、例えば、KF-864、KF-865、KF-868、KF-857、KF-8001、KF-862（モノアミン型）、KF-859、KF-393、KF-860、KF-880、KF-8004、KF-8002、KF-8005、KF-867、KF-869、KF-861（ジアミン型）、X-22-1660B-3、X-22-9409（両末端アミン、側鎖フェニル型）、PAM-E、KF-8010、X-22-161A、X-22-161B、KF-8012、KF-8008（両末端アミン型）（いずれも信越化学工業社製）、BY16-205、BY16-849、FZ-3785、BY16-872、BY16-213、FZ-3705（側鎖アミン型）（いずれも東レ・ダウコーニング社製）、AMS-132、AMS-152、AMS-162（側鎖アミン型）、DMS-A11、DMS-A12、DMS-A15、DMS-A21（両末端アミン型）（いずれもGelest, Inc. 製）等が挙げられる。

[0057] 前記ヒドロキシ基を有するシリコン化合物のうち市販されているものとしては、例えば、X-22-4039、X-22-4015（側鎖カルビノール型）、X-22-160AS、KF-6001、KF-6002、KF-6003（両末端カルビノール型）、X-22-170BX、X-22-170DX（片末端カルビノール型）（いずれも信越化学工業社製）、SF8428（側鎖カルビノール型）、SF8427、BY16-201、BY16-004（両末端カルビノール型）（いずれも東レ・ダウコーニング社製）、DMS-C15、DMS-C21（両末端カルビノール型）（いずれも Gelest, Inc. 製）等が挙げられる。

[0058] 前記イソシアネート化合物としては、例えば、エチルイソシアネート、*n*-プロピルイソシアネート、*n*-ブチルイソシアネート、*n*-ヘキシルイソシアネート、*n*-ヘプチルイソシアネート、*n*-ドデシルイソシアネート、*n*-オクタデシルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、*tert*-ブチルイソシアネート、2-クロロエチルイソシアネート、トリクロメチルイソシアネート、3-(トリエトキシシリル)プロピルイソシアネート、シクロペンチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、トランス-4-メチルシクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、*o*-トリルイソシアネート、*m*-トリルイソシアネート、*p*-トリルイソシアネート、4-エチルフェニルイソシアネート、4-*n*-ブチルフェニルイソシアネート、2,6-ジメチルフェニルイソシアネート、3,5-ジメチルフェニルイソシアネート、2,6-ジイソプロピルフェニルイソシアネート、3-クロロ-4-メチルフェニルイソシアネート、2-メトキシフェニルイソシアネート、3-メトキシフェニルイソシアネート、4-メトキシフェニルイソシアネート、2-(トリフルオロメトキシ)フェニルイソシアネート、4-(トリフルオロメトキシ)フェニルイソシアネート、4-エトキシフェニルイソシアネート、2-(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネート、3-(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネート、4-(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネート、3,5-ビス(トリフルオロメチ

ル) フェニルイソシアネート、2-フルオロフェニルイソシアネート、3-フルオロフェニルイソシアネート、4-フルオロフェニルイソシアネート、2, 4-ジフルオロフェニルイソシアネート、2, 5-ジフルオロフェニルイソシアネート、3, 4-ジフルオロフェニルイソシアネート、2-クロロフェニルイソシアネート、3-クロロフェニルイソシアネート、4-クロロフェニルイソシアネート、2-クロロ-5-(トリフルオロメチル)フェニルイソシアネート、4-クロロ-3-ニトロフェニルイソシアネート、2, 3-ジクロロフェニルイソシアネート、2, 4-ジクロロフェニルイソシアネート、2, 5-ジクロロフェニルイソシアネート、2, 6-ジクロロフェニルイソシアネート、3, 4-ジクロロフェニルイソシアネート、3, 5-ジクロロフェニルイソシアネート、2, 4, 6-トリクロロフェニルイソシアネート、2-ブロモフェニルイソシアネート、3-ブロモフェニルイソシアネート、4-ブロモフェニルイソシアネート、4-ニトロフェニルイソシアネート、1-ナフチルイソシアネート、2-ビフェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェネチルイソシアネート、(R) - (+) - α -メチルベンジルイソシアネート、(S) - (-) - α -メチルベンジルイソシアネート、(R) - (-) - 1-(1-ナフチル)エチルイソシアネート、(S) - (+) - 1-(1-ナフチル)エチルイソシアネート、3-イソプロピル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、ベンゼンスルホンイルイソシアネート、p-トルエンシルホンイルイソシアネート、トリクロロアセチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、トリメチルシリルイソシアネート等が挙げられる。なかでも、経済性や入手性等の観点から、エチルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、n-ヘプチルイソシアネート、シクロヘキシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェネチルイソシアネートが好ましい。

[0059] 前記アミノ基及び／又はヒドロキシ基を有するシリコン化合物と前記イソシアネート化合物との反応における前記イソシアネート化合物の使用量とし

ては、前記式（５）の x が０であり、 Y が NH である場合は、アミノ基を有するシリコン化合物のアミノ基１モルに対して、０．８～５モルであることが好ましく、０．９～３モルであることがより好ましい。また、前記式（５）の x が０であり、 Y が酸素原子である場合は、ヒドロキシ基を有するシリコン化合物のヒドロキシ基１モルに対して、０．８～５モルであることが好ましく、０．９～３モルであることがより好ましい。前記式（５）の x が１又は２であり、 Y が NH である場合は、アミノ基を有するシリコン化合物のアミノ基１モルに対して、０．８～５モルであることが好ましく、０．９～３モルであることがより好ましい。また、式（５）の x が１又は２であり、 Y が酸素原子である場合は、アミノ基及びヒドロキシ基を有するシリコン化合物のアミノ基とヒドロキシ基との合計１モルに対して、０．８～５モルであることが好ましく、０．９～３モルであることがより好ましい。ここでいうアミノ基は、前記イソシアネート化合物と反応し得るアミノ基であり、詳しくは、第一級アミノ基及び第二級アミノ基である。

[0060] 前記アミノ基及び／又はヒドロキシ基を有するシリコン化合物と前記イソシアネート化合物との反応は、溶媒の存在下で行ってもよい。用いる溶媒としては、前記アミノ基及び／又はヒドロキシ基を有するシリコン化合物が溶解しやすく、前記アミノ基及び／又はヒドロキシ基を有するシリコン化合物と前記イソシアネート化合物との反応を阻害しないものであれば特に限定されず、例えば、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、クロロホルム、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。

[0061] 前記アミノ基及び／又はヒドロキシ基を有するシリコン化合物と前記イソシアネート化合物との反応は、使用する溶媒に応じて $-20\sim 150^{\circ}C$ の範囲内の温度で行うことが好ましいが、 $0\sim 140^{\circ}C$ の範囲内の温度で溶媒を用いずに行うことがより好ましい。

[0062] 本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物中の本発明にかかる接着性付与剤

の含有量の好ましい下限は0.01質量%、好ましい上限は15質量%である。本発明にかかる接着性付与剤の含有量が0.01質量%未満であると、接着性を向上させる効果が十分に発揮されないことがある。本発明にかかる接着性付与剤の含有量が15質量%を超えると、硬化物の硬度に悪影響を及ぼすことがある。本発明にかかる接着性付与剤の含有量のより好ましい下限は0.05質量%、より好ましい上限は10質量%、更に好ましい下限は0.1質量%、更に好ましい上限は5質量%である。

また、本発明にかかる接着性付与剤の含有量は、付加硬化型シリコーン樹脂混合物100質量部に対して、好ましい下限が0.01質量部、好ましい上限が20質量部である。本発明にかかる接着性付与剤の含有量が0.01質量部未満であると、接着性を向上させる効果が十分に発揮されないことがある。接着性付与剤の含有量が20質量部を超えると、硬化物の硬度に悪影響を及ぼすことがある。本発明にかかる接着性付与剤の含有量のより好ましい下限は、0.1質量部、より好ましい上限は13質量部、更に好ましい下限は0.3質量部、更に好ましい上限は6質量部である。

[0063] 本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲において、本発明にかかる接着性付与剤に加えて、その他の接着性付与剤を含有していてもよい。

[0064] 本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、付加硬化型シリコーン樹脂混合物を含有する。

前記付加硬化型シリコーン樹脂混合物は、炭素－炭素二重結合を有するシリル基とヒドロシリル基とのヒドロシリル化反応によって硬化する付加硬化型シリコーン樹脂を含有する混合物である。

前記付加硬化型シリコーン樹脂混合物は、ケイ素原子に結合した炭素－炭素二重結合を有する置換基を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサン（以下、「炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサン」ともいう）と、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサン（以下、単に「ポリオルガノハイドロジェンシロキサン

」ともいう)と、ヒドロシリル化反応触媒とを含有することが好ましい。

[0065] 前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサン分子の分子構造としては、例えば、直鎖状、環状等の構造が挙げられ、構造中に分岐を有していてもよい。なかでも、主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖された直鎖状の構造が好ましい。

[0066] 前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した炭素－炭素二重結合を有する置換基としては、炭素数が2～8のものが好ましく、具体的には例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。なかでも、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基であることが好ましく、ビニル基であることがより好ましい。

[0067] 前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンの分子構造が直鎖状である場合、炭素－炭素二重結合を有する置換基は、分子鎖末端と中間とのいずれか一方でのみケイ素原子に結合していてもよいし、分子鎖末端と中間との両方でケイ素原子に結合していてもよい。

[0068] 前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンにおける、炭素－炭素二重結合を有する置換基以外のケイ素原子に結合する有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、*n*－ブチル基、*n*－ペンチル基、*n*－ヘキシル基、*n*－ヘプチル基、*n*－オクチル基、*n*－ノニル基、*n*－デシル基等の炭素数1～12のアルキル基や、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～14のアリール基や、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基や、クロロメチル基、3－クロロプロピル基、ブromoエチル基、3，3，3－トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の、非置換又はハロゲン置換の1価の炭化水素基が挙げられる。なかでも、アルキル基、アリール基であることが好ましく、メチル基、フェニル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

[0069] 前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンの粘度の好ましい下限

は $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましい上限は $10 \text{ 万 mPa} \cdot \text{s}$ である。炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサン粘度がこの範囲内にある場合には、得られる付加硬化型シリコーン樹脂組成物の作業性が良好である上に、該付加硬化型シリコーン樹脂組成物から得られる硬化物の物理的特性が良好である。炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンの粘度のより好ましい下限は $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、より好ましい上限は $1 \text{ 万 mPa} \cdot \text{s}$ である。

なお、本明細書において、前記「粘度」は、回転粘度計（BM型）を用いて、 25°C の条件で測定される値を意味する。

[0070] 前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンとしては、具体的には例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、 $(\text{R}^4)_3\text{SiO}_{0.5}$ （ R^4 はアルケニル基を有しない非置換又は置換の1価の炭化水素基である。以下同じ）で表されるシロキシ単位と、 $(\text{R}^4)_2\text{R}^5\text{SiO}_{0.5}$ （ R^5 はアルケニル基又はアルケニル基を含む基である。以下同じ）で表されるシロキシ単位と、 $(\text{R}^4)_2\text{SiO}$ で表されるシロキシ単位と、 SiO_2 で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノシロキサン共重合体、 $(\text{R}^4)_3\text{SiO}_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(\text{R}^4)_2\text{R}^5\text{SiO}_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 SiO_2 で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノシロキサン共重合体、 $(\text{R}^4)_2\text{R}^5\text{SiO}_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(\text{R}^4)_2\text{SiO}$ で表されるシロキシ単位と、 SiO_2 で表されるシロキシ単位と

らなるポリオルガノシロキサン共重合体、 $R^4 R^5 SiO$ で表されるシロキシ単位と、 $R^4 SiO_{1.5}$ で表されるシロキシ単位、又は、 $R^4 SiO_{1.5}$ で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノシロキサン共重合体、 $(R^4)_3 SiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_2 SiO$ で表されるシロキシ単位と、 $R^4 R^5 SiO$ で表されるシロキシ単位と、 $R^4 SiO_{1.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_4 Si_2 R^6 O$ (R^6 は2価の炭化水素基。以下同じ)で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノシロキサン共重合体、 $(R^4)_2 SiO$ で表されるシロキシ単位と、 $R^4 R^5 SiO$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_4 Si_2 R^6 O$ で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノシロキサン共重合体等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよい、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0071] 前記 R^4 としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等の炭素数1～12のアルキル基や、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数3～8のシクロアルキル基や、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～14のアリール基や、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基や、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等が挙げられる。なかでも、前記 R^4 はアルキル基、アリール基であることが好ましく、メチル基、フェニル基であることがより好ましい。

[0072] 前記 R^5 としては、炭素数が2～8のものが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられる。なかでも、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基であることが好ましく、ビニル基であることがより好ましい。

[0073] 前記 R^6 としては、例えば、フェニレン基、エチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等が挙げられる。なかでも、フェニレン基であることが好ましい。

[0074] 前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンのうち市販されているものとしては、例えば、DMS－V 2 1、DMS－V 2 2、DMS－V 2 5、DMS－V 3 1、DMS－V 3 3、DMS－V 3 5、DMS－V 4 1、DMS－V 4 2、DMS－V 4 6、DMS－V 2 5 R、DMS－V 3 5 R（分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン）、PDV－0 3 2 5、PDV－0 3 3 1、PDV－0 3 4 1、PDV－0 3 4 6、PDV－0 5 2 5、PDV－0 5 3 5、PDV－0 5 4 1、PDV－1 6 2 5、PDV－1 6 3 1、PDV－1 6 3 5、PDV－1 6 4 1、PDV－2 3 3 1（分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体）、VDT－1 2 3、VDT－1 2 7、VDT－1 3 1、VDT－4 3 1、VDT－7 3 1（分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体）、PMV－9 9 2 5（分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖フェニルメチルポリシロキサン）、PVV－3 5 2 2（分子鎖両末端ビニルフェニルメチル基封鎖ビニルフェニルシロキサン・フェニルメチルシロキサン共重合体）（いずれもGelbst, Inc. 製）等が挙げられる。

[0075] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、前記炭素－炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンと反応し、架橋成分として作用する。

[0076] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、例えば、直線状、環状、分岐状、三次元網状構造（樹脂状）等の分子構造を有する各種のポリオルガノハイドロジェンシロキサンを使用することができる。

[0077] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンは、1分子中に2個以上、好ましくは3個以上のケイ素原子に結合した水素原子、即ち、ヒドロシリル基（Si－H基）を有する。前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンの分子構造が直線状である場合、これらのSi－H基は、分子鎖末端と中間部とのいずれか一方のみに位置していてもよいし、その両方に位置していてもよい。

[0078] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンの1分子中のケイ素原子の数（

重合度)は、2～1000であることが好ましく、3～100であることがより好ましい。

[0079] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、例えば、 $R^7_a H_b Si O_{(4-a-b/2)}$ (R^7 は、炭素数が1～14の非置換又は置換の1価の炭化水素基である。 R^7 の炭素数は、1～10であることが好ましい。 a 及び b は、 $0, 7 \leq a \leq 2, 1, 0, 0 \leq b \leq 1, 0$ であり、かつ、 $0, 8 \leq a+b \leq 3, 0$ を満足する正数であることが好ましく、 $1, 0 \leq a+b \leq 2, 5$ を満足する正数であることがより好ましい)で表されるポリオルガノハイドロジェンシロキサンが用いられる。

[0080] 前記 R^7 としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等の炭素数1～12のアルキル基や、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数3～8のシクロアルキル基や、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等の炭素数6～14のアリール基や、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基や、ビニル基、アリル基等のアルケニル基や、これらの炭化水素基中の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基、例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、ブromoエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等が挙げられる。なかでも、前記 R^7 は、アルキル基、アリール基であることが好ましく、メチル基又はフェニル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

なお、前記 R^7 は、同一の炭化水素基であってもよいし、異なってもよい。

[0081] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンのうち $R^7_a H_b Si O_{(4-a-b/2)}$ で表されるポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、具体的には例えば、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メ

チルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、 $(R^4)_3SiO_{0.5}$ (R^4 は前記の通り)で表されるシロキシ単位と $(R^4)_2HSiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と SiO_2 で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノハイドロジェンシロキサン共重合体、 $(R^4)_2HSiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と SiO_2 で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノハイドロジェンシロキサン共重合体、 R^4HSiO で表されるシロキシ単位と $R^4SiO_{1.5}$ で表されるシロキシ単位、又は、 $HSiO_{1.5}$ で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノハイドロジェンシロキサン共重合体等が挙げられる。

$R^7_aH_bSiO_{(4-a-b/2)}$ で表されるポリオルガノハイドロジェンシロキサン以外の、前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとしては、具体的には例えば、 $(R^4)_3SiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_2HSiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_2SiO$ で表されるシロキシ単位と、 $R^4SiO_{1.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_4Si_2R^6O$ (R^6 は前記の通り)で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノハイドロジェンシロキサン共重合体、 $(R^4)_3SiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_2HSiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_2SiO$ で表されるシロキシ単位と、 $R^5SiO_{1.5}$ (R^5 は前記の通り)で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_4Si_2R^6O$ で表されるシロキシ単位とからなるポリオルガノハイドロジェンシロキサン共重合体、 $(R^4)_3SiO_{0.5}$ で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_2SiO$ で表されるシロキシ単位と、 R^4HSiO で表されるシロキシ単位と、 $(R^4)_4Si_2R^6O$ で表されるシロキシ単位とからなるポリオル

ガノハイドロジェンシロキサン共重合体等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0082] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンのうち市販されているものとしては、例えば、DMS-H03、DMS-H11、DMS-H21、DMS-H25、DMS-H31、DMS-H41、（分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン）、HMS-O13、HMS-O31、HMS-O64、HMS-O71、HMS-O82、HMS-151、HMS-301、HMS-501（分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体）、HMS-991、HMS-992、HMS-993（分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン）、HMS-H271（分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体）、HPM-502（分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖フェニルメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体）、HDP-111（分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖フェニル（ジメチルハイドロシロキシ）シロキサン）（いずれもGelest, Inc. 製）等が挙げられる。

[0083] 前記ポリオルガノハイドロジェンシロキサンの含有量は、前記炭素-炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサンの硬化有効量であり、特に、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンの有するSi-H基が炭素-炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサン中の炭素-炭素二重結合を有する置換基1個当たり0.1~4.0個となる割合となることが好ましい。Si-H基が炭素-炭素二重結合を有する置換基1個当たり0.1個未満であると、硬化反応が進行せず、硬化物を得ることが困難になることがある。Si-H基が炭素-炭素二重結合を有する置換基1個当たり4.0個を超えると、未反応のSi-H基が硬化物中に多量に残存するため、硬化物の物性が経時的に変化するおそれがある。Si-H基は、炭素-炭素二重結合を有する置換基1個当たり

1. 0～3. 0個の割合となることがより好ましい。

[0084] 前記ヒドロシリル化反応触媒としては、従来公知のものを使用することができる。具体的には例えば、白金（白金黒を含む）、ロジウム、パラジウム等の白金族金属単体や、 $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 PtCl_2 、 $\text{Na}_2\text{HPtCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （但し、式中、 n は0～6の整数であり、好ましくは0又は6の整数である）等の塩化白金、塩化白金酸及び塩化白金酸塩や、アルコール変性塩化白金酸（米国特許第3220972号明細書参照）や、塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス（米国特許第3159601号明細書、米国特許第3159662号明細書、米国特許第3775452号明細書参照）や、白金黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたものや、ロジウム－オレフィンコンプレックスや、クロロトリス（トリフェニルフォスフィン）ロジウム（ウィルキンソン触媒）や、塩化白金、塩化白金酸又は塩化白金酸塩とビニル基含有シロキサンとのコンプレックスや、ジクロロジピリジン白金（I I）（特開平09-165453号公報参照）や、 $\text{Pt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}]_2\text{O}\}_3$ 、 $\text{HPt}_2\{[(\text{CH}_2=\text{CH})\text{Me}_2\text{Si}_2]\text{O}\}_2$ 、 $\text{PtCO}(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})\text{SiO})_4$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Me})\text{SiO})_4$ 等の白金のビニルシロキサン錯体（特開平11-152337号公報参照）等の白金族金属系触媒等が挙げられる。

[0085] 前記ヒドロシリル化反応触媒の含有量は、ヒドロシリル化反応の触媒として有効な量であれば特に限定されないが、付加硬化型シリコーン樹脂混合物中において、白金等の金属元素に換算して0.1～1000ppmであることが好ましい。前記ヒドロシリル化反応触媒の含有量がこの範囲にある場合には、付加反応が十分に促進されるため、得られる付加硬化型シリコーン樹脂組成物を十分に硬化させることができ、かつ、経済的に有利である。前記ヒドロシリル化反応触媒の含有量は、1～500ppmであることがより好ま

しく、1～20ppmであることが更に好ましい。

[0086] 前記付加硬化型シリコーン樹脂混合物としては、公知のものを用いることができ、入手の容易性から2液型の熱硬化性タイプが好ましい。

前記2液型の熱硬化性タイプの付加硬化型シリコーン樹脂混合物の市販品としては、例えば、IVS4312、XE14-C2042、IVS4542、IVS4546、IVS4622、IVS4632、IVS4742、IVS4752、XE14-C2860、XE14-C3450、IVS5854（いずれもモメンティブ・パフォーマンス・マテリアル社製）、KER-2500、KER-2500N、KER-2600、KER-2700、KER-6150、KER-6075F、KER-6020F、SCR-1011、SCR-1012、SCR-1016、KER-6000、KER-6100、KER-6110、KER-6200、ASP-1031、ASP-1111、ASP-1120（いずれも信越化学工業社製）、OE-6351、OE-6336、OE-6370M、EG-6301、JCR-6125、JCR-6140、OE-6450、OE-6520、OE-6550、OE-6631、OE-6636、OE-6635、OE-6630、OE-6665N、SR7010（いずれも東レ・ダウコーニング社製）等が挙げられる。

[0087] 本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、付加硬化型シリコーン樹脂混合物及び本発明にかかる接着性付与剤に加えて、本発明の目的や効果を損なわない範囲で、必要に応じて添加剤を含有してもよい。

[0088] 前記添加剤としては、例えば、無機フィラー、酸化防止剤、無機蛍光体、滑剤、紫外線吸収剤、熱光安定剤、分散剤、帯電防止剤、重合禁止剤、消泡剤、硬化促進剤、溶剤、老化防止剤、ラジカル禁止剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定性改良剤、オゾン老化防止剤、増粘剤、可塑剤、放射線遮断剤、核剤、カップリング剤、導電性付与剤、リン系過酸化物分解剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤等が挙げられる。

[0089] 前記無機フィラーとしては特に限定されず、光学特性を低下させない微粒子

状のものが挙げられる。具体的には例えば、アルミナ、水酸化アルミニウム、熔融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ、疎水性超微粉シリカ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

[0090] 前記無機蛍光体としては、例えば、LEDに広く利用されている、イットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG系蛍光体、ZnS系蛍光体、 Y_2O_3 系蛍光体、赤色発光蛍光体、青色発光蛍光体、緑色発光蛍光体等が挙げられる。

[0091] 本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、付加硬化型シリコン樹脂混合物と、本発明にかかる接着性付与剤と、必要に応じて使用する添加剤とを混合することによって製造することができる。

[0092] 本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物は、1液型又は2液型とすることができる。

本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物は、例えば、光半導体素子等の基材に塗布し硬化させて使用することができる。

[0093] 本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物を基材に塗布する方法としては、例えば、ディスペンサーを使用する方法、ポッティング法、スクリーン印刷、トランスファー成形、インジェクション成形等の方法が挙げられる。

[0094] 本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物は、室温又は加熱によって硬化させることができる。本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物を硬化させることによって得られる付加硬化型シリコン樹脂硬化物もまた、本発明の1つである。

[0095] 本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物を加熱して硬化させる際の最終的な加熱温度は、通常100℃以上であり、120℃以上であることが好ましく、120～200℃であることがより好ましく、120～180℃であることが更に好ましい。

[0096] 本発明の付加硬化型シリコン樹脂組成物の用途としては、例えば、電子材料用の封止材組成物、建築用シーリング剤組成物、自動車用シーリング剤組

成物、接着剤組成物等が挙げられる。

前記電子材料としては、例えば、リードフレーム、配線済みのテープキャリア、配線板、ガラス、シリコンウエハ等の支持部材や、光半導体素子や、半導体チップ、トランジスタ、ダイオード、サイリスタ等の能動素子や、コンデンサ、抵抗体、コイル等の受動素子等が挙げられる。なかでも、光半導体素子の封止材として好適に用いることができる。

光半導体素子が本発明の付加硬化型シリコーン樹脂硬化物で封止されている光半導体素子封止体もまた、本発明の1つである。

[0097] また、本発明の付加硬化型シリコーン樹脂組成物は、例えば、ディスプレイ材料、光記録媒体材料、光学機器材料、光部品材料、光ファイバー材料、光・電子機能有機材料、半導体集積回路周辺材料等の用途に使用することができる。

発明の効果

[0098] 本発明によれば、界面接着性及び透明性に優れる付加硬化型シリコーン樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いてなる付加硬化型シリコーン樹脂硬化物及び光半導体素子封止体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0099] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されない。

[0100] (製造例1)

(アミノ基を有するシリコーン化合物とフェネチルイソシアネートとの反応
(接着性付与剤Aの調製))

磁気回転子、温度計及び冷却器を備え付けた500mL容の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、アミノ基を有するシリコーン化合物(信越化学工業社製、「X-22-1660B-3」、アミノ基当量2200g/mol)50.1g(アミノ基22.8mmol)とフェネチルイソシアネート(分子量147.18)3.61g(24.5mmol)とを仕込み、20℃で、

マグネチックスターラーを用いて5時間攪拌した。中和滴定により残存アミノ基が1%未満であることを確認した。その後、トルエン207g及び水50gを加えて分液し、有機層を濃縮することで、透明液体（接着性付与剤A）40.34gを取得した。

$^1\text{H-NMR}$ により、接着性付与剤Aを測定した結果、接着性付与剤Aは、前記式（1-1）で表される構造単位（ R^{1a} がメチル基、Aが式（2）で表される基であり、 R^{2a} がn-プロピレン基、xが0、YがNH、 R^3 がフェネチル基）と、前記式（1-2）で表される構造単位（ R^{1a} がメチル基、Aが式（2）で表される基であり、 R^{2a} がn-プロピレン基、xが0、YがNH、 R^3 がフェネチル基）と、前記式（1-4）で表される構造単位（ R^{1b} がメチル基、フェニル基）とを有していることを確認した。

[0101]（製造例2）

（アミノ基を有するシリコン化合物とフェネチルイソシアネートとの反応（接着性付与剤Bの調製））

磁気回転子、温度計及び冷却器を備え付けた100mL容の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、アミノ基を有するシリコン化合物（信越化学工業社製、「X-22-9409」、アミノ基当量670g/mol）7.24g（アミノ基10.8mmol）とフェネチルイソシアネート（分子量147.18）1.75g（11.9mmol）とを仕込み、20℃で、マグネチックスターラーを用いて5時間攪拌した。中和滴定により残存アミノ基が1%未満であることを確認した。その後、トルエン50g及び水10gを加えて分液し、有機層を濃縮することで、透明液体（接着性付与剤B）2.55gを取得した。

$^1\text{H-NMR}$ により、接着性付与剤Bを測定した結果、接着性付与剤Bは、前記式（1-1）で表される構造単位（ R^{1a} がメチル基、Aが式（2）で表される基であり、 R^{2a} がn-プロピレン基、xが0、YがNH、 R^3 がフェネチル基）と、前記式（1-2）で表される構造単位（ R^{1a} がメチル基、Aが式（2）で表される基であり、 R^{2a} がn-プロピレン基、xが0、YがNH、

R³がフェネチル基)と、前記式(1-4)で表される構造単位(R^{1b}がメチル基、フェニル基)とを有していることを確認した。

[0102] (製造例3)

(ヒドロキシ基を有するシリコン化合物とフェネチルイソシアネートとの反応(接着性付与剤Cの調製))

磁気回転子、温度計及び冷却器を備え付けた50mL容の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、ヒドロキシ基を有するシリコン化合物(信越化学工業社製、「X-22-4015」、ヒドロキシ基当量1867g/mol)4.99g(ヒドロキシ基2.67mmol)とフェネチルイソシアネート(分子量147.18)0.52g(3.53mmol)とを仕込み、120℃まで昇温させた後、マグネチックスターラーを用いて10時間攪拌した。滴定により残存ヒドロキシ基が1%未満であることを確認した。その後、ヘプタン25g及び水5gを加えて分液し、有機層を濃縮することで、透明液体(接着性付与剤C)3.0gを取得した。

¹H-NMRにより、接着性付与剤Cを測定した結果、接着性付与剤Cは、前記式(1-1)で表される構造単位(R^{1a}がメチル基、Aがメチル基)と、前記式(1-2)で表される構造単位(R^{1a}がメチル基、Aがメチル基)と、前記式(1-3)(R^{1b}がメチル基、Aが式(2)で表される基であり、R^{2a}がn-4-オキサヘキシレン基、xが0、Yが酸素原子、R³がフェネチル基)と、前記式(1-4)で表される構造単位(R^{1b}がメチル基)とを有していることを確認した。

[0103] (製造例4)

(ヒドロキシ基を有するシリコン化合物とフェネチルイソシアネートとの反応(接着性付与剤Dの調製))

磁気回転子、温度計及び冷却器を備え付けた50mL容の四つ口フラスコに、窒素雰囲気下で、ヒドロキシ基を有するシリコン化合物(信越化学工業社製、「KF-6003」、ヒドロキシ基当量2545g/mol)5.00g(ヒドロキシ基1.96mmol)とフェネチルイソシアネート(分子

量 1.4718) 0.44 g (2.99 mmol) とを仕込み、120℃まで昇温させた後、マグネチックスターラーを用いて15時間攪拌した。滴定により残存ヒドロキシ基が1%未満であることを確認した。その後、ヘプタン26 g 及び水5 g を加えて分液し、有機層を濃縮することで、透明液体（接着性付与剤D）4.1 g を取得した。

$^1\text{H-NMR}$ により、接着性付与剤Dを測定した結果、接着性付与剤Dは、前記式（1-1）で表される構造単位（ R^{1a} がメチル基、Aが式（2）で表される基であり、 R^{2a} がn-4-オキサヘキシレン基、xが0、Yが酸素原子、 R^3 がフェネチル基）と、前記式（1-2）で表される構造単位（ R^{1a} がメチル基、Aが式（2）で表される基であり、 R^{2a} がn-4-オキサヘキシレン基、xが0、Yが酸素原子、 R^3 がフェネチル基）と、前記式（1-4）で表される構造単位（ R^{1b} がメチル基）とを有していることを確認した。

[0104] （実施例1～12、比較例1～6）

表1に記載した配合量で各成分を均一に混合し、その後、充分に脱気することで付加硬化型シリコーン樹脂組成物を調製した。

なお、表1中の付加硬化型シリコーン樹脂混合物Aとしては、OE-6630（東レ・ダウコーニング社製）A液及びB液（1：4混合物）を用いた。付加硬化型シリコーン樹脂混合物Aは炭素-炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサン成分とポリオルガノハイドロジェンシロキサン成分を含有する混合物である。表1中の付加硬化型シリコーン樹脂混合物Bとしては、OE-6370M（東レ・ダウコーニング社製）A液及びB液（1：1混合物）を用いた。付加硬化型シリコーン樹脂混合物Bは炭素-炭素二重結合含有ポリオルガノシロキサン成分とポリオルガノハイドロジェンシロキサン成分を含有する混合物である。表1中の接着性付与剤Eとしては、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（東レ・ダウコーニング社製、「Z-6040」）を用い、接着性付与剤Fとしてはイソシアヌル酸トリグリシジル（東京化成工業社製）を用いた。

[0105] <評価>

実施例 1 ～ 1 2 及び比較例 1 ～ 6 で得られた各付加硬化型シリコーン樹脂組成物について、以下の評価を行った。結果を表 1 に示した。

[0106] (1) 硬度 (タイプ D、タイプ A)

付加硬化型シリコーン樹脂混合物 A を含有する各付加硬化型シリコーン樹脂組成物 (実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3) を樹脂製モールドに流し込み、150℃で2時間加熱し、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を硬化させた。得られた硬化物をモールドから離型し、半径20mm×厚さ6mmの硬化物とし、硬度測定用試験片とした。得られた硬度測定用試験片について、ゴム硬度計 (ASKER社製、D型) を用いて硬度 (タイプ D) を測定した。

また、付加硬化型シリコーン樹脂混合物 B を含有する各付加硬化型シリコーン樹脂組成物 (実施例 7 ～ 1 2 及び比較例 4 ～ 6) を樹脂製モールドに流し込み、150℃で4時間加熱し、シリコーン樹脂組成物を硬化させた。得られた硬化物をモールドから離型し、半径20mm×厚さ6mmの硬化物とし、硬度測定用試験片とした。得られた硬度測定用試験片について、ゴム・プラスチック硬度計 (古里精機製作所社製、「KR-24A」) を用いて硬度 (タイプ A) を測定した。

[0107] (2) PPA に対する引張せん断接着強度

実施例 1 ～ 1 2 及び比較例 1 ～ 6 で得られた各付加硬化型シリコーン樹脂組成物を、接着部が20×25mmの長方形になるように2枚のPPA板 (クハラ社製、「ジェネスタTA112」、サイズ2×25×100mm) の間に2mm厚となるように流し込み、加熱して (実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 は150℃で2時間加熱し、実施例 7 ～ 1 2 及び比較例 4 ～ 6 は150℃で4時間加熱した)、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を硬化させ、引張せん断試験片とした。接着基材であるPPA板は、150℃で1時間乾燥させたものを使用した。得られた接着試験片について、引張試験機 (島津製作所社製、「AGS-X」) を用いて、つかみ具間距離100mm、試験速度5mm/minの条件で引張せん断接着試験を行い、引張せん断接着強度を測定した。

[0108] (3) PCTに対する引張せん断接着強度

実施例1～12及び比較例1～6で得られた各付加硬化型シリコーン樹脂組成物を、接着部が20×25mmの長方形になるように2枚のPCT板（三井化学社製、「プロベストC101LW」、サイズ2×25×100mm）の間に2mm厚となるように流し込み、加熱して（実施例1～6及び比較例1～3は150℃で2時間加熱し、実施例7～12及び比較例4～6は150℃で4時間加熱した）、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を硬化させ、引張せん断試験片とした。接着基材であるPCT板は、150℃で1時間乾燥させたものを使用した。得られた接着試験片について、引張試験機（島津製作所社製、「AGS-X」）を用いて、つかみ具間距離100mm、試験速度5mm/minの条件で引張せん断接着試験を行い、引張せん断接着強度を測定した。

[0109] (4) 銀メッキ銅板に対する引張せん断接着強度

実施例1～12及び比較例1～6で得られた各付加硬化型シリコーン樹脂組成物を、接着部が20×25mmの長方形になるように2枚の銀メッキ銅板（サイズ2×25×100mm）の間に2mm厚となるように流し込み、加熱して（実施例1～6及び比較例1～3は150℃で2時間加熱し、実施例7～12及び比較例4～6は150℃で4時間加熱した）、付加硬化型シリコーン樹脂組成物を硬化させ、引張せん断試験片とした。接着基材である銀メッキ銅板は、150℃で1時間乾燥させたものを使用した。得られた接着試験片について、引張試験機（島津製作所社製、「AGS-X」）を用いて、つかみ具間距離100mm、試験速度5mm/minの条件で引張せん断接着試験を行い、引張せん断接着強度を測定した。

[0110] (5) 透明性

実施例1～12及び比較例1～6で得られた各付加硬化型シリコーン樹脂組成物を、PFA（テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体）皿に厚さ1mmとなるように流し込み、加熱して付加硬化型シリコーン樹脂組成物を硬化させ、全光線透過率試験片とした。得られた

全光線透過率試験片について、ヘイズメーター（日本電色工業社製、「NDH 2000」）を用いて、全光線透過率を測定した。

測定の結果、全光線透過率が90%以上の場合を「○」、90%未満の場合を「×」として、透明性を評価した。

[0111]

[表1]

			実施例												比較例					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6
組成 (質量部)	付加硬化型 シリコーン樹脂 混合物	付加硬化型シリコーン樹脂混合物A (東レ・ダウコーニング社製、「OE-6630J」)	100	100	100	100	100	100	—	—	—	—	—	100	100	100	—	—	—	
		付加硬化型シリコーン樹脂混合物B (東レ・ダウコーニング社製、「OE-6370MJ」)	—	—	—	—	—	—	100	100	100	100	100	100	—	—	—	100	100	100
		接着性付与剤A	0.3	0.5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		接着性付与剤B	—	—	—	0.3	0.5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	本発明にかかる 接着性付与剤	接着性付与剤C	—	—	—	—	—	0.3	0.5	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		接着性付与剤D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.3	0.5	1	—	—	—	—	—	—
		接着性付与剤E	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	1	—
		その他の 接着性付与剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—
	評価		硬度(タイプD)	45	45	45	45	45	45	—	—	—	—	—	45	39	45	—	—	—
			硬度(タイプA)	—	—	—	—	—	—	71	71	71	71	71	71	—	—	—	71	71
引張せん断 接着強度 (MPa)		PPAに対する引張せん断接着試験	1.3	1.4	1.5	1.4	1.5	1.6	1.5	1.8	1.9	1.5	1.7	1.8	1	1.1	1.1	1.2	1.4	1.3
		PCTに対する引張せん断接着試験	2.9	3.1	3.2	3	3.2	3.4	1.5	1.7	1.9	1.4	1.6	1.7	1.6	1.8	2	1.1	1.2	1.2
		銀メッキ銅板に対する引張せん断接着試験	1.9	2.1	2.2	2.1	2.3	2.4	1	1.2	1.3	0.8	1.1	1.2	1.4	1.6	1.7	0.6	0.7	0.7
		透明性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	×

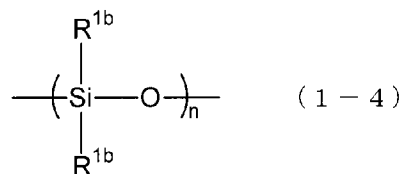
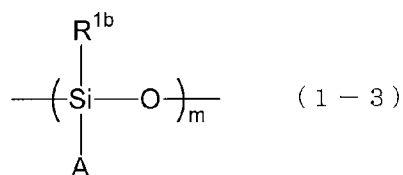
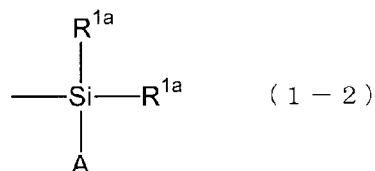
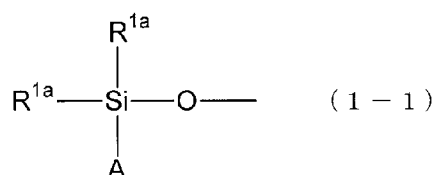
産業上の利用可能性

[0112] 本発明によれば、界面接着性、及び、透明性に優れる付加硬化型シリコーン樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、該付加硬化型シリコーン樹脂組成物を用いてなる付加硬化型シリコーン樹脂硬化物及び光半導体素子封止体を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 付加硬化型シリコーン樹脂混合物と接着性付与剤とを含有する付加硬化型シリコーン樹脂組成物であって、
前記接着性付与剤は、下記式（１－１）で表される構造単位と下記式（１－２）で表される構造単位との間に、下記式（１－３）で表される構造単位及び／又は下記式（１－４）で表される構造単位を有する化合物を含有することを特徴とする付加硬化型シリコーン樹脂組成物。

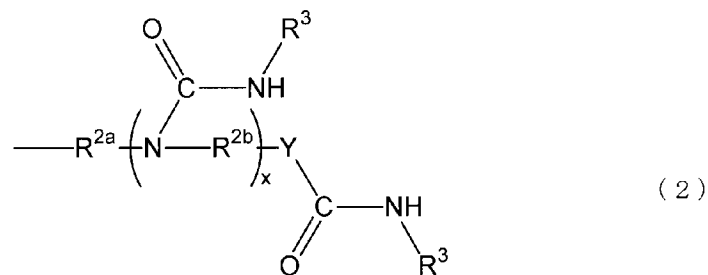
[化1]



式（１－１）及び式（１－２）中、 R^{1a} は、それぞれ独立に、炭素数１～１８のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数２～９のアルケニル基、又は、炭素数１～４のアルコキシ基を表す。式（１－３）及び式（１－４）中、 R^{1b} は、それぞれ独立に、炭素数１～１８のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数２～９のアルケニル基、又は、炭素数１～

4 のアルコキシ基を表す。式 (1-3) 中、 m は、1～50 の整数であり、式 (1-4) 中、 n は、1～1500 の整数である。式 (1-1) ～ (1-3) 中、 A は、それぞれ独立に、炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、炭素数 2～9 のアルケニル基、炭素数 1～4 のアルコキシ基、又は、下記式 (2) で表される基である。ただし、式 (1-1) ～ (1-3) 中、少なくとも 1 つの A は、式 (2) で表される基である。

[化2]



式 (2) 中、 R^{2a} は、ケイ素原子に結合した炭素原子を除く一部の炭素原子が酸素原子で置換されていてもよい炭素数 1～8 のアルキレン基を表し、 R^{2b} は、それぞれ独立に、炭素数 1～3 のアルキレン基を表し、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホニル基を含む基、アシル基、(メタ) アクリロイルオキシアルキル基、又は、シリル基を表す。式 (2) 中、 x は 0～2 の整数であり、 Y は、酸素原子又は NH である。

[請求項2] 式 (2) において、 R^3 が炭素数 1～18 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、又は、アラルキル基である請求項 1 記載の付加硬化型シリコーン樹脂組成物。

[請求項3] 接着性付与剤の含有量が 0.01～15 質量%である請求項 1 又は 2 記載の付加硬化型シリコーン樹脂組成物。

[請求項4] 付加硬化型シリコーン樹脂混合物は、ケイ素原子に結合した炭素-炭素二重結合を有する置換基を少なくとも 2 個有するポリオルガノシロ

キサンと、ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、ヒドロシリル化反応触媒とを含有する請求項1、2又は3記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

[請求項5] ポリオルガノシロキサン中のケイ素原子に結合した炭素-炭素二重結合を有する置換基は、ビニル基である請求項4記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物。

[請求項6] 請求項1、2、3、4又は5記載の付加硬化型シリコン樹脂組成物を硬化させることによって得られる付加硬化型シリコン樹脂硬化物。

[請求項7] 光半導体素子が請求項6記載の付加硬化型シリコン樹脂硬化物で封止されている光半導体素子封止体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C08L83/08(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)

C08L83/000-83/16, H01L33/00

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), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-149131 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 August 2012 (09.08.2012), entire text & US 2012/0184663 A1 & EP 2479206 A1 & CN 102627859 A & KR 10-2012-0083224 A & TW 201242998 A	1-7
A	JP 2012-12434 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 19 January 2012 (19.01.2012), entire text & US 2013/0134609 A1 & EP 2588538 A1 & WO 2012/002560 A1 & TW 201213443 A & CN 103003364 A & KR 10-2013-0112712 A	1-7

☒ 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
15 January 2015 (15.01.15)

Date of mailing of the international search report
27 January 2015 (27.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084501

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 2011-246693 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & US 2011/0269918 A1 & CN 102234431 A & KR 10-2011-0121564 A & TW 201215635 A	1-7
A	JP 2011-178983 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text & CN 102190890 A	1-7
A	JP 2010-84118 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text & US 2011/0227235 A1 & EP 2324079 A1 & WO 2010/027105 A1 & CN 102131874 A & KR 10-2011-0053470 A & TW 201014885 A	1-7
A	JP 2009-173789 A (Momentive Performance Materials Japan L.L.C.), 06 August 2009 (06.08.2009), entire text (Family: none)	1-7
P,A	WO 2014/73341 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 15 May 2014 (15.05.2014), entire text & JP 5548322 B	1-7

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, C08L83/08(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. C08L83/000-83/16, H01L33/00

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), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-149131 A（信越化学工業株式会社）2012.08.09, 文献全体 & US 2012/0184663 A1 & EP 2479206 A1 & CN 102627859 A & KR 10-2012-0083224 A & TW 201242998 A	1-7
A	JP 2012-12434 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2012.01.19, 文献全体 & US 2013/0134609 A1 & EP 2588538 A1 & WO 2012/002560 A1 & TW 201213443 A & CN 103003364 A & KR 10-2013-0112712 A	1-7

☒ 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

1 5 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 1 . 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）

岡▲崎▼ 忠

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

4 J

4 5 1 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-246693 A (信越化学工業株式会社) 2011.12.08, 文献全体 & US 2011/0269918 A1 & CN 102234431 A & KR 10-2011-0121564 A & TW 201215635 A	1-7
A	JP 2011-178983 A (横浜ゴム株式会社) 2011.09.15, 文献全体 & CN 102190890 A	1-7
A	JP 2010-84118 A (東レ・ダウコーニング株式会社) 2010.04.15, 文献全体 & US 2011/0227235 A1 & EP 2324079 A1 & WO 2010/027105 A1 & CN 102131874 A & KR 10-2011-0053470 A & TW 201014885 A	1-7
A	JP 2009-173789 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) 2009.08.06, 文献全体 (ファミリーなし)	1-7
P, A	WO 2014/73341 A1 (住友精化株式会社) 2014.05.15, 文献全体 & JP 5548322 B	1-7