

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-228667

(P2017-228667A)

(43) 公開日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(51) Int. Cl.			F I			テーマコード (参考)		
HO 1 L	31/12	(2006.01)	HO 1 L	31/12		A	4 J 0 0 2	
CO 8 L	83/04	(2006.01)	CO 8 L	83/04			4 M 1 0 9	
CO 8 K	3/00	(2006.01)	CO 8 K	3/00			5 F 8 8 9	
HO 1 L	23/29	(2006.01)	HO 1 L	23/30		F		
HO 1 L	23/31	(2006.01)						
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)								
(21) 出願番号 特願2016-124061 (P2016-124061)			(71) 出願人 000002060					
(22) 出願日 平成28年6月23日 (2016. 6. 23)			信越化学工業株式会社					
			東京都千代田区大手町二丁目6番1号					
			(74) 代理人 100080089					
			弁理士 牛木 護					
			(72) 発明者 堤 吉弘					
			群馬県安中市松井田町人見1-10 信越					
			化学工業株式会社 シリコン電子材料技					
			術研究所内					
			(72) 発明者 富田 忠					
			群馬県安中市松井田町人見1-10 信越					
			化学工業株式会社 シリコン電子材料技					
			術研究所内					
最終頁に続く								

(54) 【発明の名称】 フォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコン樹脂組成物、該組成物で封止されたフォトカプラー及び該フォトカプラーを有する光半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性及び硬化性に優れ、成形時及び硬化後も着色がなく透過率の変化が少ないフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコン樹脂組成物、該組成物で封止されたフォトカプラー及び該フォトカプラーを有する光半導体装置の提供。

【解決手段】

- (A) 25℃で固形の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサン：70～95質量部、
 (B) 直鎖状ジオルガノポリシロキサン残基を有し、1分子中に少なくとも1個のシクロヘキシル基またはフェニル基を有するオルガノポリシロキサン：5～30質量部（但し、(A)及び(B)成分の合計は100質量部である）、
 (C) 無機充填材：300～900質量部、
 (D) 有機金属系縮合触媒：0.01～10質量部、
 (E) ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤：2～30質量部、及び
 (F) 離型剤：0.5～10質量部

を含有するフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコン樹脂組成物。

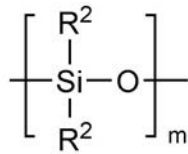
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 25℃で固形の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサン：70～95質量部、
(B) 下記一般式(2)

【化 1】



(2)

10

(式中、 R^2 は、夫々独立にヒドロキシ基、炭素原子数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基及びアリル基から選ばれる1価炭化水素基を示し、 m は5～50の整数を示す。)

で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサン残基を有し、全シロキサン単位に対して0.5～10%のシラノール単位を有し、且つ1分子中に少なくとも1個のシクロヘキシル基またはフェニル基を有するオルガノポリシロキサン：5～30質量部(但し、(A)及び(B)成分の合計は100質量部である)、

(C) 無機充填材：300～900質量部、

(D) 有機金属系縮合触媒：0.01～10質量部、

(E) ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤：2～30質量部、及び

20

(F) 離型剤：0.5～10質量部

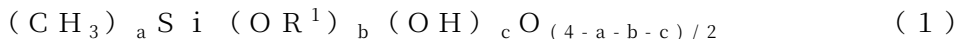
を含有することを特徴とするフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 2】

さらに(G)成分としてカップリング剤を含有する、請求項1に記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 3】

(A)の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサンが、下記平均組成式(1)



(式中、 R^1 は同一又は異種の炭素原子数1～4の有機基を示し、 a 、 b 及び c は $0.8 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.5$ 、及び $0.801 \leq a + b + c < 2$ を満たす数である。)

30

で表される、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～20,000のレジン状オルガノポリシロキサンである、請求項1または2に記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項1から3のいずれか1項に記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物で封止されたフォトカプラー。

【請求項 5】

請求項4に記載のフォトカプラーを有する光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物、該組成物で封止されたフォトカプラー及び該フォトカプラーを有する光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、通信の高速化及び大容量化に伴って、様々な分野において光学系デバイスの重要度が高まっている。その中でも、フォトカプラーは、入力された電気信号を発光素子で光に変換し、その光を受光素子に送ることによって信号を伝える、発光素子と受光素子を組み合わせた装置である。このため、フォトカプラーでは、発光素子からの光のみを効率よ

50

く受光素子に伝達させることが重要であり、発光素子からの光を伝達すると共に外部からの光を遮断するため、二重構造を有することが多い。また、耐湿信頼性及び難燃性等を付与する必要もある。従って、高い光伝達能を有する、すなわち透明性の高い一次封止樹脂で発光素子を封止し、続いて遮光性を有する二次封止樹脂で封止することが多い。従来、一次封止樹脂にはシリコングル、二次封止樹脂にはエポキシ樹脂が用いられていた。一方、近年、低コスト化や外力からの素子の保護を目的に受光素子又は発光素子の周りのみをシリコングルで封止し、次に一次及び二次封止樹脂にエポキシ樹脂を適用するものが多くなっている。

【0003】

フォトカプラーの効率は、CTR (Current Transfer Ratio) で表され、発光素子の電流と受光素子の起電力の比で求めることができる。高いCTR値を得るためには、700nm～1,000nm付近の近赤外光での高い光透過率が必要である。

10

【0004】

近年、使用環境がより高温になるなど材料に対してより高い信頼性が必要となっている。特許文献1, 2には高い透過率及び耐リフロー性を与えるフォトカプラー用エポキシ樹脂が提案されている。しかし、これらエポキシ樹脂でも耐熱性の観点からより高い要求がなされるようになってきた。

【0005】

耐熱性のより高い材料としてシリコン樹脂が挙げられる。特許文献3には熱硬化性シリコン樹脂組成物が提案されている。この組成物は反応が遅い縮合反応により得られるものであり、その中の記述であるように(有機)金属触媒を用いた場合は硬化性が悪く、DBUのような有機アミン系の触媒を用いた場合は保存性が悪いだけでなく、成形時に容易に着色してしまう。特許文献3では、マイクロカプセル型の触媒の使用が記載されているが、それでも硬化性が不十分であるだけでなく、この触媒でも二次硬化させると着色するために光半導体関連のものには使用できないという問題があった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2009-203290号公報

【特許文献2】特開2010-6880号公報

【特許文献3】特開2012-57000号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、本発明は、耐熱性及び硬化性に優れ、成形時及び硬化後も着色がなく透過率の変化が少ないフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコン樹脂組成物、該組成物で封止されたフォトカプラー及び該フォトカプラーを有する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】

40

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、下記熱硬化性シリコン樹脂組成物が、上記目的を達成できるフォトカプラー一次封止用樹脂であることを見出し、本発明を完成した。

【0009】

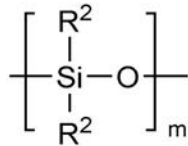
<1>

(A) 25℃で固形の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサン：70～95質量部、

(B) 下記一般式(2)

【0010】

【化 1】



(2)

【0011】

(式中、 R^2 は、夫々独立にヒドロキシ基、炭素原子数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基及びアリル基から選ばれる1価炭化水素基を示し、 m は5～50の整数を示す。)

10

で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサン残基を有し、全シロキサン単位に対して0.5～10%のシラノール単位を有し、且つ1分子中に少なくとも1個のシクロヘキシル基またはフェニル基を有するオルガノポリシロキサン：5～30質量部（但し、(A)及び(C)成分の合計は100質量部である）、
(C) 無機充填材：300～900質量部、
(D) 有機金属系縮合触媒：0.01～10質量部、
(E) ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤：2～30質量部、及び
(F) 離型剤：0.5～10質量部

を含有することを特徴とするフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【0012】

20

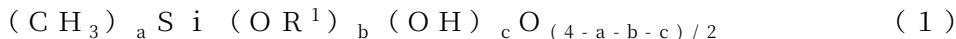
<2>

さらに(G)成分としてカップリング剤を含有する<1>記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【0013】

<3>

(A)の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサンが下記平均組成式(1)



(式中、 R^1 は同一又は異種の炭素原子数1～4の有機基を示し、 a 、 b 及び c は、 $0.8 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.5$ 、及び $0.801 \leq a+b+c < 2$ を満たす数である。)

30

で表されるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～20,000のレジン状オルガノポリシロキサンである<1>又は<2>記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【0014】

<4>

<1>から<3>のいずれか1項記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物で封止されたフォトカプラー。

【0015】

<4>に記載のフォトカプラーを有する光半導体装置。

【発明の効果】

40

【0016】

本発明の熱硬化性シリコーン樹脂組成物は、耐熱性及び硬化性に優れ、成形時及び硬化後も着色がなく透過率の変化が少ない。したがって、フォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物として有用である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0018】

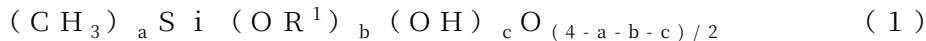
<(A) 25℃で固形の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサン>

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、後述する(D)成分の有機金属系縮合触媒の

50

存在下で、(B)成分の直鎖状オルガノポリシロキサンと架橋構造を形成するものである。

(A)成分のオルガノポリシロキサンとしては、例えば、下記平均組成式(1)



(上記式(1)中、 R^1 は同一又は異種の炭素原子数1～4の有機基である。 a 、 b 及び c は、 $0.8 \leq a \leq 1.5$ 、 $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.5$ 及び $0.801 \leq a+b+c < 2$ を満たす数である。)

で表され、テトラヒドロフラン等を展開溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～20,000のレジン状(即ち、分岐状又は三次元網状構造の)オルガノポリシロキサンが挙げられる。

10

【0019】

上記平均組成式(1)において、メチル基の含有量を示す a が0.8未満のオルガノポリシロキサンを含む組成物は、その硬化物が硬すぎるため、耐クラック性に乏しくなり、好ましくない。一方、 a が1.5を超えると、得られるレジン状オルガノポリシロキサンは固形化しにくくなり好ましくない。(A)成分におけるメチル基の含有量は、 $0.8 \leq a \leq 1.2$ が好ましく、より好ましくは $0.9 \leq a \leq 1.1$ である。

【0020】

上記平均組成式(1)において、アルコキシ基の含有量を示す b が0.3を超えると、得られるレジン状オルガノポリシロキサンの分子量が小さくなりやすく、耐クラック性が低下することが多い。(A)成分におけるアルコキシ基の含有量は、 $0.001 \leq b \leq 0.2$ が好ましく、より好ましくは $0.01 \leq b \leq 0.1$ である。

20

【0021】

上記平均組成式(1)において、Si原子に結合したヒドロキシル基の含有量を示す c が0.5を超えると、得られるレジン状オルガノポリシロキサンは加熱硬化時の縮合反応により、高い硬度を示す一方で耐クラック性に乏しい硬化物となり好ましくない。一方、 c が0.001未満であると、得られるレジン状オルガノポリシロキサンは、融点が高くなる傾向があり、作業性に問題が生じる場合があり好ましくない。(A)成分におけるSi原子に結合したヒドロキシル基の含有量は、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ が好ましく、より好ましくは $0.05 \leq c \leq 0.2$ である。 c の値を $0.001 \leq c \leq 0.5$ に制御するには、原料のアルコキシ基の完全縮合率を86～96%にすることが好ましい。該完全縮合率が86%未満では、 c の値が0.5を超えてしまい融点が低くなり、96%を超えると c の値が0.001未満となり融点が高くなりすぎる傾向にあるため好ましくない。

30

ここで完全縮合率とは、原料の総モル数に対して、1分子中に含まれるアルコキシ基が全て縮合反応に供されたモル数の割合を示すものである。

【0022】

以上のことから、上記平均組成式(1)において、 $a+b+c$ の範囲は、 $0.9 \leq a+b+c \leq 1.8$ が好ましく、より好ましくは $1.0 \leq a+b+c \leq 1.5$ である。

【0023】

上記平均組成式(1)中、 R^1 は炭素原子数1～4の有機基であり、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基等のアルキル基が挙げられ、原料の入手が容易である点で、メチル基またはイソプロピル基が好ましい。

40

【0024】

(A)成分のレジン状オルガノポリシロキサンは、GPC測定によるポリスチレン標準で換算した重量平均分子量が1,000～20,000が好ましく、特に好ましくは1,500～10,000、更に好ましくは2,000～8,000である。該分子量が1,000未満であると、得られるレジン状オルガノポリシロキサンは固形化しにくく、該分子量が20,000を超えると、得られる組成物は粘度が高くなりすぎて流動性が低下するため成形性が悪くなることがある。

なお、本発明中で言及する重量平均分子量とは、下記条件で測定したゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレンを標準物質とした重量平均分子量を

50

指すこととする。

〔測定条件〕

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流量：0.35 mL/min

検出器：RI

カラム：TSK-GEL Hタイプ（東ソー株式会社製）

カラム温度：40℃

試料注入量：5 μL

【0025】

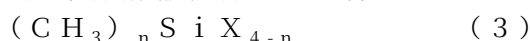
上記平均組成式（1）で表される（A）成分は、一般にQ単位（ $\text{SiO}_{4/2}$ ）、T単位（ $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ）、D単位（ $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ）及びM単位（ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ ）の組み合わせで表現することができる。（A）成分をこの表現法で示した時、全シロキサン単位の総数に対して、T単位の含有数の比率が70%以上（70～100%未満）であることが好ましく、75%以上（75～100%未満）であることがより好ましく、80%以上（80～100%未満）であることが特に好ましい。該T単位の含有数の比率が70%未満では、得られる硬化物の硬度、密着性、外観等の総合的なバランスが崩れる場合がある。なお、残部はM、D、Q単位でよく、全シロキサン単位に対するこれら単位の合計の比が30%以下（0～30%）、特に0%を超え、30%以下であり、従ってT単位が100%未満であることが好ましい。

10

【0026】

上記平均組成式（1）で表される（A）成分は、下記一般式（3）で示されるオルガノシランの加水分解縮合物として得ることができる。

20



（式中、Xは塩素等のハロゲン原子又は炭素原子数1～4のアルコキシ基を示し、nは0、1、2のいずれかである。）この場合、Xとしては、25℃で固体状のオルガノポリシロキサンを得る観点から、塩素原子またはメトキシ基が好ましい。

【0027】

上記式（3）で示されるシラン化合物としては、例えばメチルトリクロロシラン等のオルガノトリクロロシラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のオルガノトリアルコキシシラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジオルガノジアルコキシシラン；テトラクロロシラン；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシランなどが挙げられる。

30

【0028】

上記の加水分解性基を有するシラン化合物の加水分解及び縮合は、通常の方法で行えばよいが、触媒の存在下で行うことが好ましい。この触媒としては、酸触媒及びアルカリ触媒のいずれも用いることができる。例えば、酸触媒では、酢酸等の有機酸触媒、塩酸、硫酸等の無機酸触媒が好ましく、アルカリ触媒では、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の有機アルカリ触媒が好ましい。具体例としては、加水分解性基としてクロロ基を含有するシランを使用する場合、水添加によって発生する塩化水素ガス及び塩酸を触媒とすることで、目的とする適切な分子量の加水分解縮合物を得ることができる。

40

【0029】

加水分解及び縮合の際に使用される水の量は、上記加水分解性基を有するシラン化合物中の加水分解性基（例としてクロロ基）の合計量1モルに対して、一般的には0.9～1.6モルであり、好ましくは1.0モル～1.3モルである。この添加量が0.9～1.6モルの範囲を満たすと、後述の組成物は作業性に優れ、その硬化物は強靱性に優れたものとなりやすい。

【0030】

上記加水分解性基を有するシラン化合物は、通常、アルコール類、ケトン類、エステル類、セロソルブ類、及び芳香族化合物類等の有機溶剤中で加水分解して使用することが好

50

ましい。具体的には、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ブタノール、及び2-ブタノール等のアルコール類、又はトルエン、キシレン等の芳香族化合物が好ましく、得られる組成物の硬化性及びその硬化物の強靱性が優れたものとなる点で、イソプロピルアルコール、トルエン、又はイソプロピルアルコール・トルエン併用系がより好ましい。

【0031】

加水分解及び縮合の反応温度は、好ましくは10～120℃、より好ましくは20～80℃である。反応温度が係る範囲を満たすと、ゲル化しにくく、次の工程に使用可能な固体の加水分解縮合物が得られる。

【0032】

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本発明の熱硬化性シリコーン樹脂組成物中、8.0～30質量%配合することが好ましく、特に8.5～20質量%、更に、9.0～18質量%配合することが好ましい。

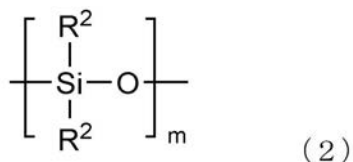
【0033】

<(B)オルガノポリシロキサン>

本発明の熱硬化性シリコーン樹脂組成物は応力緩和や耐クラック性向上のために(B)成分として、下記式(2)で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサン残基を有し、全シロキサン単位に対して0.5～10%のシラノール単位を有し、且つ1分子中に少なくとも1個、好ましくは2個以上のシクロヘキシル基またはフェニル基を有することを特徴とするオルガノポリシロキサンを使用する。

【0034】

【化2】



【0035】

上記式(2)中、 R^2 は、夫々独立に、ヒドロキシル基、炭素原子数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基及びアリル基から選ばれる基である。 R^2 は、好ましくはメチル基又はフェニル基である。 m は5～50、好ましくは8～40、より好ましくは10～35の整数である。 m が5未満では、得られる硬化物は耐クラック性に乏しくなりやすく、この硬化物を含む装置に反りを起こす場合がある。一方、 m が5を超えると、得られる硬化物の機械的強度が不足する傾向にある。

【0036】

(B)成分は、上記式(2)で示されるD単位($\text{R}_2^2\text{SiO}_{2/2}$)に加えて、上記式(2)に該当しないD単位($\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$)、並びにM単位($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$)及び/又はT単位($\text{RSiO}_{3/2}$)を含んでいてよい。D単位:M単位:T単位の比はそれぞれ、90～24:75～9:50～1、特に70～28:70～20:10～2(但し、これらの単位の合計は100)であることが硬化物特性から好ましい。ここでRはヒドロキシル基、メチル基、エチル基、プロピル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基又はアリル基を示す。これらに加えて、(B)成分はQ単位($\text{SiO}_{4/2}$)を含んでもよい。(B)成分のオルガノポリシロキサンは、式(2)のD単位($\text{R}_2^2\text{SiO}_{2/2}$)、式(2)に該当しないD単位($\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$)、M単位($\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$)及び/又はT単位($\text{RSiO}_{3/2}$)中に、シクロヘキシル基またはフェニル基を1分子中に少なくとも1個有する。

【0037】

(B)成分のオルガノポリシロキサン中に存在するD単位($\text{R}_2^2\text{SiO}_{2/2}$)の30%以上(例えば、30～90%)、特に50%以上(例えば、50～80%)が、分子中でかかる一般式(2)で表される連続したD単位($\text{R}_2^2\text{SiO}_{2/2}$)を形成していることが好ましい。また、(B)成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)に

10

20

30

40

50

よるポリスチレン換算重量平均分子量は3,000~120,000であることが好ましく、より好ましくは10,000~100,000である。該分子量がこの範囲にあると、(B)成分は固体もしくは半固体状であり、得られる組成物の作業性、硬化性などから好適である。

【0038】

(B)成分は、上記各単位の原料となる化合物を、生成ポリマー中で所要のモル比となるように組み合わせ、例えば酸の存在下で加水分解して縮合を行うことによって合成することができる。

【0039】

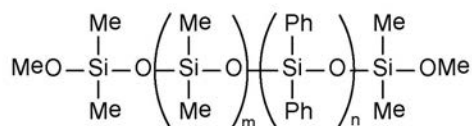
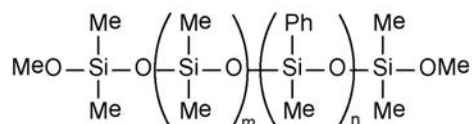
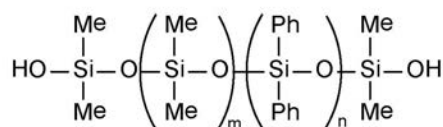
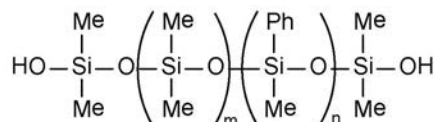
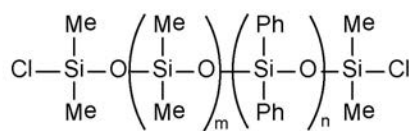
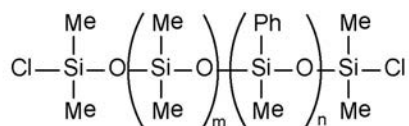
ここで、T単位($\text{R Si O}_{3/2}$)の原料としては、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、プロピルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン等のトリクロロシラン類、これらそれぞれのトリクロロシラン類に対応するトリメトキシシラン類などのアルコキシシラン類を例示できる。

【0040】

上記式(2)の直鎖状ジオルガノポリシロキサン残基を形成するD単位($\text{R}^2_2\text{Si O}_2$)の原料としては、

【0041】

【化3】



【0042】

(ここで、 $m = 3 \sim 48$ の整数(平均値)、 $n = 0 \sim 48$ の整数(平均値)、かつ $m + n$ が3~48(平均値であり、各繰返し単位はブロックであってもランダムであってもよい))等を例示することができる。

【0043】

また、M単位、上記式(2)に該当しないD単位等の原料としては、 Me_2PhSiCl 、 Me_2ViSiCl 、 Ph_2MeSiCl 、 Ph_2ViSiCl 、 Me_2SiCl_2 、 MeEtSiCl_2 、 ViMeSiCl_2 、 Ph_2SiCl_2 、 PhMeSiCl_2 等のモノ又はジクロロシラン類、これらのクロロシランのそれぞれに対応するモノ又はジメトキシシラン類等のモノ又はジアルコキシシラン類を例示することができる。ここで、Meはメチ

ル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

【0044】

これらの原料となる化合物を、所定のモル比で組合せて、例えば以下のとおりに反応させることで(B)成分を得ることができる。フェニルメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、Si数21個の両末端クロルジメチルシリコンオイル、及びトルエンを投入混合し、液中に混合シランを滴下し、30～50℃で1時間共加水分解する。その後、50℃で1時間熟成後、水を入れて洗浄し、その後共沸脱水や25～40℃でアンモニア等を触媒として用いた重合を行い、濾過、減圧ストリップをする。

【0045】

(B)成分のオルガノポリシロキサンは、全シロキサン単位に対して0.5～10%のシラノール単位(シラノール基を有するシロキサン単位)を有し、好ましくは1～5%程度含有することが好ましい。上記シラノール単位としては、例えば、 $R(HO)SiO_{2/2}$ 単位、 $R(HO)_2SiO_{1/2}$ 単位、 $R_2(HO)SiO_{1/2}$ 単位が挙げられる(ここで、Rは、ヒドロキシル基以外の前記の基である)。該オルガノポリシロキサンはシラノール基を含有するので、上記式(1)で表されるヒドロキシル基を含む(A)成分のレジン状ポリオルガノシロキサンと縮合反応する。

【0046】

(B)成分の配合量は、好ましくは(A)成分と(B)成分の質量比が95:5～70:30の範囲、より好ましくは90:10～80:20の範囲となる量である。(B)成分の配合量が少なすぎると得られる組成物の連続成形性の向上効果が少なく、また得られる硬化物に低反り性や耐クラック性を達成しにくくなる。一方、(B)成分の配合量が多いと、得られる組成物の粘度が上昇しやすくなり、成形に支障をきたすことがある。

【0047】

<(C)無機充填材>

(C)成分の無機充填材は、本発明のシリコーン樹脂組成物の硬化物の強度を高めたり、流動性改善のために配合される。(C)成分の無機充填材としては、通常シリコーン樹脂組成物やエポキシ樹脂組成物に配合されるものを使用することができる。例えば、球状シリカ、溶融シリカ及び結晶性シリカ等のシリカ類、窒化珪素、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、ガラス繊維、ガラス粒子、及び三酸化アンチモン等が挙げられるが、それらの中でも、シリコーン樹脂と無機充填材との屈折率が近い方が光取出し効率が優れることから、屈折率が1.35～1.60、より好ましくは1.40～1.55の無機充填材を用いることが好ましい。流動性の面から球状シリカやガラス粒子が望ましく、補強性の面から破碎シリカやガラス繊維が好ましい。特に、成形性、流動性、バリ、透過率の面からみて、溶融球状シリカが好ましい。

なお、本発明において、屈折率とは、JIS K 0062:1992に準拠した方法で、アッペ型屈折率計により、温度25℃で、波長589.3nmにおいて測定した値である。

【0048】

無機充填材の平均粒径は5～40μmが好ましく、特に7～35μmが好ましい。平均粒径が5μm未満では粘度が大きく上昇し、流動性が低下するだけでなく、透過率の低下につながる。平均粒径が40μmより大きいとバリが非常に多く発生してしまう。平均粒径が5～40μmであるものは、市販されており、又は公知の方法により製造することができる。シリコーン樹脂組成物を高流動化するには、0.1～3μmの微細領域、4～8μmの中粒径領域、10～50μmの粗領域のものを組み合わせて使用するのが好ましい。なお、平均粒径は、レーザー光回折法による粒度分布測定における累積質量平均値 D_{50} (又はメジアン径)として求めたものである。

【0049】

(C)成分である無機充填材の配合量は、(A)及び(B)成分の総和100質量部に対し、300～900質量部、特に400～800質量部が好ましい。300質量部未満では、十分な強度を得ることができないおそれがあり、900質量部を超えると、増粘に

よる未充填不良や柔軟性が失われることで、素子内の剥離等の不良が発生する場合がある。なお、この(C)成分である無機充填材の配合量は、組成物全体の10～92質量%、特に50～88質量%の範囲で含有することが好ましい。

【0050】

＜(D)有機金属系縮合触媒＞

(D)成分の有機金属系縮合触媒は、上記(A)及び(B)成分である熱硬化性オルガノポリシロキサン硬化に用いるための縮合触媒であり、(A)及び(B)成分の安定性、被膜の硬度、無黄変性、硬化性などを考慮して選択される。具体的には、例えば、有機酸亜鉛、有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物等が好適に用いられ、より具体的には安息香酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、p-tert-ブチル安息香酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、エチルアセトアセテートアルミニウムジ(ノルマルブチレート)、アルミニウム-n-ブトキシジエチルアセト酢酸エステル、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、オクチル酸錫、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸錫等の有機金属系縮合触媒が例示される。中でも、安息香酸亜鉛の使用が好ましい。

塩基性有機化合物類や酸性有機化合物類といった有機化合物系縮合触媒では硬化物が変色しやすく、また保存安定性が悪いために光半導体といった外観や色調に係る材料への使用は好ましくない。

【0051】

有機金属系縮合触媒の配合量は、上記(A)及び(B)成分のオルガノポリシロキサンの合計100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、特に好ましくは0.1～2.5質量部である。配合量がかかる範囲を満たすと、得られるシリコーン樹脂組成物の硬化性が良好となり、安定したものとなる。

【0052】

＜(E)ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤＞

(E)成分のイオントラップ剤は、元来、封止用樹脂組成物を用いて形成される封止樹脂を備える半導体装置の高温保管特性を、より効果的に向上させるために用いられ、陰イオントラップ剤、陽イオントラップ剤、両イオントラップ剤が挙げられるが、陽イオントラップ剤又は両イオントラップ剤が好ましい。

【0053】

本発明の(E)成分のイオントラップ剤はジルコニウムが担持されているものであることが必要である。ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤単独では効力がないが、(D)成分である有機金属系縮合触媒と共存させることで助触媒の働きをして熱時硬度を上げる効果がある。また、(F)成分である離型剤の熱劣化を抑え、耐熱性を向上させる効果がある。

【0054】

(E)成分のジルコニウムが担持されたイオントラップ剤は、その他の部分では特に限定されないが、その担体としては、例えば、ハイドロタルサイト類および多価金属酸性塩等の無機イオン交換体から選択される一種または二種以上であることが好ましい。これらの中でも、高温保管特性を向上させる観点から、ハイドロタルサイト類で担持されたものであることがとくに好ましい。

ジルコニウムの担持量としては、各イオンの総交換量として、0.1～10meq/gであることが好ましく、1～8meq/gであることが特に好ましい。この範囲内であれば、半導体装置の高温保管特性を、より効果的に向上させることができる。ここで、イオンの総交換量とは、0.1N水酸化ナトリウム水溶液中又は0.1N塩酸中におけるイオン交換量をいう。

【0055】

また、(E)成分であるジルコニウムが担持されたイオントラップ剤としては、例えば、IXE-100、IXE-800、IXEPLAS-A1、IXEPLAS-A2、IXEPLAS-B1(以上、東亜合成(株)製)などの市販品を使用することができる。

【0056】

ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤の配合量は、上記（A）及び（B）成分のオルガノポリシロキサン合計100質量部に対して、好ましくは2～30質量部、特に好ましくは2.5～15質量部である。配合量がかかる範囲を満たすと、得られるシリコーン樹脂組成物の硬化性や耐熱性が良好になる。配合量が30質量部を超えると流動性が低下しすぎて未充填を引き起こす可能性がある。

【0057】

<（F）離型剤>

（F）成分の離型剤は、成形時の離型性を高めるために配合するものであり、組成物全体に対して0.2～10.0質量%、好ましくは0.5～5.0質量%含有するように添加するものである。該離型剤としては、天然ワックス、酸ワックス、ポリエチレンワックス、脂肪酸ワックスを代表とする合成ワックスなどがあるが、中でも融点が120～140℃であるステアリン酸カルシウムやステアリン酸エステル、硬化ひまし油を用いることが好ましい。

【0058】

本発明は、上記成分に加え、下記の任意の成分を配合することができる。

<（G）カップリング剤>

（G）成分のカップリング剤は、樹脂と無機充填材との結合強度を強くしたり、めっきされた金属基板への接着強度をさらに向上させたりするため、本発明の熱硬化性シリコーン樹脂組成物に配合される。（G）成分のカップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などがある。

【0059】

具体的には、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性アルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性アルコキシシランなどを用いることが高温で放置しても樹脂が変色しない等の点から好ましい。なお、カップリング剤の使用量及び使用方法については特に制限されるものではない。

【0060】

（G）成分の配合量は、（A）及び（B）成分の総和100質量部に対して、0.1～8.0質量部が好ましく、特に0.5～6.0質量部が好ましい。0.1質量部未満であると、基材や二次封止樹脂への接着効果が十分でないことがあり、また8.0質量部を超えると、粘度が極端に低下して、ボイドの原因になる可能性がある。

【0061】

<その他の添加剤>

本発明の熱硬化性シリコーン樹脂組成物には、更に必要に応じて各種の添加剤を配合することができる。例えば、樹脂の性質を改善する目的でその他のオルガノポリシロキサン、シリコーンパウダー、シリコーンオイル、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、有機合成ゴム、又は光安定剤等の添加剤を本発明の効果を損なわない範囲で添加配合することができる。

【0062】

熱硬化性シリコーン樹脂組成物の製造方法

本発明の熱硬化性シリコーン樹脂組成物の製造方法としては、シリコーン樹脂、無機充填材、有機金属系縮合触媒、ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤、離型剤、カップリング剤、その他の添加剤を所定の組成比で配合し、これをミキサー等によって十分に混合した後、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等による溶融混合処理を行い、次いで冷却固化させ、適当な大きさに粉碎して熱硬化性シリコーン樹脂組成物の成形材料とすることができる。本発明のシリコーン樹脂組成物の硬化物は、ガラス転移温度を超える温度での線膨張係数が30ppm/K以下、好ましくは25ppm/K以下であることが好ましい。

【0063】

封止材の成形方法

本発明に示すフォトカプラー用一次封止材の最も一般的な成形方法としては、トランスファー成形法や圧縮成形法が挙げられる。トランスファー成形法では、トランスファー成形機を用い、成形圧力 $5 \sim 20 \text{ N/mm}^2$ 、成形温度 $120 \sim 190^\circ\text{C}$ で成形時間 $60 \sim 500$ 秒、特に成形温度 $150 \sim 185^\circ\text{C}$ で成形時間 $30 \sim 180$ 秒で行うことが好ましい。また、圧縮成形法では、コンプレッション成形機を用い、成形温度は $120 \sim 190^\circ\text{C}$ で成形時間 $30 \sim 600$ 秒、特に成形温度 $130 \sim 160^\circ\text{C}$ で成形時間 $120 \sim 300$ 秒で行うことが好ましい。更に、いずれの成形法においても、後硬化を $150 \sim 185^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 20$ 時間行ってよい。

10

【実施例】

【0064】

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0065】

実施例、比較例で使用した原料を以下に示す。

尚、以下本発明において重量平均分子量は下記測定条件によりGPCで測定されたものである。

<分子量測定条件>

展開溶媒：テトラヒドロフラン

流量： 0.35 mL/min

検出器：RI

カラム：TSK-GEL Hタイプ（東ソー株式会社製）

カラム温度： 40°C

試料注入量： $5 \mu\text{L}$

20

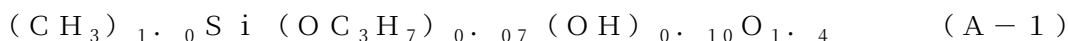
【0066】

(A) レジン状オルガノポリシロキサンの合成

[合成例1]

メチルトリクロロシラン 100 質量部、トルエン 200 質量部を 1 L のフラスコに入れ、氷冷下で、水 8 質量部とイソプロピルアルコール 60 質量部との混合液を液中滴下した。内温 $-5 \sim 0^\circ\text{C}$ の範囲で 5 時間かけて滴下し、その後加熱して還流温度で 20 分間攪拌した。それから該混合液を室温まで冷却し、水 12 質量部を 30°C 以下、 30 分間で滴下し、 20 分間攪拌した。これに水 25 質量部を滴下後、得られた反応混合物を $40 \sim 45^\circ\text{C}$ の範囲で 60 分間攪拌した。その後、該反応混合物に水 200 質量部を加えて有機層を分離した。この有機層を中性になるまで洗浄し、その後共沸脱水、濾過及び減圧ストリップをすることにより、下記平均式(A-1)で示される無色透明の固体(融点 76°C 、重量平均分子量 $3,060$ 、屈折率 1.43)のレジン状オルガノポリシロキサン(A-1) 36.0 質量部を得た。

30



【0067】

(B) オルガノポリシロキサンの合成

[合成例2]

フェニルメチルジクロロシラン 100 g (4.4 モル%)、フェニルトリクロロシラン $2,100 \text{ g}$ (83.2 モル%)、Si数 21 個の両末端クロロ封鎖のジメチルポリシロキサンオイル $2,400 \text{ g}$ (12.4 モル%)、トルエン $3,000 \text{ g}$ を混合し、水 $11,000 \text{ g}$ 中に混合した上記シランを滴下し、 $30 \sim 50^\circ\text{C}$ の範囲で 1 時間共加水分解した。その後、 30°C で 1 時間熟成後、水を入れて洗浄し、その後共沸脱水、ろ過、及び減圧ストリップをすることにより、無色透明な生成物(オルガノシロキサン(B-1))を得た。該シロキサン(B-1)はICIコーンプレートを用いた 150°C での溶融粘度 $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を有し、重量平均分子量 $50,000$ 、屈折率 1.49 、該シロキサンのシラノ

40

50

ール単位の量は 3.3%であった。

$[(Me_2SiO)_{21}]_{0.124}(PhMeSiO)_{0.044}(PhSiO_{1.5})_{0.832}$
(B-1)

【0068】

(C) 無機充填材

(C-1)：溶融球状シリカ（商品名：MAR-T815/53C、平均粒径10μm（株）龍森製）

【0069】

(D) 有機金属系縮合触媒

(D-1)：安息香酸亜鉛（和光純薬工業（株）製）

10

【0070】

(E-1) ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤

(E-1-1) ジルコニウム・マグネシウム系イオントラップ剤（商品名 I X E P L A S - A 1：（株）東亜合成製）

(E-1-2) ジルコニウム・マグネシウム系イオントラップ剤（商品名 I X E P L A S - A 2：（株）東亜合成製）

(E-1-3) ジルコニウム系イオントラップ剤（商品名 I X E - 1 0 0：（株）東亜合成製）

(E-2) 比較例用イオントラップ剤

(E-2-1) ビスマス系イオントラップ剤（商品名 I X E - 5 0 0：（株）東亜合成製）

20

(E-2-2) マグネシウム・アルミニウム系イオントラップ剤（商品名：D H T - 4 A - 2、協和化学（株）製）

【0071】

(F) 離型剤

(F-1)：硬化ひまし油（商品名：カオーワックス85P、花王（株）製）

【0072】

(G) カップリング剤

(G-1)：3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン（商品名：K B M - 8 0 3、信越化学工業（株）製）

30

【0073】

[実施例1～7，比較例1～4]

表1、2に示す配合（質量部）で、熱二本ロールにて製造し、冷却、粉碎して熱硬化性シリコーン樹脂組成物を得た。これらの組成につき、以下の諸特性を測定した。結果を表1、2に示す。

【0074】

スパイラルフロー値

E M M I 規格に準じた金型を使用して、成形温度175℃、成形圧力6.9N/mm²、成形時間120秒の条件で行った。

40

【0075】

熱時硬度

J I S K 6911：2006規格に準じた金型を使用して、成形温度175℃、成形圧力6.9N/mm²、成形時間120秒の条件で成形し、すぐさま金型を解体し、成形物の熱時硬度をショアD硬度計で測定した。

【0076】

室温での曲げ強さ、曲げ弾性率

J I S K 6911：2006規格に準じた金型を使用して、成形温度175℃、成形圧力6.9N/mm²、成形時間120秒の条件で成形し、180℃、4時間ポストキュアした。ポストキュアした試験片を室温（25℃）にて、曲げ強さ及び曲げ弾性率を測定した。

50

【0077】

光透過率、耐熱性試験

成形温度175℃、成形圧力6.9N/mm²、成形時間120秒の条件で、1辺50mm×厚さ0.35mmの硬化物を作成し、エス・デイ・ジー（株）製X-rite 8200を使用して740nmの光透過率を測定した。続いて、硬化物を180℃×4時間の二次硬化を行い、同様にX-rite 8200を使用して740nmの光透過率を測定した。その後、180℃×500時間の熱処理を行い、同様にエス・デイ・ジー（株）製X-rite 8200を使用して740nmの光透過率を測定した。

【0078】

【表1】

配合(質量部)			実施例						
			1	2	3	4	5	6	7
(A)	レジン状オルガノポリシロキサン	A-1	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
(B)	オルガノポリシロキサン	B-1	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(C)	無機充填材	MAR-T815/53C	C-1	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0	600.0
(D)	有機金属系縮合触媒	安息香酸亜鉛	D-1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(E)	イオントラップ剤	IXEPLAS-A1	E-1-1	3.0	6.0				
		IXEPLAS-A2	E-1-2			3.0	6.0		3.0
		IXE-100	E-1-3				3.0	6.0	3.0
(F)	離型剤	カオーワックス85P	F-1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
(G)	カップリング剤	KBM-803	G-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
特性評価	スパイラルフロー値		inch	27	24	25	24	23	23
	熱時硬度			48	59	50	60	52	63
	室温曲げ強度		MPa	55	53	55	56	53	55
	室温曲げ弾性率		MPa	9900	10100	10000	10000	10100	10600
	光透過率(740nm)	成形直後	%	70	71	71	71	68	70
		二次硬化後	%	70	69	70	71	68	70
		熱処理後	%	67	67	68	70	65	68

【0079】

【表2】

配合(質量部)			比較例			
			1	2	3	4
(A)	レジン状オルガノポリシロキサン	A-1	90.0	90.0	90.0	90.0
(B)	オルガノポリシロキサン	B-1	10.0	10.0	10.0	10.0
(C)	無機充填材	MAR-T815/53C	C-1	600.0	600.0	600.0
(D)	有機金属系縮合触媒	安息香酸亜鉛	D-1	1.0	1.0	1.0
(E)	イオントラップ剤	IXEPLAS-A2	E-1-2			30.0
		IXE-500	E-2-1	6.0		
		DHT-4A-2	E-2-2		6.0	
(F)	離型剤	カオーワックス85P	F-1	2.0	2.0	2.0
(G)	カップリング剤	KBM-803	G-1	0.5	0.5	0.5
特性評価	スパイラルフロー値		inch	25	24	23
	熱時硬度			19	16	20
	室温曲げ強度		MPa	55	54	55
	室温曲げ弾性率		MPa	10000	10200	10100
	光透過率(740nm)	成形直後	%	71	68	68
		二次硬化後	%	64	62	62
		熱処理後	%	60	61	60

【0080】

表1のように、本発明の熱硬化性シリコーン樹脂は、熱時硬度が高く、短時間の成形に有効であるだけでなく、初期状態において高い透過率を有するとともに、耐熱性試験における熱処理後も初期状態の透過率とほとんど変わらないことから、長期使用での熱劣化による着色等の変色に対して優れた耐性を有していることが分かった。以上のことからフォトコーティング一次封止用樹脂として有用であることがわかった。

【手続補正書】

【提出日】平成29年5月16日(2017.5.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

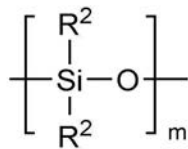
【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 25℃で固形の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサン：70～95質量部、

(B) 下記一般式(2)

【化1】



(2)

(式(2)中、R²は、夫々独立にヒドロキシル基、炭素原子数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基及びアリル基から選ばれる1価炭化水素基を示し、mは5～50の整数を示す。)

で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサン残基を有し、全シロキサン単位に対して0.5～10%のシラノール単位を有し、且つ1分子中に少なくとも1個のシクロヘキシル基またはフェニル基を有するオルガノポリシロキサン：5～30質量部(但し、(A)及び(B)成分の合計は100質量部である)、

(C) 無機充填材：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して300～900質量部、

(D) 有機金属系縮合触媒：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部、

(E) ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して2～30質量部、及び

(F) 離型剤：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して0.5～10.0質量部

を含有するフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項2】

さらに(G)成分としてカップリング剤を含有する、請求項1に記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項3】

(A)の縮合反応型レジン状オルガノポリシロキサンが、下記平均組成式(1)



(式中、R¹は同一又は異種の炭素原子数1～4の有機基を示し、a、b及びcは0.8 ≤ a ≤ 1.5、0 ≤ b ≤ 0.3、0.001 ≤ c ≤ 0.5、及び0.801 ≤ a + b + c < 2を満たす数である。)

で表される、ポリスチレン換算の重量平均分子量が1,000～20,000のレジン状オルガノポリシロキサンである、請求項1または2に記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1から3のいずれか1項に記載のフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコーン樹脂組成物で封止されたフォトカプラー。

【請求項5】

請求項 4 に記載のフォトカプラーを有する光半導体装置。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

(式(2)中、 R^2 は、夫々独立にヒドロキシ基、炭素原子数1～3のアルキル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基及びアリル基から選ばれる1価炭化水素基を示し、 m は5～50の整数を示す。)

で表される直鎖状ジオルガノポリシロキサン残基を有し、全シロキサン単位に対して0.5～10%のシラノール単位を有し、且つ1分子中に少なくとも1個のシクロヘキシル基またはフェニル基を有するオルガノポリシロキサン：5～30質量部（但し、(A)及び(B)成分の合計は100質量部である）、

(C)無機充填材：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して300～900質量部、

(D)有機金属系縮合触媒：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部、

(E)ジルコニウムが担持されたイオントラップ剤：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して2～30質量部、及び

(F)離型剤：(A)及び(B)成分の合計100質量部に対して0.5～10.0質量部

を含有するフォトカプラー一次封止用熱硬化性シリコン樹脂組成物。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0057】

<(F)離型剤>

(F)成分の離型剤は、成形時の離型性を高めるために配合するものであり、該離型剤としては、天然ワックス、酸ワックス、ポリエチレンワックス、脂肪酸ワックスを代表とする合成ワックスなどがあるが、中でも融点が120～140℃であるステアリン酸カルシウムやステアリン酸エステル、硬化ひまし油を用いることが好ましい。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 AE033 AE053 BB033 CP032 CP061 CP142 DE126 DE288 DF016 DJ006
DJ016 DK006 DL006 EC077 EC079 EG039 EG047 EH039 EX039 EX069
EX089 EZ007 FA046 FA086 FD016 FD142 FD149 FD157 FD163 FD169
FD208 GP00
4M109 AA01 CA21 EA10 EB04 EB06 EB12 EB18 EC05 EC11 GA01
5F889 CA03 CA20 CA21 DA14 DA15