

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/200110 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) *H01L 33/60* (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/065831
- (22) 国際出願日: 2014 年 6 月 10 日(10.06.2014)
- (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 2013-125221 2013 年 6 月 14 日(14.06.2013) JP
- (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1000004 東京都千代田区大手町一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山▲崎▼ 亮介(YAMAZAKI, Ryosuke); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (JP). 吉武 誠(YOSHITAKE, Makoto); 〒2990108 千葉県市原市千種海岸 2 番 2 東レ・ダウコーニング株式会社内 Chiba (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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

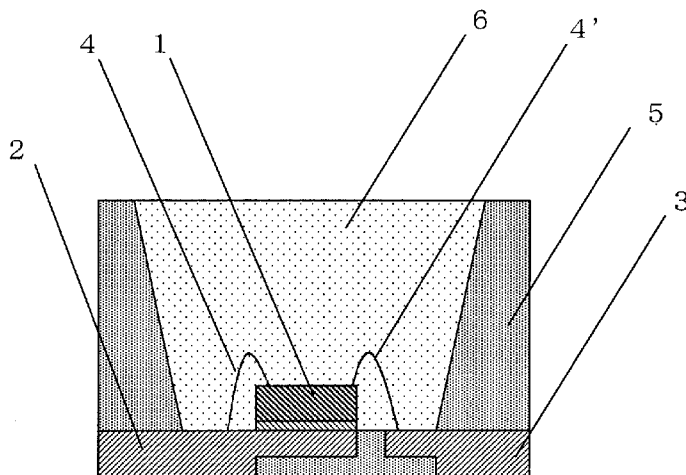
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: REACTIVE SILICONE COMPOSITION, REACTIVE THERMOPLASTIC, CURED PRODUCT AND PHOTOSEMI-CONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 反応性シリコン組成物、反応性熱可塑性、硬化物、および光半導体装置

図 1



(57) Abstract: Provided are: a reactive silicon composition which comprises at least (A) an organo polysiloxane having an alkenyl group, (B) an organo polysiloxane having an alkenyl group, (C) an organo polysiloxane having a silicon-bonded hydrogen atom, (D) a hydrosilylation reaction catalyst, (E) a white pigment, (F) spherical silica, non-spherical silica, or glass fiber, and (G) a carboxylic acid or metal salt thereof having ten or more carbon atoms and at least one carbon-carbon double bond per molecule; a reactive thermoplastic thereof, a cured product thereof and a photosemiconductor device having the cured product. The present invention provides: a reactive silicon composition which is capable of forming a reactive thermoplastic; a reactive thermoplastic which temporarily fluidizes when heated, then provides a cured product; a cured product which has small reduction in mechanical strength and less discoloration due to heat and light, a high optical reflectivity, and excellent mold releasability; and a photosemiconductor device which has a high luminous efficiency, less thermal degradation and photodegradation of a light reflection material, and excellent reliability.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/200110 A1



(A) アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(B) アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、(C) ケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、(D) ヒドロシリル化反応用触媒、(E) 白色顔料、(F) 球状シリカ、非球状シリカまたはガラスファイバー、(G) 一分子中に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有し、炭素原子数が10以上のカルボン酸またはその金属塩から少なくともなる反応性シリコーン組成物、その反応性熱可塑性、それらの硬化物、およびその硬化物を有する光半導体装置。反応性熱可塑性を形成し得る反応性シリコーン組成物、加熱すると一旦流動化し、その後、硬化物を与える反応性熱可塑性、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高く、金型離型性が優れる硬化物、および発光効率が高く、光反射材の熱劣化や光劣化が少なく、信頼性が優れる光半導体装置を提供。

- 1 -

明 細 書

反応性シリコーン組成物、反応性熱可塑性、硬化物、および光半導体装置

技術分野

本発明は、反応性シリコーン組成物、反応性熱可塑性、硬化物、および光半導体装置に関する。

背景技術

ヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコーン組成物は、フォトキャパ
一、発光ダイオード、固体撮像素子等の光半導体装置における光半導体素子の保
護剤やコーティング剤；その他、レンズ成形材料、光反射材料等として使用され
10 ている。その中で、光反射材料として使用される組成物としては、例えば、ビニ
ル基およびアリル基のいずれか一方と、水素原子が、直接ケイ素原子に結合して
なる構造を有する熱硬化型付加反応性シリコーン樹脂、硬化触媒としての白金系
触媒、および白色顔料からなり、離型剤を含有してもよい光半導体素子収納用実
装パッケージ用樹脂組成物（特許文献 1 参照）、重量平均分子量（Mw）が 30、
15 000 以上であるビニル基含有オルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素結合
水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、白色
顔料、白色顔料以外の無機充填剤、白金金属系触媒、および反応制御剤からなり、
内部離型剤として脂肪酸エステル、グリセリン酸エステル、ステアリン酸亜鉛
等を含む、硬化後の可視光平均反射率が 80% 以上である付加硬化型
20 シリコーン樹脂組成物（特許文献 2 参照）が挙げられる。

これらの組成物は、トランスファー成形、射出成形、あるいは圧縮成形におい
て、金型充填性が低かったり、ボイドやバリが発生しやすかったり、金型離型性
が悪いという課題があり、さらには、硬化速度が遅く、成形操作の作業性が悪い
という課題もある。さらに、これらの組成物を硬化して得られる硬化物は、熱や
25 光による変色が少ないという利点があるものの、線膨張率が大きかったり、高温
での機械的強度が低いという課題や、光反射率が不十分で、熱や光による機械
的強度の低下が大きいという課題がある。

-2-

先行技術文献特許文献

特許文献 1 : 特開 2009-021394 号公報

特許文献 2 : 特開 2011-140550 号公報

5

発明の概要発明が解決しようとする課題

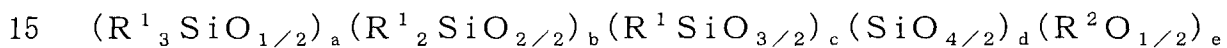
本発明は、反応性熱可塑体を形成し得る反応性シリコーン組成物、加熱すると一旦流動化し、その後、硬化物を与える反応性熱可塑体、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高く、金型離型性が優れる硬化物、および

10 発光効率が高く、光反射材の熱劣化や光劣化が少なく、信頼性が優れ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

本発明の反応性シリコーン組成物は、

(A) 平均単位式：



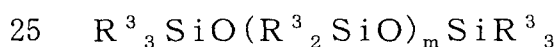
(式中、 R^1 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2～6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^1 の 30～80 モル%はフェニル基であり、全 R^1 の 10～20 モル%はアルケニル基であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数 1～6 のアルキル基であり、a、b、c、

20 d、および e はそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ 、 $0 \leq e \leq 0.10$ 、かつ $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン

100 質量部、

(B) 一般式：



(式中、 R^3 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2～6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^3 の 30～7

-3-

0モル%はフェニル基であり、全R³の少なくとも1個はアルケニル基であり、mは10～100の整数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン

0～40質量部、

- (C) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基の20～70モル%がフェニル基であるオルガノポリシロキサン { (A) 成分および (B) 成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5～2モルとなる量 }、

- (D) ヒドロシリル化反応用触媒 { (A) 成分および (B) 成分中のアルケニル基と (C) 成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するに十分な量 }、

(E) 白色顔料 { (A) 成分～(D) 成分の合計100質量部に対して50質量部以上 }、

(F) 非球状シリカ、球状シリカまたはガラスファイバー { (A) 成分～(D) 成分の合計100質量部に対して100質量部以上 }、および

- (G) 一分子中に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する、炭素原子数が10以上のカルボン酸またはその金属塩

から少なくともなり、(E) 成分および (F) 成分の合計の含有量が、(A) 成分～(D) 成分の合計100質量部に対して400質量部以下であり、(G) 成分の含有量が、(A) 成分～(D) 成分の合計100質量部に対して0.01～

- 8質量部であることを特徴とする。

また、本発明の反応性熱可塑性は、上記の反応性シリコーン組成物のヒドロシリル化反応を70～95%転化率となるまで進行させてなることを特徴とする。

- また、本発明の硬化物は、上記の反応性熱可塑性を100℃以上に加熱することにより得られ、300℃で固体もしくは粘度が1,000,000 Pa・s以上であることを特徴とするか、または、上記の反応性シリコーン組成物を硬化してなることを特徴とする。

さらに、本発明の光半導体装置は、上記の硬化物により光反射材を形成してなることを特徴とする。

発明の効果

本発明の反応性シリコーン組成物は、反応性熱可塑性を形成することができるという特徴がある。また、本発明の反応性熱可塑性は、加熱すると一旦流動化し、その後、硬化物を与えるという特徴がある。また、本発明の硬化物は、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高く、金型離型性が優れるという特徴がある。さらに、本発明の光半導体装置は、発光効率が高く、光反射材の熱劣化や光劣化が少なく、信頼性が優れるという特徴がある。

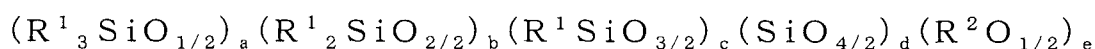
図面の簡単な説明

図1は、本発明の光半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

発明を実施するための形態

はじめに、本発明の反応性シリコーン組成物を詳細に説明する。

(A) 成分は、本組成物の主成分であり、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンである。

式中、 R^1 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基、もしくは炭素原子数2～6のアルケニル基である。 R^1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。 R^1 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示される。なお、フェニル基の含有量は全 R^1 の30～80モル%の範囲内であり、好ましくは、全 R^1 の60～75モル%の範囲内である。これは、フェニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる反応性熱可塑性の室温での硬さと高温での流動特性が良好であり、また得られる硬化物の機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の高温での硬さが良好であるからである。また、式中、全 R^1 の内、アルケニル基の含有量は10～20モル%の範囲内である。これは、アルケニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であり、一方、上記範囲の上限以下

であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。

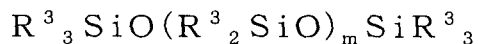
また、式中、 R^2 は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基である。 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示される。

- 5 さらに、式中、 a は、一般式： $R^1_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 \leq a \leq 0.30$ 、好ましくは、 $0 \leq a \leq 0.25$ を満たす数である。これは、 a が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。また、式中、 b は、一般式： $R^1_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 \leq b \leq 0.70$ を満たす数であり、反応性熱可塑性を形成する場合には、 $0.10 \leq b \leq 0.70$ を満たす数であることが好ましく、さらには、 $0.15 \leq b \leq 0.60$ を満たす数であることが好ましい。これは、 b が上記範囲の下限以上であると、得られる反応性熱可塑性の室温での硬さと高温での流動特性が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。また、 c は、一般式： $R^1SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0.3 \leq c \leq 0.9$ を満たす数であり、好ましくは、 $0.35 \leq c \leq 0.85$ を満たす数であり、より好ましくは、 $0.40 \leq c \leq 0.80$ を満たす数である。これは、 c が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。また、 d は、一般式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 \leq d \leq 0.20$ 、好ましくは、 $0 \leq b \leq 0.10$ を満たす数である。これは、 d が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。また、 e は、一般式： $R^2O_{1/2}$ で表される単位の割合を示す数であり、 $0 \leq e \leq 0.10$ を満たす数である。これは、 e が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。なお、式中、 a 、 b 、 c 、および d の合計は1である。

(A)成分は、通常、分子量分布を有するものであり、複数のオルガノポリシロキサンの混合物である。また、(A)成分は、別々に調製されたオルガノポリ

シロキサンを混合したものであってもよいが、各オルガノポリシロキサンは上記式において、 $0 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ 、 $0 \leq e \leq 0.10$ を満たす数でなければならない。

(B) 成分は、本組成物の粘度を調整し、得られる硬化物の硬さと機械的強度を調整するための任意成分であり、一般式：



で表されるオルガノポリシロキサンである。

式中、 R^3 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基、もしくは炭素原子数2～6のアルケニル基である。 R^3 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。 R^3 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示される。なお、式中、全 R^3 の内、フェニル基の含有量は30～70モル%の範囲内であり、好ましくは、40～60モル%の範囲内である。これは、フェニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。また、式中、 R^3 の少なくとも1個はアルケニル基である。これは、アルケニル基を有すると、本成分が硬化反応に取り込まれるからである。

また、式中、 m は10～100の範囲内の整数であり、好ましくは、10～50の範囲内の整数である。これは、 m が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好であるからである。

本組成物において、(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0～40質量部の範囲内となる量であり、好ましくは、0～20質量部の範囲内となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。

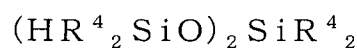
(C)成分は、本組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基の20～70モル%がフェニ

ル基であるオルガノポリシロキサンである。(C)成分中のケイ素原子結合水素原子は一分子中に少なくとも2個であるが、これは、硬化のための架橋が十分であり、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。また、(C)成分中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、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アルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリー

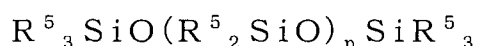
5 ル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基が例示され、好ましくは、フェニル基、または炭素原子数1～6のアルキル基である。(C)成分は、ケイ素原子結合全有機基の20～70

10 モル%がフェニル基である。これは、フェニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の高温での機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。

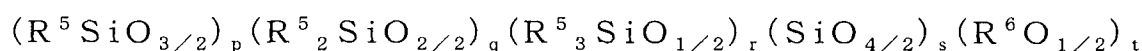
このような(C)成分としては、一般式：



15 で表されるオルガノトリシロキサン、一般式：



で表される直鎖状のオルガノポリシロキサン、平均単位式：



で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサンが例示される。

20 式中、 R^4 は、同じかまたは異なる、フェニル基、もしくは炭素原子数1～6のアルキル基である。 R^4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。なお、全 R^4 の内、フェニル基の含有量は30～70モル%の範囲内である。

25 また、式中、 R^5 は、同じかまたは異なる、水素原子、フェニル基、もしくは炭素原子数1～6のアルキル基であり、式中、少なくとも2個の R^5 は水素原子である。 R^5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され

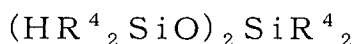
る。なお、水素原子を除く全 R^5 の内、フェニル基の含有量は30～70モル%の範囲内である。

また、式中、 R^6 は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基である。 R^6 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシ
5 ル基が例示される。

また、式中、 n は5～1,000の範囲内の整数である。

また、式中、 p は正数であり、 q は0又は正数であり、 r は0又は正数であり、 s は0又は正数であり、 t は0又は正数であり、かつ、 q/p は0～10の範囲
10 内の数であり、 r/p は0～5の範囲内の数であり、 $s/(p+q+r+s)$ は0
～0.3の範囲内の数であり、 $t/(p+q+r+s)$ は0～0.4の範囲内の数で
ある。

このような(C)成分において、そのすべてが、一般式：



で表されるオルガノトリシロキサンであることが好ましいが、反応性熱可塑性を
15 経ずに硬化物を形成する場合には、(C)成分の少なくとも50質量%は上記の
オルガノトリシロキサンであることが好ましい。さらに、得られる硬化物の硬さ
を調整するために適時その他のオルガノシロキサンを加えてもよい。

本組成物において、(C)成分の含有量は、(A)成分および(B)成分中の
アルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.
20 5～2モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.5～1.5モルの範囲内と
なる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲内であると、得られる硬
化物の硬さが良好であるからである。

(D)成分は、(A)成分および(B)成分中のアルケニル基と(C)成分中
のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するためのヒドロシリ
25 ル化反応用触媒である。(D)成分としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パ
ラジウム系触媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系
触媒が好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金
酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体

、白金－カルボニル錯体が例示され、特に、白金－アルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7－テトラメチル－1,3,5,7－テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、この白金－アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させることができることから、この錯体に1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサン、1,3－ジアリル－1,1,3,3－テトラメチルジシロキサン、1,3－ジビニル－1,3－ジメチル－1,3－ジフェニルジシロキサン、1,3－ジビニル－1,1,3,3－テトラフェニルジシロキサン、1,3,5,7－テトラメチル－1,3,5,7－テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加することが好ましく、特に、アルケニルシロキサンを添加することが好ましい。

本組成物において、(D)成分の含有量は、(A)成分および(B)成分中のアルケニル基と(C)成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するのに十分な量であれば特に限定されないが、好ましくは、本組成物に対して、本成分中の金属原子が質量単位で0.01～500ppmの範囲内となる量であることが好ましく、さらには、0.01～100ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.01～50ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物に着色を生じ難いからである。

(E)成分は、本組成物およびその硬化物を白色に着色し、光反射率を高めるための白色顔料である。(E)成分としては、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛

、酸化ジルコン、酸化マグネシウム等の金属酸化物；その他、硫酸バリウム、硫化亜鉛が例示され、特に、酸化チタンまたは酸化亜鉛が好ましい。

(E) 成分の平均粒径や形状は限定されないが、平均粒径は $0.05 \sim 10.0 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。白色顔料は、樹脂や無機充填剤との相溶性、分散性を高めるため、シランカップリング剤、シリカ、アルミナ等で表面処理したものを使用することができる。

本組成物において、(E) 成分の含有量は、(A) 成分～(D) 成分の合計 100 質量部に対して 50 質量部以上であり、好ましくは、 60 質量部以上である。これは、(E) 成分の含有量が上記下限以上であると、得られる硬化物の光反射率が良好であるからである。

(F) 成分は、本組成物の粘度の上昇による作業性の低下を改善し、硬化物の線膨張率を小さくし、寸法安定性を改善するための球状シリカ、非球状シリカもしくはガラスファイバーである。(F) 成分の球状シリカとしては、乾式シリカ、湿式シリカ、熔融シリカ、爆燃シリカが例示されるが、本組成物への充填性が良好であることから、熔融シリカが好ましい。(F) 成分の非球状シリカとしては、石英粉末、ガラスビーズが例示され、好ましくは、石英粉末である。(F) 成分のガラスファイバーとしては、チョップドガラスファイバー、ミルドガラスファイバーが例示され、好ましくは、ミルドガラスファイバーである。

(F) 成分の球状シリカの粒径は限定されないが、平均粒径は $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。(F) 成分の非球状シリカの平均粒径は限定されないが、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。(F) 成分のガラスファイバーの形状は限定されないが、ファイバー径が $1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、また、そのファイバー長が $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、特に、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

本組成物において、(F) 成分の含有量は、(A) 成分～(D) 成分の合計 1

00質量部に対して100質量部以上であり、好ましくは、120質量部以上である。(F)成分の含有量が上記下限以上であると、得られる硬化物の線膨張率が低く、寸法安定性が良好であるからである。

本組成物において、(E)成分および(F)成分の合計の含有量は、(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して400質量部以下であり、好ましくは、350質量部以下である。(E)成分および(F)成分の合計の含有量が上記上限以下であると、得られる組成物の粘度が良好であるからである。

(G)成分は、本組成物を用いてトランスファー成形、射出成形、または圧縮成形により光半導体装置を作製する際、金型からの硬化物の離型性を高めるための成分であり、一分子中に少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する、炭素原子数が10以上のカルボン酸またはその金属塩である。このような(G)成分としては、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、オレイン酸亜鉛、オレイン酸アルミニウム、オレイン酸カルシウムが例示される。酸化による経年劣化が少ないという観点から、オレイン酸およびその金属塩が好ましい。

(G)成分の含有量は、(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して、0.01～8質量部の範囲内であり、特に、0.05～5質量部の範囲内であることが好ましい。これは、(G)成分の含有量が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物が柔らかくなりすぎないからであり、一方、上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の離型性が良好であるからである。

本組成物には、硬化途上で接触している基材への接着性を高めるための接着促進剤として、(H)平均単位式：

$$(R^7_3SiO_{1/2})_f(R^7_2SiO_{2/2})_g(R^7SiO_{3/2})_h(SiO_{4/2})_i(R^8O_{1/2})_j$$

で表されるオルガノポリシロキサンを含有することが好ましい。

式中、 R^7 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基、炭素原子数2～6のアルケニル基もしくはエポキシ基含有有機基である。 R^7 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘプチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基が例示される。 R^7 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘ

キセニル基が例示される。 R^7 のエポキシ基含有有機基としては、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基が例示される。なお、式中、全 R^7 の内、フェニル基の含有量は15~60モル%の範囲内であり、好ましくは、20~50モル%の範囲内である。これは、フェニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の接着性と反射率が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の接着性と耐熱性が良好であるからである。式中、全 R^7 の内、アルケニル基の含有量は3~30モル%の範囲内であり、好ましくは、5~20モル%の範囲内である。これは、アルケニル基の含有量が上記範囲内であると、得られる硬化物の接着性が良好であるからである。また、全 R^7 の内、エポキシ基含有有機基の含有量は5~30モル%の範囲内であり、好ましくは、10~20モル%の範囲内である。これは、エポキシ基含有有機基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の接着性が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、良好な耐熱性が得られるからである。

また、式中、 R^8 は水素原子または炭素原子数1~6のアルキル基である。 R^8 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示される。

また、式中、 f は、一般式： $R^7_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、好ましくは、 $0 \leq f \leq 0.4$ を満たす数である。これは、 f が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の接着性が良好であるからである。また、式中、 g は、一般式： $R^7_2SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 \leq g \leq 0.9$ 、好ましくは、 $0 \leq g \leq 0.8$ を満たす数である。これは、 g が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の接着性が良好であるからである。また、 h は、一般式： $R^7SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 \leq h \leq 0.7$ 、好ましくは、 $0 \leq h \leq 0.6$ を満たす数である。これは、 h が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の接着性が良好であるからである。また、 i は、一般式： $SiO_{4/2}$ で表される

シロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 \leq i \leq 0.3$ 、好ましくは、 $0 \leq i \leq 0.2$ を満たす数である。これは、 i が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の接着性が良好であるからである。また、 j は、一般式： $R^8O_{1/2}$ で表される単位の割合を示す数であり、 $0 \leq j \leq 0.02$ を満たす数である。これは、
5 j が上記範囲の上限以下であると、本組成物の可使用時間ならびに保存安定性が良好であるからである。なお、式中、 f 、 g 、 h 、および i の合計は1である。

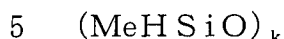
本組成物において、(H)成分の含有量は、(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して0.5～10.0質量部の範囲内となる量であることが好ましく、特に、1.0～8.0質量部の範囲内となる量であることが好ましい。これは、
10 (H)成分の含有量が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の耐熱性が良好であり、一方、上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の接着性が良好であるからである。

本組成物には、本組成物の硬化性を損なわずに、常温での可使用時間を延長する目的、および本組成物の硬化物に対する光半導体装置用の封止材の接着性を高める目的で、第2の架橋剤である(I)一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が20モル%未満であるオルガノポリシロキサンを含有することが好ましい。
15

(I)成分中のケイ素原子結合水素原子は一分子中に2個以上であるが、これは、硬化のための架橋が十分であり、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。また、(I)成分中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、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アルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基が例示され、好ましくは、
20 フェニル基、または炭素原子数1～6のアルキル基である。(I)成分中のケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量は20モル%未満であり、好ましくは、10モル%以下である。また、(I)成分中のケイ素原子結合全有機基の90モル%以上がメチル基であることが好ましい。これは、フェニル基の含有量
25

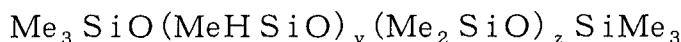
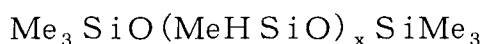
が上記上限未満であり、メチル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の各種基材への接着性が良好であり、また硬化物に対する光半導体装置用の封止材の接着性が良好であるからである。

このような (I) 成分としては、式：



(式中、Me はメチル基を表わし、k は 4～8 の整数である)

で表されるオルガノポリシロキサン、一般式：



- 10 (式中、Me はメチル基を表わし、x は 5 以上の整数、y、z はそれぞれ 5 以上の整数であるが、y は z と同じかそれ以上である)

で表されるオルガノポリシロキサンが例示される。

本組成物において、(I) 成分の含有量は、(A) 成分および (B) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.001～0.20 モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.002～0.10 モルの範囲内となる量である。これは、(I) 成分の含有量が上記範囲内であると、組成物の常温での可使時間が延長され、得られる硬化物に対する光半導体装置用の封止材の接着性が良好となり、さらに本組成物をヒドロシリル化反応して得られる反応性熱可塑性の高温での流動性が良好となるからである。

- 20 本組成物は、上記 (A) 成分～(G) 成分から少なくともなるが、その他任意の成分として、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；
- 25 1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。この反応抑制剤の含有量は限定されないが、本組成物に対して、質量単位で 1～5,000

p p mの範囲内であることが好ましい。

さらに、本組成物には、上記（H）成分以外の接着促進剤を含有してもよい。
このような接着促進剤としては、トリアルコキシシロキシ基（例えば、トリメト
キシシロキシ基、トリエトキシシロキシ基）もしくはトリアルコキシシリルアル
5 キル基（例えば、トリメトキシシリルエチル基、トリエトキシシリルエチル基）
と、ヒドロシリル基もしくはアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基）を有
するオルガノシラン、またはケイ素原子数4～20程度の直鎖状構造、分岐状構
造又は環状構造のオルガノシロキサンオリゴマー；トリアルコキシシロキシ基も
しくはトリアルコキシシリルアルキル基とメタクリロキシアルキル基（例えば、
10 3-メタクリロキシプロピル基）を有するオルガノシラン、またはケイ素原子数
4～20程度の直鎖状構造、分岐状構造又は環状構造のオルガノシロキサンオリ
ゴマー；トリアルコキシシロキシ基もしくはトリアルコキシシリルアルキル基と
エポキシ基結合アルキル基（例えば、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシ
ドキシブチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-
15 エポキシシクロヘキシル)プロピル基）を有するオルガノシランまたはケイ素原子
数4～20程度の直鎖状構造、分岐状構造又は環状構造のオルガノシロキサンオリ
ゴマー；アミノアルキルトリアルコキシシランとエポキシ基結合アルキルトリ
アルコキシシランの反応物、エポキシ基含有エチルポリシリケートが挙げられ、
具体的には、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルト
20 リエトキシシラン、ハイドロジェントリエトキシシラン、3-グリシドキシプロ
ピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(
3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキ
シプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラ
ン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランと3-アミノプロピルトリエ
25 トキシシランの反応物、シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマーと
3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの縮合反応物、シラノール基封鎖
メチルビニルシロキサンオリゴマーと3-メタクリロキシプロピルトリエトキシ
シランの縮合反応物、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレー

ト、酸無水物が挙げられる。

さらに、本組成物を反応性熱可塑性を経ずに硬化物を形成する場合には、本組成物の取扱作業性を向上させ、得られる硬化物の硬さを調整するため、ケイ素原子結合全有機基の30～60モル%が炭素原子数2～6のアルケニル基である、

- 5 ケイ素原子数が10以下のオルガノポリシロキサンを含有してもよい。このオルガノポリシロキサン中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示される。また、このオルガノポリシロキサン中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基は特に限定されないが、メチル基、フェニル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、ケイ素原子結合全有機基の30～60モル%が炭素原子数2～6のアルケニル基である。これは、アルケニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の硬さが良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。さらに、ケイ素原子数が10以下であるが、これは、ケイ素原子数が10以下であると、組成物の粘度が良好であるからである。

- 15 このようなオルガノポリシロキサンとしては、1,3,5,7-テトラメチルー1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン、メチルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン、およびフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シランが例示される。

- このオルガノポリシロキサンの含有量は、(A)成分100質量部に対して、
20 0～50質量部の範囲内となる量であることが好ましく、特に、本組成物を液状の反応性シリコーン組成物として使用するときは、5～40質量部の範囲内となる量であることが好ましい。これは、このオルガノポリシロキサンの含有量が上記範囲の下限以上であると、組成物の粘度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。

- 25 さらに、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、球状シリカ、非球状シリカ、ガラスファイバー以外の無機充填剤、ポリメタクリレート樹脂やシリコーン樹脂等の有機樹脂微粉末；ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾールなどの腐食防止剤、耐熱剤、難燃性付与剤、溶剤

等を含むとしてもよい。

本組成物の25℃における粘度は特に限定されないが、反応性熱可塑性を得る場合には、好ましくは、10,000 Pa・s以下であり、特に好ましくは、10
5 ～5,000 Pa・sの範囲内である。これは、粘度が上記範囲の下限以上であると、所望の形状の反応性熱可塑性を形成することが容易であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好であるからである。

また、本組成物を液状の反応性シリコン組成物として使用する場合、その25℃における粘度は、好ましくは5～200 Pa・sの範囲内であり、さらに好ましくは5～120 Pa・sの範囲内であり、特に好ましくは10～80 Pa・sの
10 範囲内である。これは、粘度が上記範囲の下限以上であると、成形時にバリの発生が抑制され、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好であるからである。

次に、本発明の反応性熱可塑性について詳細に説明する。

本発明の反応性熱可塑性は、上記の反応性シリコン硬化物のヒドロシリル化
15 反応の転化率が70%～95%となるまで反応させてなるものである。ヒドロシリル化の転化率とは、ヒドロシリル化反応する全官能基量のうち、実際に反応が起きたものの割合をパーセントで表わしたものであり、その確認法は特に限定されないが、例えば、示差走査熱量計(DSC)を用いて、反応性シリコン組成物と得られた反応性熱可塑性の反応発熱量を測定し、その差から転化率を簡便に算
20 出することができる。反応は室温もしくは加熱により反応が進行するが、反応性熱可塑性を効率よく得るためには加熱することが好ましい。この加熱温度としては、50～150℃の範囲内であることが好ましく、80～130℃の範囲内であることがさらに好ましい。

本発明の反応性熱可塑性は、25℃で固体もしくは粘度が1,000,000 Pa
25 ・s以上であり、100℃で粘度が100,000 Pa・s以下の液状であるものが好ましい。

また、本発明の反応性熱可塑性は、JIS K 7215-1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプDデュロメータ硬さが25

℃で30以上であることが好ましい。

このような本発明の反応性熱可塑性は、100℃以上に加熱すると一旦流動化し、その後、ヒドロシリル化反応が進行し、硬化物を与える。

次に、本発明の硬化物について詳細に説明する。

- 5 本発明の硬化物は、上記の反応性熱可塑性を加熱して、残りのヒドロシリル化反応を行って得られるもの、または、反応性可塑性を経ずに、上記液状の反応性シリコン組成物を加熱してヒドロシリル化反応を行って得られるものであり、300℃で固体もしくは粘度が1,000,000 Pa・s以上である。硬化物の硬さは特に限定されないが、JIS K 7215—1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプDデュロメータ硬さが60以上であることが好ましく、さらには、65以上であることが好ましく、特には、70以上であることが好ましい。これは、硬度が上記下限以上であると、硬化物の寸法安定性が向上し、硬化物の変形が起り難くなるためである。
- 10

- また、本硬化物の反射率は特に限定されないが、JIS K 7375:2008「プラスチック—全光線透過率及び全光線反射率の求め方」に規定の方法により測定した全光線反射率が75%以上であることが好ましく、特には、80%以上であることが好ましい。
- 15

- また、本硬化物の線膨張率は特に限定されないが、JIS K 7197—1991「プラスチックの熱機械分析による線膨張率の試験方法」に規定の方法により測定した線膨張率が25～200℃の温度範囲での平均値として、200 ppm/℃以下であることが好ましく、特に、150 ppm/℃以下であることが好ましい。
- 20

- また、本発明の硬化物は、上記反応性熱可塑性または上記反応性シリコン組成物を100℃以上に加熱した金属金型中で硬化してなることが好ましい。光半導体装置の反射材として本硬化物を形成する場合の硬化方法としては、例えば、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形が挙げられる。
- 25

次に、本発明の光半導体装置について詳細に説明する。

本発明の光半導体装置は、光反射材が上記硬化物により形成されていること特

徴とする。このような光半導体装置としては、発光ダイオード（LED）が例示される。この光半導体装置において、光反射材は、光半導体装置の枠材（パッケージング材）としても機能している。

本半導体装置の一例である表面実装型LEDの断面図を図1に示した。図1で示されるLEDは、光半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンド材によりダイボンディングされ、この光半導体素子1とリードフレーム2、3とがボンディングワイヤ4、4'によりワイヤボンディングされている。この光半導体素子1の上部を除く周囲には、上記の硬化物からなる光反射材5を有し、この光反射材5の内側の光半導体素子1は封止材6により封止されている。

図1で示される表面実装型LEDを製造する方法としては、（1）本発明の反応性熱可塑性をトランスファー成形または圧縮成形により、リードフレーム2、3と一体化した光反射材5を形成する工程、（2）リードフレーム2上にダイボンド材により光半導体素子1をダイボンディングする工程、（3）光半導体素子1とリードフレーム2、3をボンディングワイヤ4、4'によりワイヤボンディングする工程、（4）光半導体素子1を封止材6に封止する工程からなる方法が例示される。

実施例

本発明の硬化性シリコーン組成物、反応性熱可塑性、硬化物、および光半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、式中のMe、Ph、Vi、およびEpは、それぞれメチル基、フェニル基、ビニル基、および3-グリシドキシプロピル基を表す。

また、反応性熱可塑性および硬化物の硬さは、JIS K 7215-1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプDデュロメータにより測定した。

また、硬化物の曲げ強さは、JIS K 6911-1995「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に規定の方法により測定した。

また、硬化物の全光線反射率は、JIS K 7375:2008「プラスチック全光線透過率及び全光線反射率の求め方」に規定の方法により測定した。

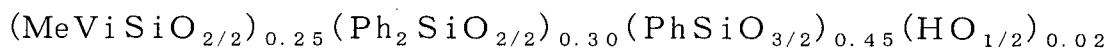
また、硬化物の線膨張率は、25～200℃の範囲内での平均線膨張率を、JIS K 7197—1991「プラスチックの熱機械分析による線膨張率の試験方法」に規定の方法により測定した。

また、本組成物の金型離型性はトランスファー成形機を用いて成形温度120℃、成形時間5分の条件でリードフレームとの一体成型を10回行い、成型後の光半導体装置にクラック及びリードフレームからの剥離等の成型不良が発生した回数の確認により評価した。

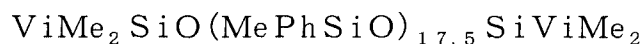
また、ヒドロシリル化反応の転化率は、示差走査熱量計によって各状態での反応熱量を求め、その差から算出した。

10 [実施例1]

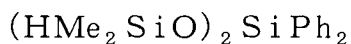
平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100質量部、平均式：



15 で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 13.3質量部、式：



で表される1,1,5,5-テトラメチルー3,3-ジフェニルトリシロキサン 33.3質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニル

20 シロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.15モルとなる量）、白金の1,3-ジビニルー1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニルー1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で5.0ppmとなる量）、1-エチニルー1-シクロヘキサノール（本組成物に
25 対して質量単位で300ppmとなる量）、オレイン酸（東京化成工業社製）

0.1質量部平均一次粒子径0.2μmの酸化チタン（堺化学工業業製のSX-3103） 122質量部、および平均粒子径5μmの破碎石英粉末（龍森製のクリスタライトVX-52） 220質量部を混合して、25℃での粘度が390

Pa・sである反応性シリコン組成物を調製した。

この組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃で粘度が測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが65であり、100℃での粘度が590 Pa・sである熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は

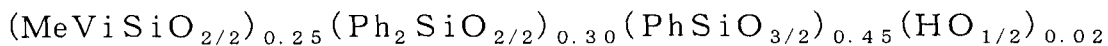
5 88%であった。

得られた熱可塑性を150℃で加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150℃で1時間加熱して得られた硬化物は300℃で粘度測定不能な固体であり、25℃でのタイプDデュロメータ硬さが84であり、曲げ強さが17MPa、全光線反射率が94.2%、硬化物の線膨張率が110 ppm/℃であった。

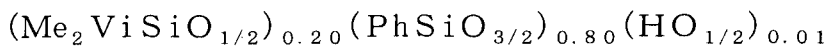
10 また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、得られた成型物に成型不良は確認されず、バリやボイドのない良好な成型物が得られた。

[実施例2]

15 平均単位式：



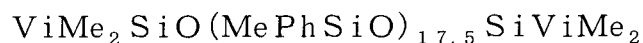
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 48.4質量部、平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 51.6質量部、平均単位式：

20 $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.2}(\text{MeEpSiO}_{2/2})_{0.25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.55}(\text{HO}_{1/2})_{0.005}$

で表されるエポキシ基含有ポリシロキサン 1.5質量部、平均式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 12.9質量部、式：

25 $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

で表される1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 29.0質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、ジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン、エポキシ基含有ポリシロキサンのビニ

ル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.94 モルとなる量)、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液(本組成物に対して白金金属が質量単位で 5.0 ppm となる量)、1-エチニル-1-シクロヘキサノール(本組成物に対して質量単位で 300 ppm となる量)、オレイン酸(東京化成工業製) 0.2 質量部、平均一次粒子径 0.2 μm の酸化チタン(堺化学工業製の SX-3103) 118 質量部、および平均粒子径 15 μm の球状シリカ(新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS-202) 213 質量部を混合して、25°C での粘度が 130 Pa $\cdot$ s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

この組成物を 120°C で 10 分間加熱したところ、25°C で粘度測定不能な固体であり、タイプ D デュロメータ硬さが 62 であり、100°C での粘度が 4,700 Pa $\cdot$ s である熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は 79% であった。

得られた熱可塑性体を 150°C に加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150°C で 1 時間加熱して得られた硬化物は 300°C で粘度測定不能な固体であり、25°C でのタイプ D デュロメータ硬さが 86 であり、曲げ強さが 25 MPa、全光線反射率が 94.4%、硬化物の線膨張率が 100 ppm/°C であった。

また、図 1 で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性体をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を 10 回行ったところ、得られた成型物に成型不良は確認されず、バリやボイドのない良好な成型物が得られた。

[実施例 3]

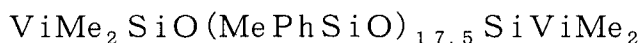
平均単位式:

(MeVSiO_{2/2})_{0.25}(Ph₂SiO_{2/2})_{0.30}(PhSiO_{3/2})_{0.45}(HO_{1/2})_{0.02}

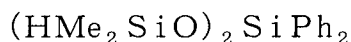
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 48.4 質量部、平均単位式:

(Me₂VSiO_{1/2})_{0.20}(PhSiO_{3/2})_{0.80}(HO_{1/2})_{0.01}

で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 51.6 質量部、平均式:



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 12.9 質量部、式：



- 5 で表される1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 29.0 質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.96モルとなる量）、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン 0.5 質量部（上記のメチルビニルフェニル
- 10 ポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.0467モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で5.0ppmとなる量）、1-エチニ
- 15 ル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で300ppmとなる量）、リノール酸（東京化成工業製） 0.1 質量部、平均一次粒子径0.24μmの酸化チタン（石原産業製のタイペークR-630） 118 質量部、および平均カット長20μm、平均ファイバー径3μmのミルドガラスファイバー（旭ファイバーグラス製のMF03JB1-20） 213 質量部を混合して、25
- 20 °Cでの粘度が150Pa・sである反応性シリコン組成物を調製した。

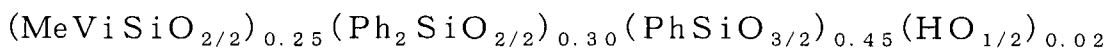
この組成物を120°Cで10分間加熱したところ、25°Cで粘度測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが70であり、100°Cでの粘度が16,500Pa・sである熱可塑性体であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は87%であった。

- 25 得られた熱可塑性体を150°Cに加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150°Cで1時間加熱して得られた硬化物は300°C以下で流動性がなく、25°CでのタイプDデュロメータ硬さが85であり、曲げ強さが20MPa、全光線反射率が94.7%、硬化物の線膨張率が108ppm/°Cであった。

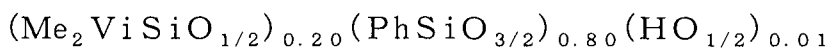
また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、得られた成型物に成型不良は確認されず、バリやボイドのない良好な成型物が得られた。

5 [実施例4]

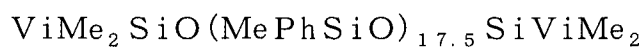
平均単位式：



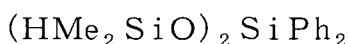
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 38.5質量部、平均単位式：



10 で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 61.5質量部、平均式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 19.4質量部、式：



15 で表される1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 28.2質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.92モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で5.0ppmとなる量）、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で300ppmとなる量）、リノール酸（東京化成工業製）0.2質量部、平均一次粒子径0.2μmの酸化チタン（堺化学工業製のSX-3103）118質量部、および平均粒子径5μmの破碎石英粉末（山森土本鉱業所製のシルシックSAB-500）213質量部を混合して、25℃での粘度が
20 360Pa・sである反応性シリコーン組成物を調製した。

この組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃で粘度測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが69であり、100℃での粘度が7,60

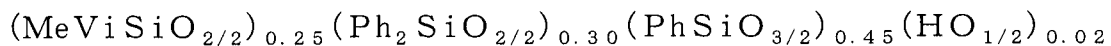
0 Pa・sである熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は88%であった。

得られた熱可塑性を150℃で加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150℃で1時間加熱して得られた硬化物は300℃以下で流動性がなく、25℃でのタイプDデュロメータ硬さが86であり、曲げ強さが19MPa、全光線反射率が94.5%、硬化物の線膨張率が113ppm/℃であった。

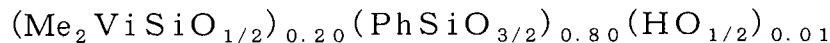
また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、得られた成型物に成型不良は確認されず、バリやボイドのない良好な成型物が得られた。

[実施例5]

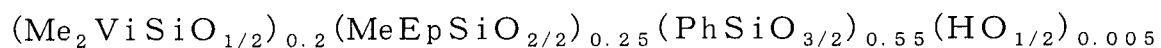
平均単位式：



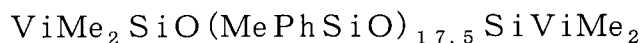
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 38.5質量部、平均単位式：



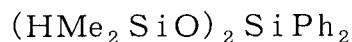
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 61.5質量部、平均式：



で表されるエポキシ基含有ポリシロキサン 1.5質量部、平均式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 25.6質量部、式：



で表される1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 28.2質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、ジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン、エポキシ基含有ポリシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.89モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物

に対して白金金属が質量単位で5.0 p p mとなる量)、1-エチニル-1-シクロヘキサノール(本組成物に対して質量単位で300 p p mとなる量)、リノレン酸(東京化成工業製) 0.2質量部、平均一次粒子径0.2 μ mの酸化チタン(堺化学工業製のSX-3103) 128質量部、および平均粒子径15 μ mの球状シリカ(新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202) 256質量部を混合して、25℃での粘度が147 Pa $\cdot$ sである反応性シリコーン組成物を調製した。

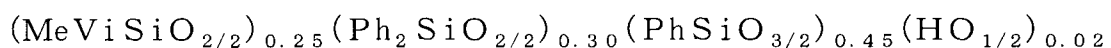
この組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃で粘度測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが76であり、100℃での粘度が4,600 Pa $\cdot$ sである熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は79%であった。

得られた熱可塑性体を150℃に加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150℃で1時間加熱して得られた硬化物は300℃以下で流動性がなく、25℃でのタイプDデュロメータ硬さが85であり、曲げ強さが20 MPa、全光線反射率が94.3%、硬化物の線膨張率が101 p p m/℃であった。

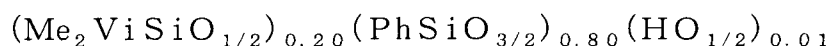
また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性体をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、得られた成型物に成型不良は確認されず、バリやボイドのない良好な成型物が得られた。

20 [実施例6]

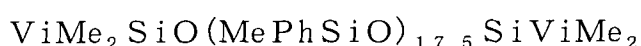
平均単位式：



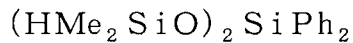
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 38.5質量部、平均単位式：



25 で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 61.5質量部、平均式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 25.6質量部、式：



- で表される 1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン 2. 8. 2 質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計 1 モルに対して、
- 5 本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0. 9 モルとなる量）、1, 3, 5, 7-テトラメチルテトラシクロシロキサン 0. 5 質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0. 0 4 3 9 モルとなる量）白金の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン溶液（
- 10 本組成物に対して白金金属が質量単位で 5. 0 p p m となる量）、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 3 0 0 p p m となる量）、オレイン酸亜鉛（関東化学製） 0. 2 質量部、平均一次粒子径 0. 2 μm の酸化チタン（堺化学工業製の S X 3 1 0 3） 1 4 1 質量部、および平均カット長
- 15 2 0 μm 、平均ファイバー径 3 μm のミルドガラスファイバー（旭ファイバーグラス製の M F 0 3 J B 1-2 0） 2 8 2 質量部を混合して、2 5 $^{\circ}\text{C}$ での粘度が 2 9 0 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ である硬化性シリコン組成物を調製した。

この組成物を 1 2 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 0 分間加熱したところ、2 5 $^{\circ}\text{C}$ で粘度測定不能な固体であり、タイプ D デュロメータ硬さが 7 3 であり、1 0 0 $^{\circ}\text{C}$ での粘度が 7, 1 0

20 0 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ である熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は 8 5 % であった。

得られた熱可塑性を 1 5 0 $^{\circ}\text{C}$ に加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。1 5 0 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間加熱して得られた硬化物は 3 0 0 $^{\circ}\text{C}$ 以下で流動性がなく、2 5 $^{\circ}\text{C}$ でのタイプ D デュロメータ硬さが 8 5 であり、曲げ強さが 2 5 MPa 、全光線

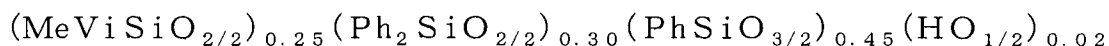
25 反射率が 9 4. 5 %、硬化物の線膨張率が 6 9 p p m/ $^{\circ}\text{C}$ であった。

また、図 1 で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を 1 0 回行ったところ、得られた成型物に成型不良は確認されず、バリやボイドのない良好な成型物が得られた

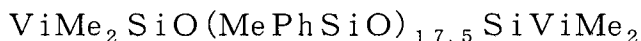
。

〔比較例 1〕

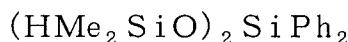
平均単位式：



5 で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100質量部、平均式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 13.3
質量部、式：



10 で表される 1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン 3
3.3質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニル
シロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計 1 モルに対して、
本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.15 モルとなる量）、白金の 1, 3-ジ
ビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1, 3-ジビニル-1, 1,
15 , 3, 3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位
で 5.0 ppm となる量）、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に
対して質量単位で 300 ppm となる量）、平均一次粒子径 0.2 μm の酸化チタ
ン（堺化学工業製 SX-3103） 122 質量部、および平均粒子径 5 μ
m の破碎石英粉末（龍森製のクリスタライト VX-52） 220 質量部を混合
20 して、25℃での粘度が 410 Pa・s である反応性シリコーン組成物を調製した

。

この組成物を 120℃で 10 分間加熱したところ、25℃で粘度が測定不能な
固体であり、タイプ D デュロメータ硬さが 65 であり、100℃での粘度が 65
0 Pa・s である熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は
25 87%であった。

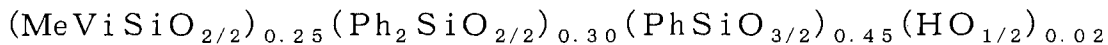
得られた熱可塑性を 150℃で加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。
150℃で 1 時間加熱して得られた硬化物は 300℃で粘度測定不能な固体で
あり、25℃でのタイプ D デュロメータ硬さが 85 であり、曲げ強さが 17 MPa

、全光線反射率が94.3%、硬化物の線膨張率が110ppm/°Cであった。

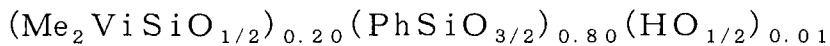
また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、10回中5回成型物に成型不良が確認された。

5 [比較例2]

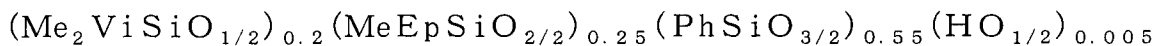
平均単位式：



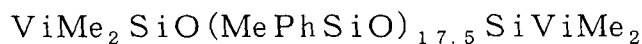
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 48.4質量部、平均単位式：



10 で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 51.6質量部、平均単位式：

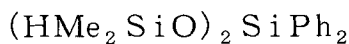


で表されるエポキシ基含有ポリシロキサン 1.5質量部、平均式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 12.9

15 質量部、式：



で表される1,1,5,5-テトラメチルー3,3-ジフェニルトリシロキサン 2

9.0質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、ジメチルビニルシロ

キシ末端ポリメチルフェニルシロキサン、エポキシ基含有ポリシロキサンのビニ

20 ル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.94モルと

なる量）、白金の1,3-ジビニルー1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯

体の1,3-ジビニルー1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物

に対して白金金属が質量単位で5.0ppmとなる量）、1-エチニルー1-シク

ロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で300ppmとなる量）、ステア

25 リン酸（東京化成工業製） 0.2質量部、平均一次粒子径0.2μmの酸化チタ

ン（堺化学工業製のSX-3103） 118質量部、および平均粒子径15μ

mの球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202） 21

3質量部を混合して、25°Cでの粘度が160Pa・sである硬化性シリコーン組

成物を調製した。

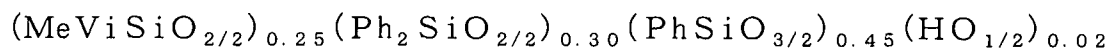
この組成物を 120℃で 10 分間加熱したところ、25℃で粘度測定不能な固体であり、タイプ D デュロメータ硬さが 63 であり、100℃での粘度が 4,900 Pa・s である熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は 76% であった。

得られた熱可塑性体を 150℃に加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150℃で 1 時間加熱して得られた硬化物は 300℃で粘度測定不能な固体であり、25℃でのタイプ D デュロメータ硬さが 87 であり、曲げ強さが 25 MPa、全光線反射率が 94.2%、硬化物の線膨張率が 97 ppm/℃であった。

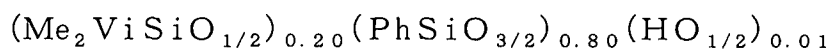
また、図 1 で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性体をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を 10 回行ったところ、10 回中 3 回成型物に成型不良が確認された。

[比較例 3]

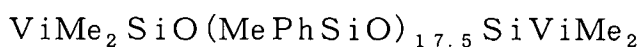
平均単位式：



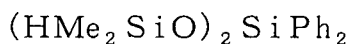
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 48.4 質量部、平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 51.6 質量部、平均式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 12.9 質量部、式：



で表される 1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 2

9.0 質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニル

シロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計 1 モルに対して、

本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.96 モルとなる量）、1,3,5,7-テ

トラメチルテトラシクロシロキサン 0.5 質量部（上記のメチルビニルフェニル

ポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサ

ンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.0467モルとなる量)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液(本組成物に対して白金金属が質量単位で5.0ppmとなる量)、1-エチニル-1-シクロヘキサノール(本組成物に対して質量単位で300ppmとなる量)、ステアリン酸カルシウム(東京化成工業製) 0.2質量部、平均一次粒子径0.24 μ mの酸化チタン(石原産業製のタイペークR-630) 118質量部、および平均カット長20 μ m、平均ファイバー径3 μ mのミルドガラスファイバー(旭ファイバーグラス製のMF03JB1-20) 213質量部を混合して、25℃での粘度が190Pa $\cdot$ sである反応性シリコーン組成物を調製した。

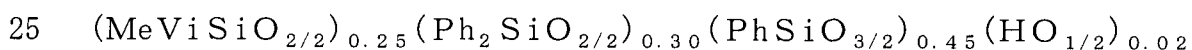
この組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃で粘度測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが71であり、100℃での粘度が17,100Pa $\cdot$ sである熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は85%であった。

得られた熱可塑性体を150℃に加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150℃で1時間加熱して得られた硬化物は300℃以下で流動性がなく、25℃でのタイプDデュロメータ硬さが85であり、曲げ強さが21MPa、全光線反射率が94.5%、硬化物の線膨張率が104ppm/℃であった。

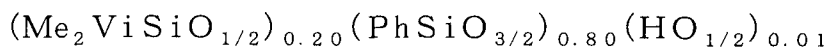
また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性体をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、10回中2回成型物に成型不良が確認された。

[比較例4]

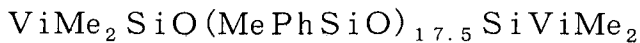
平均単位式:



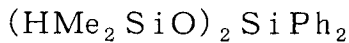
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 38.5質量部、平均単位式:



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 61.5質量部、平均式:



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 19.4 質量部、式：



- 5 で表される 1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン 28.2 質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.92 モルとなる量）、白金の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で 5.0 ppm となる量）、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 300 ppm となる量）、シリコンオイル（東レ・ダウコーニング製 SH-200（1000 c s）） 0.2 質量部、平均一次粒子径 0.2 μm の酸化チタン（堺化学工業製の SX-3103） 118 質量部、および
- 10 平均粒子径 5 μm の破碎石英粉末（山森土本鉱業所製のシルシックス AB-500） 213 質量部を混合して、25℃での粘度が 340 Pa·s である反応性シリコン組成物を調製した。

この組成物を 120℃で 10 分間加熱したところ、25℃で粘度測定不能な固体であり、タイプ D デュロメータ硬さが 71 であり、100℃での粘度が 16,000 Pa·s である熱可塑性体であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は 87% であった。

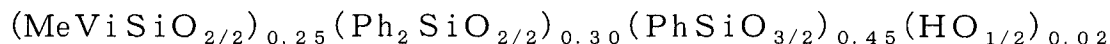
得られた熱可塑性体を 150℃で加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150℃で 1 時間加熱して得られた硬化物は 300℃以下で流動性がなく、25℃でのタイプ D デュロメータ硬さが 87 であり、曲げ強さが 20 MPa、全光線

25 反射率が 94.3%、硬化物の線膨張率が 117 ppm/℃であった。

また、図 1 で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性体をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を 10 回行ったところ、10 回中 6 回成型物に成型不良が確認された。

〔比較例 5〕

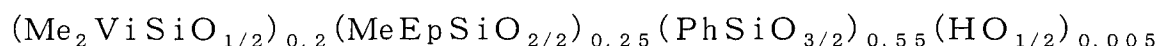
平均單位式：



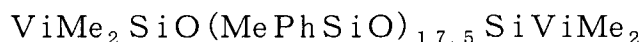
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 38.5質量部、平均単位式：



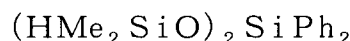
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 61.5質量部、平均式：



で表されるエポキシ基含有ポリシロキサン 1.5 質量部、平均式：



10 で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 25.6
質量部、式：



で表される 1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン 2

8.2 質量部 (上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、ジメチルビニルシロ

キシ末端ポリメチルフェニルシロキサン、エポキシ基含有ポリシロキサンのビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.89 モルとなる量)、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液(本組成物に対して白金金属が質量単位で 5.0 ppm となる量)、1-エチニル-1-シクロヘキサノール(本組成物に対して質量単位で 300 ppm となる量)、シリコーンオイル(東レ・ダウコーニング製 SH-200 (10000 c s)) 0.2 質量部、平均一次粒子径 0.2 μ m の酸化チタン(堺化学工業製の SX-3103) 128 質量部、および平均粒子径 15 μ m の球状シリカ(新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS-202) 256 質量部を混合して、25℃での粘度が 164 Pa $\cdot$ s である反応性シリコーン組成物を調製した。

この組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃で粘度測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが77であり、100℃での粘度が5,100 Pa・sである熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は

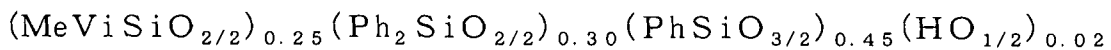
84%であった。

得られた熱可塑性を150℃に加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。150℃で1時間加熱して得られた硬化物は300℃以下で流動性がなく、25℃でのタイプDデュロメータ硬さが86であり、曲げ強さが20MPa、全光線
5 反射率が94.4%、硬化物の線膨張率が98ppm/℃であった。

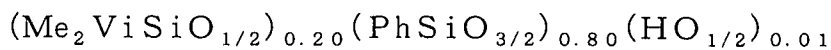
また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性をトランスファーマー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、10回中5回成型物に成型不良が確認された。

[比較例6]

10 平均単位式：



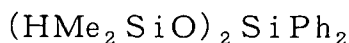
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 38.5質量部、平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 61.5質量部、平均式：

15 $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiViMe}_2$

で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 25.6質量部、式：



で表される1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 2

20 8.2質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.9モルとなる量）、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシロキサン 0.5質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.04
25 39モルとなる量）白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で5.0ppmとなる量）、1-エチニル-

1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で300ppmとなる量）、オレイン酸（東京化成工業社製）0.01質量部、平均一次粒子径 $0.2\mu\text{m}$ の酸化チタン（堺化学工業製のSX3103）141質量部、および平均カット長 $20\mu\text{m}$ 、平均ファイバー径 $3\mu\text{m}$ のミルドガラスファイバー（旭ファイバークラス製のMF03JB1-20）282質量部を混合して、 25°C での粘度が $300\text{Pa}\cdot\text{s}$ である硬化性シリコン組成物を調製した。

この組成物を 120°C で10分間加熱したところ、 25°C で粘度測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが75であり、 100°C での粘度が $7,300\text{Pa}\cdot\text{s}$ である熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は88%であった。

得られた熱可塑性を 150°C に加熱すると、流動化した後、流動性が失われた。 150°C で1時間加熱して得られた硬化物は 300°C 以下で流動性がなく、 25°C でのタイプDデュロメータ硬さが86であり、曲げ強さが 25MPa 、全光線反射率が94.4%、硬化物の線膨張率が $73\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$ であった。

また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性をトランスファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、10回中5回成型物に成型不良が確認された。

[比較例7]

平均単位式：

$(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.25}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{HO}_{1/2})_{0.02}$

で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100質量部、平均式：

$\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiViMe}_2$

で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 13.3質量部、式：

$(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

で表される1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 33.3質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサンのビニル基の合計1モルに対して、

本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.15モルとなる量)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液(本組成物に対して白金金属が質量単位で5.0ppmとなる量)、1-エチニル-1-シクロヘキサノール(本組成物に
5 対して質量単位で300ppmとなる量)、オレイン酸(東京化成工業社製)12質量部、(平均一次粒子径0.2 μ mの酸化チタン(堺化学工業製 SX-3103))122質量部、および平均粒子径5 μ mの破碎石英粉末(龍森製のクリスタライトVX-52))220質量部を混合して、25℃での粘度が130Pa $\cdot$ sである反応性シリコーン組成物を調製した。

- 10 この組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃で粘度が測定不能な固体であり、タイプDデュロメータ硬さが51であり、100℃での粘度が240Pa $\cdot$ sである熱可塑性であることがわかった。ヒドロシリル化反応の転化率は86%であった。

- 得られた熱可塑性体を150℃で加熱すると、流動化した後、流動性が失われた
15 。150℃で1時間加熱して得られた硬化物は300℃で粘度測定不能な固体であり、25℃でのタイプDデュロメータ硬さが72であり、曲げ強さが5MPa、全光線反射率が94.4%、硬化物の線膨張率が115ppm/℃であった。

- また、図1で示される光半導体装置を製造するため、上記熱可塑性体をトランス
20 ファー成形機を用いてリードフレームと一体成型を10回行ったところ、得られた成型物に成型不良は確認されず、バリやボイドのない良好な成型物が得られた。しかしながら、得られた成型物は柔らかすぎることをわかった。

産業上の利用可能性

- 本発明の反応性シリコーン組成物は、反応性熱可塑性体を与えることができ、この反応性熱可塑性体は、加熱した金型中での硬化物の成形に適し、得られる硬化物
25 は、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高く、金型離型性が優れるので、発光ダイオードの白色猝材の形成材料として好適である。

符号の説明

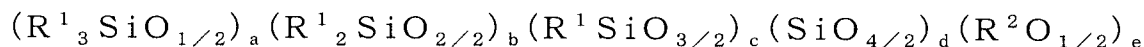
—37—

- 1 光半導体素子
- 2 リードフレーム
- 3 リードフレーム
- 4、4' ボンディングワイヤ
- 5 5 光反射材
- 6 封止材

請求の範囲

[請求項 1]

(A) 平均単位式：

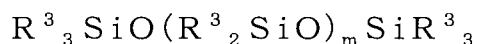


- 5 (式中、 R^1 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2～6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^1 の 30～80 モル%はフェニル基であり、全 R^1 の 10～20 モル%はアルケニル基であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数 1～6 のアルキル基であり、 a 、 b 、 c 、 d 、および e はそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.30$ 、 $0 \leq b \leq 0.70$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.20$ 、 $0 \leq e \leq 0.10$ 、かつ $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン

100 質量部、

(B) 一般式：



- 15 (式中、 R^3 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2～6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^3 の 30～70 モル%はフェニル基であり、全 R^3 の少なくとも 1 個はアルケニル基であり、 m は 10～100 の整数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン

0～40 質量部、

- 20 (C) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基の 20～70 モル%がフェニル基であるオルガノポリシロキサン { (A) 成分および (B) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.5～2 モルとなる量 }、

- 25 (D) ヒドロシリル化反応用触媒 { (A) 成分および (B) 成分中のアルケニル基と (C) 成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するに十分な量 }、

(E) 白色顔料 { (A) 成分～(D) 成分の合計 100 質量部に対して 50 質量部以上 }、

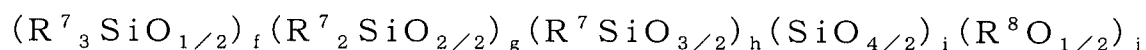
(F) 非球状シリカ、球状シリカまたはガラスファイバー { (A) 成分～ (D) 成分の合計 100 質量部に対して 100 質量部以上 }、および

(G) 一分子中に少なくとも 1 個の炭素-炭素二重結合を有する、炭素原子数が 10 以上のカルボン酸またはその金属塩

- 5 から少なくともなり、(E) 成分および (F) 成分の合計の含有量が、(A) 成分～ (D) 成分の合計 100 質量部に対して 400 質量部以下であり、(G) 成分の含有量が、(A) 成分～ (D) 成分の合計 100 質量部に対して 0.01～8 質量部である反応性シリコーン組成物。

[請求項 2]

- 10 さらに、(H) 平均単位式：



(式中、 R^7 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1～6 のアルキル基、炭素原子数 2～6 のアルケニル基もしくはエポキシ基含有有機基であり、ただし、全 R^7 の 15～60 モル% はフェニル基であり、全 R^7 の 3～30 モル% はアルケニル基であり、5～30 モル% はエポキシ基含有有機基であり、 R^8 は水素原子または炭素原子数 1～6 のアルキル基であり、 f 、 g 、 h 、 i 、および j はそれぞれ、 $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.9$ 、 $0 \leq h \leq 0.7$ 、 $0 \leq i \leq 0.3$ 、 $0 \leq j \leq 0.02$ 、かつ $f + g + h + i = 1$ を満たす数である。)

- 15 で表されるオルガノポリシロキサンを、(A) 成分～ (D) 成分の合計 100 質量部に対して 0.5～10.0 質量部含有する、請求項 1 に記載の反応性シリコーン組成物。

[請求項 3]

- 25 さらに、(I) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が 20 モル% 未満であるオルガノポリシロキサンを (A) 成分および (B) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.001～0.20 モルとなる量含有する、請求項 1 または 2 に記載の反応性シリコーン組成物。

[請求項 4]

25℃における粘度が10,000 Pa・s以下である、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の反応性シリコーン組成物。

[請求項 5]

- 5 請求項1乃至4のいずれか1項に記載の反応性シリコーン組成物のヒドロシリル化反応を70～95%転化率となるまで進行させてなる反応性熱可塑性。

[請求項 6]

- 25℃で固体もしくは粘度が1,000,000 Pa・s以上であり、100℃での粘度が100,000 Pa・s以下の液状である、請求項5に記載の反応性熱可塑性。
- 10

[請求項 7]

25℃におけるJIS K 7215に規定のタイプDデュロメーター硬さが30以上である、請求項5または6に記載の反応性熱可塑性。

[請求項 8]

- 15 100℃以上に加熱して、300℃以下で流動性を示さない硬化物を形成する、請求項5乃至7のいずれか1項に記載の反応性熱可塑性。

[請求項 9]

- 請求項5乃至8のいずれか1項に記載の反応性熱可塑性を100℃以上に加熱することにより得られ、300℃で固体もしくは粘度が1,000,000 Pa・s以上である硬化物。
- 20

[請求項 10]

請求項1乃至4のいずれか1項に記載の反応性シリコーン組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項 11]

- 25 全光線反射率が80%以上である、請求項9または10に記載の硬化物。

[請求項 12]

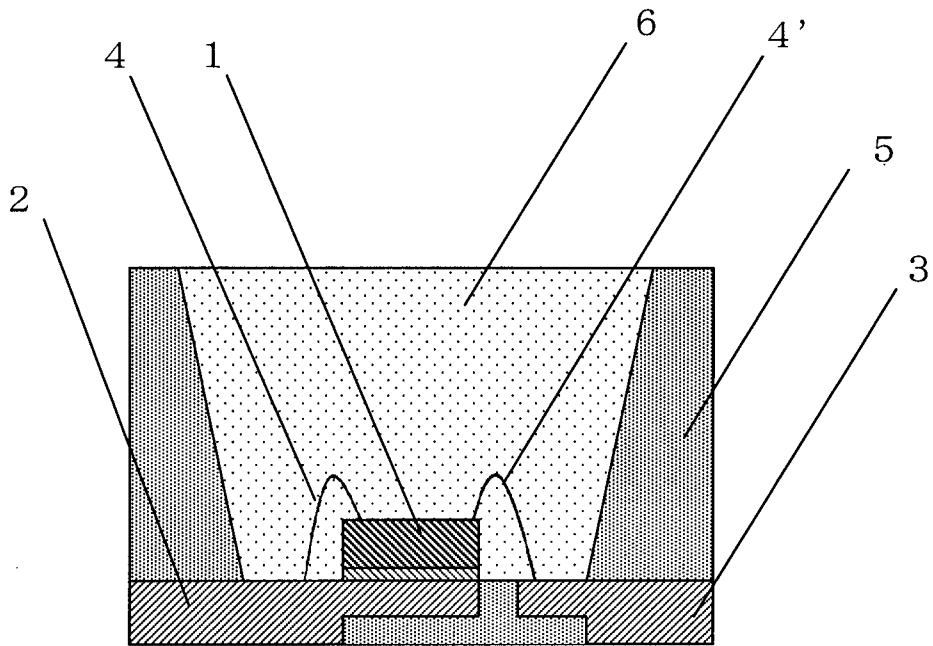
25～200℃の範囲内での平均線膨張率が200ppm/℃以下である請求項9乃至11のいずれか1項に記載の硬化物。

[請求項13]

請求項9乃至12のいずれか1項に記載の硬化物により光反射材を形成してなることを特徴とする光半導体装置。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065831

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L33/60(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)

C08L83/07, C08K3/36, C08K5/09, C08K7/14, C08L83/05, H01L33/60

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-076050 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 25 April 2013 (25.04.2013), claims; paragraph [0042]; examples & WO 2013/039265 A1 & TW 201315773 A	1-13
A	WO 2013/051600 A1 (Kaneka Corp.), 11 April 2013 (11.04.2013), claims; paragraphs [0132] to [0134]; examples & TW 201323526 A	1-13
A	WO 2011/125753 A1 (Kaneka Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0260] to [0262]; examples & JP 2012-21137 A & JP 2011-225871 A & US 2013/0082369 A1 & CN 102844383 A & TW 201200563 A	1-13

☒ 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
09 September, 2014 (09.09.14)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2014 (16.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/065831

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 54-060356 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 15 May 1979 (15.05.1979), claims; page 3, upper left column, line 4 to upper right column, line 14; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2001-214063 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 07 August 2001 (07.08.2001), claims; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i,
C08L83/05(2006.01)i, H01L33/60(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. C08L83/07, C08K3/36, C08K5/09, C08K7/14, C08L83/05, H01L33/60

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CA(STN), REGISTRY(STN)

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 2013-076050 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2013.04.25, 特許請求の範囲、【0042】、実施例 & WO 2013/039265 A1 & TW 201315773 A	1-13
A	WO 2013/051600 A1（株式会社カネカ）2013.04.11, 請求の範囲、[0132]～[0134]、実施例 & TW 201323526 A	1-13

☒ 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 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

北澤 健一

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

4 J

4 6 7 4

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	WO 2011/125753 A1 (株式会社カネカ) 2011. 10. 13, 請求の範囲、[0 2 6 0] ~ [0 2 6 2]、実施例 & JP 2012-21137 A & JP 2011-225871 A & US 2013/0082369 A1 & CN 102844383 A & TW 201200563 A	1-13
A	JP 54-060356 A (トーレ・シリコーン株式会社) 1979. 05. 15, 特許請求の範囲、第 3 頁左上欄第 4 行~右上欄第 1 4 行、実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-214063 A (東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社) 2001. 08. 07, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-13