

(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 8 月 28 日(28.08.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/129347 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 83/07 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)  
C08L 83/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053045
- (22) 国際出願日: 2014 年 2 月 10 日(10.02.2014)
- (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 2013-031179 2013 年 2 月 20 日(20.02.2013) JP
- (71) 出願人: 横浜ゴム株式会社 (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058685 東京都港区新橋五丁目 3 6 番 1 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 奈央(SATO Nao); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP). 石川 和憲 (ISHI-KAWA Kazunori); 〒2548601 神奈川県平塚市追分 2 番 1 号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町 2 丁目 3 番 3 号 友泉岩本町ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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: CURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a curable resin composition having excellent adhesiveness, especially adhesiveness after a moisture resistance reflow test. This curable resin composition contains: (A) a branched organopolysiloxane having an alkenyl group; (B) a linear organopolysiloxane having at least two silicon atom-linked hydrogen atoms per molecule; (C) a block copolymer containing (c1) a polysiloxane block and (c2) a hydrocarbon polymer block; and (D) a catalyst for a hydrosilylation reaction.

(57) 要約: 密着性、特に耐湿リフロー試験後の密着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供する。この硬化性樹脂組成物は、アルケニル基を有する分岐鎖状オルガノポリシロキサン (A) と、1 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する直鎖状オルガノポリシロキサン (B) と、ポリシロキサンプロック (c1) と炭化水素系重合体ブロック (c2) とを含むブロックコポリマー (C) と、ヒドロシリル化反応用触媒 (D) と、を含有する。



WO 2014/129347 A1

## 明 細 書

**発明の名称：**硬化性樹脂組成物

**技術分野**

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物に関する。

**背景技術**

[0002] 従来、シリコーン樹脂を含有する硬化性樹脂組成物が知られており、例えば、光半導体封止用組成物として用いられている。

例えば、特許文献1の〔請求項1〕には、「(A) 一分子中、少なくとも3個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも30モル％はアリール基である分岐鎖状オルガノポリシロキサン、(B) 分子鎖両末端がジオルガノハイドロジェンシロキシ基で封鎖され、アリール基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン…、(C) 一分子中、少なくとも3個のジオルガノハイドロジェンシロキシ基を有し、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも15モル％はアリール基である分岐鎖状オルガノポリシロキサン…、及び(D) ヒドロシリル化反応用触媒…から少なくともなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物」が記載されている。

**先行技術文献**

**特許文献**

[0003] 特許文献1：特開2010-1336号公報

**発明の概要**

**発明が解決しようとする課題**

[0004] 近年、シリコーン樹脂を含有する硬化性樹脂組成物に要求される性能レベルが高まっており、例えば、被着体に対するより良好な密着性が求められている。

とりわけ、高湿度環境下に長時間放置した後にリフロー試験（耐湿リフロー試験）を行なった場合においても、優れた密着性を示すことが要求されている。

[0005] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、密着性、特に耐湿リフロー試験後の密着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、硬化性樹脂組成物に特定のブロックコポリマーを配合することで、耐湿リフロー試験後の密着性が良好になることを見出し、本発明を完成させた。

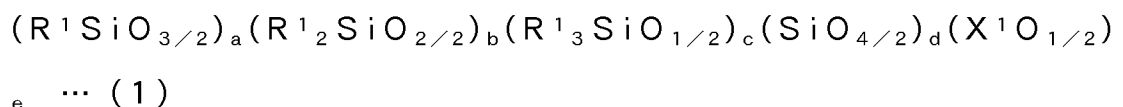
[0007] すなわち、本発明は、以下の(Ⅰ)～(Ⅴ)を提供する。

(Ⅰ) アルケニル基を有する分岐鎖状オルガノポリシロキサン(A)と、1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する直鎖状オルガノポリシロキサン(B)と、ポリシロキサンプロック(c1)と炭化水素系重合体ブロック(c2)とを含むブロックコポリマー(C)と、ヒドロシリル化反应用触媒(D)と、を含有する硬化性樹脂組成物。

(ⅠⅠ) 上記炭化水素系重合体ブロック(c2)が、(メタ)アクリル系重合体ブロックおよび／またはイソブチレン系重合体ブロックを含む、上記(Ⅰ)に記載の硬化性樹脂組成物。

(ⅠⅠⅠ) 上記ブロックコポリマー(C)において、上記ポリシロキサンプロック(c1)と炭化水素系重合体ブロック(c2)との質量比(c1／c2)が、20／80～80／20である、上記(Ⅰ)または(ⅠⅠ)に記載の硬化性樹脂組成物。

(ⅠⅤ) 上記分岐鎖状オルガノポリシロキサン(A)が、下記平均単位式(1)で表されるオルガノポリシロキサンである、上記(Ⅰ)～(ⅠⅠⅠ)のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。



(式(1)中、各R<sup>1</sup>は独立に、置換または非置換の一価炭化水素基である。ただし、1分子中、R<sup>1</sup>の少なくとも1個はアルケニル基であり、R<sup>1</sup>の少なくとも1個はアリール基である。

式（１）中、 $X^1$ は水素原子またはアルキル基である。

式（１）中、 $a$ は正数であり、 $b$ は０または正数であり、 $c$ は０または正数であり、 $d$ は０または正数であり、 $e$ は０または正数であり、かつ、 $b/a$ は０～１０の範囲内の数であり、 $c/a$ は０～５の範囲内の数であり、 $d/(a+b+c+d)$ は０～０．３の範囲内の数であり、 $e/(a+b+c+d)$ は０～０．４の範囲内の数である。）

（Ｖ）光半導体素子封止用組成物である、上記（Ｉ）～（ＩＶ）のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

### 発明の効果

[0008] 本発明によれば、密着性、特に耐湿リフロー試験後の密着性に優れる硬化性樹脂組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0009] 本発明の硬化性樹脂組成物（以下、「本発明の組成物」ともいう）は、アルケニル基を有する分岐鎖状オルガノポリシロキサン（Ａ）と、１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する直鎖状オルガノポリシロキサン（Ｂ）と、ポリシロキサンプロック（ｃ１）と炭化水素系重合体ブロック（ｃ２）とを含むブロックコポリマー（Ｃ）と、ヒドロシリル化反応用触媒（Ｄ）と、を含有する硬化性樹脂組成物である。

以下、本発明の組成物が含有する各成分について詳細に説明する。

[0010] ＜分岐鎖状オルガノポリシロキサン（Ａ）＞

分岐鎖状オルガノポリシロキサン（Ａ）は、アルケニル基を有する分岐鎖状オルガノポリシロキサンである。

こ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、ペンテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などの炭素数２～１８のアルケニル基が挙げられ、ビニル基（以下、「 $V_i$ 」で示すことがある）であるのが好ましい。

１分子中のアルケニル基は、２～１２質量％が好ましく、３～１０質量％がより好ましい。

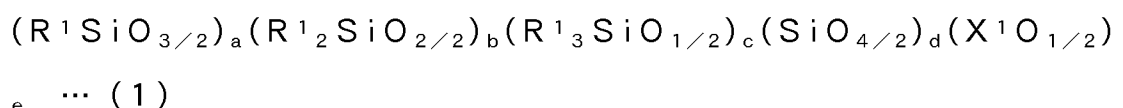
[0011] 分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）は、少なくとも1個のアリール基を有するのが好ましく、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも30モル％はアリール基であるのがより好ましく、少なくとも40モル％はアリール基であるのがさらに好ましい。

このアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数6～18のアリール基が挙げられ、フェニル基であるのが好ましい。

これにより、得られる硬化物の光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さくなるうえ、後述する直鎖状オルガノポリシロキサン（B）が同じくアリール基を有する場合には、この直鎖状オルガノポリシロキサン（B）との相溶性に優れ、濁り等が抑えられ、硬化物の透明性に優れる。

[0012] 分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）中のその他のケイ素原子に結合する基としては、例えば、アルケニル基およびアリール基を除く置換または非置換の一価炭化水素基が挙げられ、具体的には、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～18のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7～18のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などの炭素数1～18のハロゲン化アルキル基；等が挙げられ、その他少量の基として、ケイ素原子結合ヒドロキシ基やケイ素原子結合アルコキシ基を有してもよい。このアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

[0013] このような分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）は、下記平均単位式（1）で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。



[0014] 式（1）中、各 $R^1$ は独立に、置換または非置換の一価炭化水素基である。

この一価炭化水素基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～18のアルキル基；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、オクテニル基などの炭素数2～18のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数6～18のアリール基；ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7～18のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などの炭素数1～18のハロゲン化アルキル基；等が挙げられる。

ただし、1分子中、 $R^1$ の少なくとも1個はアルケニル基であり、アルケニル基である $R^1$ が2～12質量%となる量が好ましく、3～10質量%がより好ましい。

また、1分子中、 $R^1$ の少なくとも1個はアリール基であるのが好ましく、全 $R^1$ の少なくとも30モル%はアリール基であるのがより好ましく、少なくとも40モル%はアリール基であるのがさらに好ましい。

[0015] 式(1)中、 $X^1$ は水素原子またはアルキル基である。こ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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～18のアルキル基が挙げられ、メチル基であるのが好ましい。

[0016] 式(1)中、 $a$ は正数であり、 $b$ は0または正数であり、 $c$ は0または正数であり、 $d$ は0または正数であり、 $e$ は0または正数であり、かつ、 $b/a$ は0～10の範囲内の数であり、 $c/a$ は0～5の範囲内の数であり、 $d/(a+b+c+d)$ は0～0.3の範囲内の数であり、 $e/(a+b+c+d)$ は0～0.4の範囲内の数である。

[0017] 分岐鎖状オルガノポリシロキサン(A)の重量平均分子量( $M_w$ )は、1

， 000～300， 000が好ましく、2， 000～100， 000がより好ましい。

本発明において、重量平均分子量とは、クロロホルムを溶媒とするゲル・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であるものとする。

なお、分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）は、非常に粘稠な半固体状物または個体状物であり、粘度の測定は困難である。

[0018] <直鎖状オルガノポリシロキサン（B）>

直鎖状オルガノポリシロキサン（B）は、1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するオルガノポリシロキサンである。直鎖状オルガノポリシロキサン（B）は、主として直鎖状であれば、少量（例えば、全シロキサン単位の2モル%未満）の分岐を有していてもよい。

[0019] 直鎖状オルガノポリシロキサン（B）は、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）のアルケニル基に対して付加反応（ヒドロシリル化反応）する。このとき、直鎖状オルガノポリシロキサン（B）は、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子（Si-H）を有しているため、分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）どうしの架橋剤として機能し得る。

[0020] 直鎖状オルガノポリシロキサン（B）の重合度は、10超が好ましく、30超がより好ましく、30超1， 000以下がさらに好ましく、30超500以下が特に好ましい。これにより、本発明の組成物は、密着性がより優れる。これは、高分子成分を含有することで硬化物にじん性が生じるためと考えられる。また、作業性も良好になる。

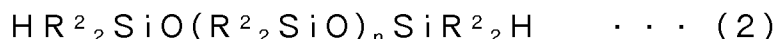
[0021] 直鎖状オルガノポリシロキサン（B）は、得られる硬化物の光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、少なくとも1個のアリール基を有するのが好ましく、ケイ素原子結合全有機基の少なくとも30モル%がアリール基であるのがより好ましく、少なくとも40モル%がアリール基であるのがさらに好ましい。

このアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基な

どの炭素数 6 ～ 18 のアリール基が挙げられ、フェニル基であるのが好ましい。

[0022] 直鎖状オルガノポリシロキサン (B) 中のケイ素原子に結合する基としては、例えば、脂肪族不飽和基を有さない置換または非置換の一価炭化水素基が挙げられ、具体的には、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 1 ～ 18 のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数 6 ～ 18 のアリール基；ベンジル基、フェネチル基などの炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などの炭素数 1 ～ 18 のハロゲン化アルキル基；等が挙げられる。

[0023] このような直鎖状オルガノポリシロキサン (B) としては、分子鎖両末端がジオルガノハイドロジェンシロキシ基で封鎖された直鎖状オルガノポリシロキサンであるのが好ましく、例えば、下記式 (2) で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられる。



[0024] 式 (2) 中、各  $\text{R}^2$  は独立に、脂肪族不飽和結合を有さない置換または非置換の一価炭化水素基である。 $\text{R}^2$  の一価炭化水素基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数 1 ～ 18 のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数 6 ～ 18 のアリール基；ベンジル基、フェネチル基などの炭素数 7 ～ 18 のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などの炭素数 1 ～ 18 のハロゲン化アルキル基；等が挙げられ、なかでも、炭素数 1 ～ 18 のアルキル基であるのが好ましく、メチル基（以下、「Me」で示すことがある）であるのがより好ましい。

なお、 $R^2$ の少なくとも1個はアリール基であるのが好ましく、少なくとも30モル%はアリール基であるのがより好ましく、少なくとも40モル%がアリール基であるのがさらに好ましい。アリール基は、炭素数6～18のアリール基であり、フェニル基（以下、「Ph」で示すことがある）であるのが好ましい。

[0025] 式(2)中、 $n$ は1以上の整数であり、10超の整数が好ましく、30超の整数がより好ましく、30超1,000以下の整数がさらに好ましく、30超500以下の整数が特に好ましい。 $n$ が上記範囲であれば、密着性がより優れる。

[0026] 直鎖状オルガノポリシロキサン(B)の重量平均分子量( $M_w$ )は、硬化物にじん性が生じるという理由から、500～1,000,000が好ましく、1,000～30,000がより好ましい。

また、直鎖状オルガノポリシロキサン(B)の25℃における粘度は、20～1,000,000 mPa·sが好ましく、200～100,000 mPa·sがより好ましい。

なお、本発明において、粘度とは、JIS K7117-1の4.1（ブルックフィールド形回転粘度計）に準拠し、25℃において測定されたものとする。

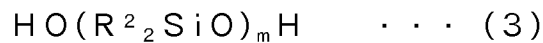
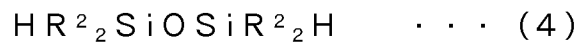
[0027] （直鎖状オルガノポリシロキサン(B)の製造方法）

直鎖状オルガノポリシロキサン(B)の製造方法としては、特に限定されないが、例えば、1分子中に2個以上のシラノール基を有するオルガノポリシロキサン(b1)と、ケイ素原子に結合した水素原子を有するジシロキサン(b2)とを反応させて、副生成物として水( $H_2O$ )を与え、任意で当該反応により残ったシラノール基を脱水縮合することにより、上述したポリシロキサン(B)主生成物として得る方法が挙げられる。

[0028] このとき、例えば、 $^1H$ -NMRによって反応追跡を行い、オルガノポリシロキサン(b1)が有するシラノール基に由来するピークの消滅、または、反応に用いた成分以外の成分に由来するピークの出現を確認することにより

、主生成物である直鎖状オルガノポリシロキサン（B）および副生成物を含む反応生成物が得られたものとして、反応終了とすることができる。

[0029] 上記反応に用いられるオルガノポリシロキサン（b 1）としては、例えば、下記式（3）で表されるオルガノポリシロキサンが挙げられ、また、ジシロキサン（b 2）としては、例えば、下記式（4）で表されるジシロキサンが挙げられる。



なお、式（3）および式（4）中、 $\text{R}^2$ は、上述した $\text{R}^2$ と同義である。また、式（3）中、 $m$ は、上述した $n$ 以下の整数である。

[0030] 上記製造方法では、例えば、式（3）のオルガノポリシロキサン（b 1）が有するシラノール基の一部を、式（4）のジシロキサン（b 2）に由来する $-\text{SiR}^2_2\text{H}$ で封鎖し、残りのシラノール基を縮合させることで、高分子化される。このため、直鎖状オルガノポリシロキサン（B）の重合度は、ジシロキサン（b 2）の仕込み量に依存する。

[0031] 上記反応における各成分の配合量比は、オルガノポリシロキサン（b 1）中のシラノール基 10 モルに対して、ジシロキサン（b 2）が 0.001～0.2 モルとなる量が好ましい。

上記反応は、攪拌により行われるのが好ましい。攪拌に際しては、例えば、50～65℃の温度範囲で加熱するのが好ましく、また、攪拌時間（反応時間）は、例えば、1～5時間が好ましい。

[0032] 直鎖状オルガノポリシロキサン（B）の含有量は、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）100質量部に対して、20～60質量部が好ましく、30～50質量部がより好ましい。直鎖状オルガノポリシロキサン（B）の含有量がこの範囲であれば、本発明の組成物の硬化性が優れ、また、密着性もより優れる。

[0033] <ブロックコポリマー（C）>

本発明の組成物に含有されるブロックコポリマー（C）は、ポリシロキサ

ンブロック（c 1）と炭化水素系重合体ブロック（c 2）とを含むブロックコポリマー（ブロック共重合体）である。

[0034] このようなブロックコポリマー（C）は、例えば、末端反応基を有するポリシロキサン（c 1'）と、上記末端反応基と反応し得る末端基を有する炭化水素系重合体（c 2'）とを、上記末端反応基と上記末端基との反応が進行する条件下で反応させて、ポリシロキサンプロック（c 1）と炭化水素系重合体ブロック（c 2）とを含む共重合体鎖を形成することにより得られる。

ブロックコポリマー（C）を得る方法としては、例えば、上記末端反応基がケイ素原子結合水素原子（Si-H）であるポリシロキサン（c 1'）と、上記末端基がアルケニル基である炭化水素系重合体（c 2'）とを、ヒドロシリル化反応用触媒を用いて、ヒドロシリル化反応させる方法；上記末端反応基がアルケニル基であるポリシロキサン（c 1'）と、上記末端基がケイ素原子結合水素原子（Si-H）である炭化水素系重合体（c 2'）とを、同様にヒドロシリル化反応させる方法；等が挙げられる。このとき、ヒドロシリル化反応用触媒としては、後述するヒドロシリル化反応用触媒（D）を用いることができる。

[0035] 本発明の組成物は、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）および直鎖状オルガノポリシロキサン（B）と併用させて、このようなブロックコポリマー（C）を含有することにより、密着性、とりわけ、耐湿リフロー試験後における密着性に優れる。その理由としては、次のように考えられる。

まず、ブロックコポリマー（C）は、ポリシロキサンプロック（c 1）を含むものであるため、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）および直鎖状オルガノポリシロキサン（B）に対して、相溶性が高く、組み込まれると考えられる。

そして、ブロックコポリマー（C）は、イソブチレン系重合体ブロックや（メタ）アクリル系重合体ブロックなどの炭化水素系重合体ブロック（c 2

）を含むが、これらの炭化水素系重合体ブロック（c 2）は、主鎖が炭化水素鎖からなり、側鎖にも多数の炭化水素基を有する場合もあることから、ポリシロキサンと比較して相対的に耐湿性が高い（水蒸気透過性が低い）ため、本発明の組成物の硬化物は、高湿度環境下においても、水分の侵入が抑制されて、耐湿リフロー試験後の密着性が良好になると考えられる。

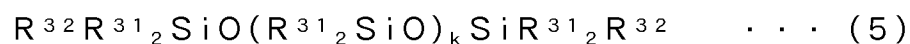
これに対して、本発明の組成物が、ブロックコポリマー（C）に代えて、例えば、ブロックコポリマー化されていない単なるポリイソブチレンを含有する場合、この重合体は、分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）および直鎖状オルガノポリシロキサン（B）には組み込まれず、単離した状態となるため、硬化物に対する水分の侵入を抑制する効果は低減する。また、この重合体は、シリコンである分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）および直鎖状オルガノポリシロキサン（B）との相溶性が良好でないため、硬化物が濁り、透明性に劣る。

[0036]     （ポリシロキサンプロック（c 1））

ブロックコポリマー（C）が含むポリシロキサンプロック（c 1）は、複数のシロキサン単位からなるポリシロキサン構造を有する。なお、ポリシロキサンプロック（c 1）は、主として直鎖状であれば、少量（例えば、全シロキサン単位の2モル%未満）の分岐を有していてもよい。

[0037]     ポリシロキサンプロック（c 1）は、上述したように、例えば、上記末端反応基を有するポリシロキサン（c 1'）に由来する。ポリシロキサン（c 1'）が有する上記末端反応基としては、例えば、ケイ素原子結合水素原子（Si-H）；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、オクテニル基などの炭素数2～18のアルケニル基；等が挙げられる。

このようなポリシロキサン（c 1'）としては、例えば、下記式（5）で表されるポリシロキサンが好適に挙げられる。



[0038]     式（5）中、 $R^{31}$ は独立に、水素原子または置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。この一価炭化水素基としては、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1～18のアルキル基；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、オクテニル基などの炭素数2～18のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基などの炭素数6～18のアリール基；ベンジル基、フェネチル基などの炭素数7～18のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基などの炭素数1～18のハロゲン化アルキル基；等が挙げられ、なかでも、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18の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。

なお、 $R^{31}$ は水素原子またはアルケニル基であってもよく、その場合、1分子中、2～4個の $R^{31}$ が水素原子またはアルケニル基であるのが好ましく、2～3個の $R^{31}$ が水素原子またはアルケニル基であるのがより好ましい。

[0039] 式(5)中、 $R^{32}$ は独立に、上記末端反応基であり、具体的には、例えば、水素原子；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、オクテニル基などの炭素数2～18のアルケニル基；等が挙げられる。

[0040] 式(5)中、*k*は1以上の整数であり、1～1,000が好ましく、ポリシロキサン( $c1'$ )の重量平均分子量に対応する数値することができる。

ポリシロキサン( $c1'$ )の重量平均分子量は、伸び特性および透明性の観点から、100～100,000が好ましく、500～50,000がより好ましい。

[0041] (炭化水素系重合体ブロック( $c2$ ))

ブロックコポリマー(C)が含む炭化水素系重合体ブロック( $c2$ )は、炭化水素系重合体からなる構造を有し、耐湿性の向上に寄与する。

このような炭化水素系重合体ブロック( $c2$ )としては、例えば、イソブチレン系重合体ブロック、(メタ)アクリル系重合体ブロック、水添ポリブタジエンブロック等が挙げられる。

これらのうち、耐湿性がより優れ、本発明の組成物における耐湿リフロー試験後の密着性がより良好になるという理由から、イソブチレン系重合体ブロックおよび／または（メタ）アクリル系重合体ブロックが好ましく、イソブチレン系重合体ブロックがより好ましい。

[0042] このような炭化水素系重合体ブロック（c 2）は、上述したように、例えば、上記末端基を有する炭化水素系重合体（c 2'）に由来する。

炭化水素系重合体（c 2'）が有する上記末端基としては、例えば、ケイ素原子結合水素原子（Si-H）；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、オクテニル基などの炭素数2～18のアルケニル基；等が挙げられ、なかでも、ビニル基、アリル基が好ましい。

このような炭化水素系重合体（c 2'）としては、例えば、上記末端基を有する（メタ）アクリル系重合体、上記末端基を有するイソブチレン系重合体などが挙げられる。

炭化水素系重合体（c 2'）の重量平均分子量は、耐湿性がより優れるという理由から、1,000～100,000が好ましく、2,000～50,000がより好ましい。

[0043] 上記末端基を有する（メタ）アクリル系重合体としては、その主鎖が（メタ）アクリル系モノマーを主として重合されるものが好ましい。ここで「主として」とは、主鎖を構成するモノマー単位のうち、50モル%以上が上記モノマーであることを意味し、好ましくは70モル%以上である。

上記（メタ）アクリル系モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸モノマー、（メタ）アクリル酸エステルモノマー等が挙げられ、（メタ）アクリル酸エステルモノマーが好ましい。

上記（メタ）アクリル酸エステルモノマーの具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

本発明においては、上記（メタ）アクリル酸エステルモノマーを他のモノマーと共重合、さらにはブロック共重合させてもよく、その際は、上記（メ

タ) アクリル酸エステルモノマーが質量比で40質量%以上含まれていることが好ましい。

なお、上記末端基と(メタ)アクリル系重合体の主鎖との結合形式は、特に限定されず、例えば、炭素-炭素結合、エステル結合、エーテル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合などの結合形式が挙げられる。

[0044] 上記末端基を有するイソブチレン系重合体において、「イソブチレン系重合体」とは、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されているものに限定されず、イソブチレンと共重合性を有する単量体をイソブチレン系重合体中に有するものも含む。このような単量体成分としては、例えば炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。

もっとも、イソブチレンと共重合性を有する単量体は、50質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、20質量%以下がさらに好ましく、単量体単位のすべてがイソブチレン単位から形成されたものであるのが特に好ましい。

このような上記末端基を有するイソブチレン系重合体としては、例えば、下記式(6)で表されるジアリル末端ポリイソブチレンが好適に挙げられる。なお、下記式(6)中、PIBは、ポリイソブチレンを示す。



[0045] 本発明においては、例えば、上述した式(5)で表され $\text{R}^{32}$ が水素原子またはアルケニル基を示すポリシロキサン(c1')と、式(6)で表されるイソブチレン系重合体である炭化水素系重合体(c2')との重合を進行させて、ポリシロキサンプロック(c1)と、ポリイソブチレンからなる炭化水素系重合体ブロック(c2)とを含むブロックコポリマー(C)を得ることができる。

[0046] ブロックコポリマー(C)において、ポリシロキサンプロック(c1)と炭化水素系重合体ブロック(c2)との質量比(c1/c2)は、ポリシロキサンプロック(c1)と炭化水素系重合体ブロック(c2)とのバランス

が優れて、耐湿リフロー試験後の密着性がより良好になるという理由から、 $20/80 \sim 80/20$ が好ましく、 $35/65 \sim 65/35$ がより好ましい。

[0047] ブロックコポリマー（C）の含有量は、耐湿リフロー試験後の密着性がより優れるという理由から、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）および直鎖状オルガノポリシロキサン（B）の合計100質量部に対して、1～50質量部が好ましく、3～30質量部がより好ましく、10～25質量部がさらに好ましい。

[0048] <ヒドロシリル化反応用触媒（D）>

本発明の組成物に含有されるヒドロシリル化反応用触媒（D）は、ケイ素原子結合水素原子を有する直鎖状オルガノポリシロキサン（B）と併用されて、分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）のアルケニル基に対する付加反応（ヒドロシリル化反応）を促進する触媒として機能する。

このとき、ブロックコポリマー（C）がケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を有する場合には、ヒドロシリル化反応用触媒（D）によって、これらの基についても、反応が進行する。

[0049] ヒドロシリル化反応用触媒（D）としては、従来公知のものをを用いることができ、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等が挙げられ、白金系触媒であることが好ましい。白金系触媒の具体例としては、塩化白金酸、塩化白金酸－オレフィン錯体、塩化白金酸－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、塩化白金酸－アルコール配位化合物、白金のジケトン錯体等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ヒドロシリル化反応用触媒（D）の含有量は、触媒量であるが、本発明の組成物の硬化性が優れるという理由から、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）および直鎖状オルガノポリシロキサン（B）の合計100質量部に対して、 $0.00001 \sim 0.1$ 質量部が好ましく、 $0.0001 \sim 0.01$ 質量部がより好ましい。

[0050] <硬化遅延剤 (E)>

本発明の組成物は、さらに、硬化遅延剤 (E) を含有していてもよい。硬化遅延剤 (E) は、本発明の組成物の硬化速度や作業可使時間を調整するための成分である。

硬化遅延剤 (E) としては、具体的には、例えば、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール、1-エチニル-1-シクロヘキサノールなどの炭素-炭素三重結合を有するアルコール誘導体；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3, 5-ジメチル-3-ヘキセン-1-インなどのエンイン化合物；テトラメチルテトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラメチルテトラヘキセニルシクロテトラシロキサンなどのアルケニル基含有低分子量シロキサン；メチルトリシラン (3-メチル-1-ブチン-3-オキシ) シラン、ビニルトリシラン (3-メチル-1-ブチン-3-オキシ) シランなどのアルキン含有シラン；等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

硬化遅延剤 (E) の含有量は、本発明の組成物の使用方法等に応じて適宜選択されるが、例えば、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン (A) および直鎖状オルガノポリシロキサン (B) の合計100質量部に対して、0.00001~0.1質量部が好ましく、0.0001~0.01質量部がより好ましい。

[0051] <密着付与剤 (F)>

本発明の組成物は、さらに、密着付与剤 (F) を含有していてもよい。

密着付与剤 (F) としては、例えば、シランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤の具体例としては、アミノシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、メタクリルシラン、イソシアネートシラン、イミノシラン、これらの反応物、これらとポリイソシアネートとの反応により得られる化合物などが挙げられ、エポキシシランであるのが好ましい。

エポキシシランとしては、エポキシ基とアルコキシシリル基とを有する化

合物であれば特に限定されず、その具体例としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシエポキシシラン； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(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などのトリアルコキシエポキシシラン；等が挙げられる。

[0052] また、密着付与剤（F）は、例えば、上記エポキシシランの脱水縮合物であってもよく、具体的には、例えば、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、フェニルトリメトキシシランと、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンとを脱水縮合させたエポキシシラン脱水縮合物などが挙げられる。

[0053] 密着付与剤（F）の含有量は、特に限定されないが、上述した分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）および直鎖状オルガノポリシロキサン（B）の合計100質量部に対して、0.5～10質量部が好ましく、1～5質量部がより好ましい。

[0054] 本発明の組成物の製造方法は、特に限定されず、例えば、上述した必須成分および任意成分を混合することによって製造する方法が挙げられる。

また、本発明の組成物を硬化して硬化物を得る方法も特に限定されず、例えば、本発明の組成物を、80～200℃で10～720分間、加熱する方法が挙げられる。

[0055] 本発明の組成物は、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分野において、例えば、接着剤、プライマー、封止材等として使用できる。

[0056] とりわけ、本発明の組成物は、密着性に優れ、その硬化物が良好な透明性および高い屈折率を示すことから、光半導体封止用組成物として好適に使用することができる。

本発明の組成物を適用できる光半導体は特に限定されず、例えば、発光ダイオード（LED）、有機電界発光素子（有機EL）、レーザーダイオード、LEDアレイ等が挙げられる。

光半導体封止用組成物としての本発明の組成物の使用方法としては、例えば、光半導体に本発明の組成物を付与し、本発明の組成物が付与された光半導体を加熱して本発明の組成物を硬化させる方法が挙げられる。

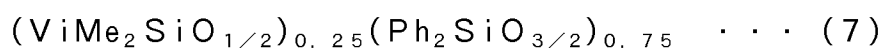
このとき、本発明の組成物を付与し硬化させる方法は特に限定されず、例えば、ディスペンサーを使用する方法、ポッティング法、スクリーン印刷、トランスファー成形、インジェクション成形等が挙げられる。

## 実施例

[0057] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0058] <Si-Vi系 分岐鎖状オルガノポリシロキサン1の製造>

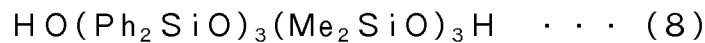
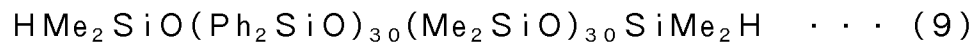
攪拌機、還流冷却管、投入口および温度計付きの四口フラスコに、1, 3-ジビニルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン21.4 g、水60 g、トリフルオロメタンスルホン酸0.14 gおよびトルエン200 gを投入して混合し、攪拌しつつフェニルトリメトキシシラン151.5 gを1時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間加熱還流した。冷却後、下層を分離し、トルエン溶液層を3回水洗した。水洗したトルエン溶液層に5%炭酸水素ナトリウム水溶液100 gを加え、攪拌しつつ75℃に昇温して1時間還流した。冷却後、下層を分離し、上層のトルエン溶液層を3回水洗した。残ったトルエン溶液層を減圧濃縮し、25℃で半固体状である下記平均単位式（7）で表される、1分子中の平均ビニル基含有量が3.6質量%のメチルフェニルビニルポリシロキサン樹脂である分岐鎖状オルガノポリシロキサン1を得た。



[0059] <Si-H系 直鎖状オルガノポリシロキサン1の製造>

攪拌機および還流冷却管付きのフラスコに、下記式（8）で表されるシラ

ノール基を有する直鎖状オルガノポリシロキサン 100 g、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 1.5 g およびトリフルオロメタンスルホン酸 0.1 g を投入、攪拌し 50℃ で 2 時間加熱した。その後トルエンを 150 g 加え、生成した水を系外へ排出した。トルエン層を 3 回水洗した後、減圧濃縮して、下記式 (9) で表される直鎖状オルガノポリシロキサン 1 を得た。



[0060] <ブロックコポリマー 1 の製造>

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・ジフェニルシロキサン共重合体（重量平均分子量：12,000）100 質量部と、ジアリル末端ポリイソブチレン（重量平均分子量：12,000）50 質量部とを、後述するヒドロシリル化反応用触媒 1 を 0.001 質量部用いて、70℃、4 時間という条件下で、ヒドロシリル化反応を進行させて、ポリシロキサンプロックとポリイソブチレンブロックとを含むブロックコポリマー 1 を得た。

得られたブロックコポリマー 1 における上記質量比（c1 / c2）は、50 / 50 であった。

[0061] [実施例 1～4、標準例 1、比較例 1]

<硬化性樹脂組成物の製造>

下記第 1 表に示す成分を同表に示す量（単位：質量部）で用い、これらを真空攪拌機で均一に混合して硬化性樹脂組成物（以下、単に「組成物」ともいう。）を製造した。

[0062] <透過率>

製造された組成物を、150℃ で 2 時間加熱して硬化させて、硬化物（厚さ = 2.0 mm）を得た。得られた硬化物について、JIS K 0115 : 2004 に準じ、紫外・可視（UV-Vis）吸収スペクトル測定装置（島津製作所社製）を用いて波長 400 nm における透過率（単位：%）を測定

した。測定結果を下記第1表に示す。透過率の値が80%以上であれば「透明性」に優れるものとして評価できる。

[0063] <CF>

製造された組成物を、接着面積12.5mm×25mmとして、被着体（アルミニウム合金板、A1050P、パルテック社製）の間に挟み込んだ後、150℃で2時間加熱することにより硬化させ、試験体を得た。得られた試験体を用いて、JIS K6850:1999に準拠して、引張試験を行い、接着面積に対する凝集破壊（CF）面積の割合（単位：%）を測定した。結果を下記第1表に示す。CFの値が100に近いほど、密着性に優れるものとして評価できる。

[0064] <剥離評価>

製造された組成物を、LEDパッケージ（エノモト社製）に塗布し、150℃で2時間加熱することにより硬化させて、各例ごとに複数個の試験体を作製した。次に、以下3種の試験に、各例ごとに8個の試験体を供し、硬化物の剥離が確認されなかった試験体の個数をカウントした。この個数が多いほど、密着性に優れるものとして評価できる。

（リフロー試験）

試験体を、280℃に熱したホットプレート上に40秒間放置した後、硬化物の剥離の有無を目視にて確認した。

（湿熱試験）

試験体を、温度85℃、湿度85%の環境下に1000時間放置した後、硬化物の剥離の有無を目視にて確認した。

（耐湿リフロー試験）

試験体を、温度30℃、湿度60%の環境下に192時間放置した後、上記リフロー試験を行い、硬化物の剥離の有無を目視にて確認した。

[0065]

[表1]

第1表

|          |                  | 実施例     |         |         |         | 標準例     | 比較例     |
|----------|------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|          |                  | 1       | 2       | 3       | 4       | 1       | 1       |
| Si-Vi系   | 分岐鎖状オルガノポリシロキサン1 | 160     | 160     | 160     | 160     | 160     | 160     |
| Si-H系    | 直鎖状オルガノポリシロキサン1  | 60      | 60      | 60      | 60      | 60      | 60      |
|          | ブロックコポリマー1       | 10      | 20      | 30      | 50      |         |         |
|          | ポリイソブチレン1        |         |         |         |         |         | 30      |
|          | ヒドロシリル化反应用触媒1    | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 |
|          | 硬化遅延剤1           | 0.001   | 0.001   | 0.001   | 0.001   | 0.001   | 0.001   |
|          | 密着付与剤1           | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     |
|          | 透過率 [%]          | 89.0    | 88.0    | 88.0    | 87.6    | 89.0    | 32.5    |
|          | CF [%]           | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     |
| 剥離<br>評価 | リフロー試験           | 8/8     | 8/8     | 8/8     | 8/8     | 8/8     | 6/8     |
|          | 湿熱試験             | 8/8     | 8/8     | 8/8     | 8/8     | 7/8     | 7/8     |
|          | 耐湿リフロー試験         | 6/8     | 7/8     | 8/8     | 8/8     | 2/8     | 1/8     |

[0066] 第1表中の各成分は、以下のものを使用した。

・分岐鎖状オルガノポリシロキサン1：上述したもの（ビニル基の含有量：5.6質量%、ケイ素原子結合全有機基中のフェニル基の含有率：50モル%、Mw：2,500、粘度：非常に粘稠な半固体状物で粘度測定ができなかった）

・直鎖状オルガノポリシロキサン1：上述したもの（ケイ素原子結合水素原子の含有量：0.02質量%、ケイ素原子結合全有機基中のフェニル基の含有率：49モル%、Mw：5,000、粘度：3,000 mPa・s）

・ブロックコポリマー1：上述したもの

・ポリイソブチレン1：イソブチレンの重合体（重量平均分子量：12,000）

・ヒドロシリル化反应用触媒1：塩化白金酸－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体（Gelest社製）

・硬化遅延剤1：3－メチルー1－ブチン－3－オール（東京化成工業社製）

・密着付与剤1：γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製KBM－403）と、フェニルトリメトキシシラン（信越化学工

業社製KBM-103)と、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとを脱水縮合させたエポキシシラン脱水縮合物

[0067] 第1表に示す結果から明らかなように、ブロックコポリマー1を用いた実施例1～4は、剥離評価が良好で密着性に優れており、とりわけ、耐湿リフロー試験の結果が良好であった。

これに対して、ブロックコポリマー1を含まない用いた標準例1は、耐湿リフロー試験の結果が劣っていた。

また、ブロックコポリマー化されていない単なるポリイソブチレン1を用いた比較例1は、相溶性が悪く濁ったため透明性が劣るうえ、耐湿リフロー試験の結果が不十分であることが分かった。

## 請求の範囲

- [請求項1] アルケニル基を有する分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）と、  
1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する直鎖状オルガノポリシロキサン（B）と、  
ポリシロキサンプロック（c 1）と炭化水素系重合体ブロック（c 2）とを含むブロックコポリマー（C）と、  
ヒドロシリル化反応用触媒（D）と、を含有する硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記炭化水素系重合体ブロック（c 2）が、（メタ）アクリル系重合体ブロックおよび／またはイソブチレン系重合体ブロックを含む、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ブロックコポリマー（C）において、前記ポリシロキサンプロック（c 1）と炭化水素系重合体ブロック（c 2）との質量比（c 1／c 2）が、20／80～80／20である、請求項1または2に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記分岐鎖状オルガノポリシロキサン（A）が、下記平均単位式（1）で表されるオルガノポリシロキサンである、請求項1～3のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- $$(R^1SiO_{3/2})_a(R^1_2SiO_{2/2})_b(R^1_3SiO_{1/2})_c(SiO_{4/2})_d(X^1O_{1/2})_e \cdots (1)$$
- （式（1）中、各R<sup>1</sup>は独立に、置換または非置換の一価炭化水素基である。ただし、1分子中、R<sup>1</sup>の少なくとも1個はアルケニル基であり、R<sup>1</sup>の少なくとも1個はアリール基である。
- 式（1）中、X<sup>1</sup>は水素原子またはアルキル基である。
- 式（1）中、aは正数であり、bは0または正数であり、cは0または正数であり、dは0または正数であり、eは0または正数であり、かつ、b／aは0～10の範囲内の数であり、c／aは0～5の範囲内の数であり、d／(a + b + c + d)は0～0.3の範囲内の数で

あり、 $e / (a + b + c + d)$ は0～0.4の範囲内の数である。)

[請求項5]      光半導体素子封止用組成物である、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053045

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/10(2006.01)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, C08L83/05, C08L83/10

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2006-083299 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.),<br>30 March 2006 (30.03.2006),<br>(Family: none)                                          | 1-5                   |
| A         | JP 9-183903 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.),<br>15 July 1997 (15.07.1997),<br>& US 5789485 A & EP 781811 A2<br>& DE 69608875 D | 1-5                   |
| A         | JP 2011-042732 A (Kaneka Corp.),<br>03 March 2011 (03.03.2011),<br>(Family: none)                                                       | 1-5                   |
| A         | JP 2010-242043 A (Kaneka Corp.),<br>28 October 2010 (28.10.2010),<br>(Family: none)                                                     | 1-5                   |

☒ 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  
04 March, 2014 (04.03.14)

Date of mailing of the international search report  
01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053045

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 2000-327920 A (Kaneka Corp.),<br>28 November 2000 (28.11.2000),<br>(Family: none)                                                             | 1-5                   |
| A         | JP 8-291254 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.),<br>05 November 1996 (05.11.1996),<br>(Family: none)                                                | 1-5                   |
| A         | JP 2-075644 A (Kaneka Corp.),<br>15 March 1990 (15.03.1990),<br>(Family: none)                                                                   | 1-5                   |
| A         | JP 1-217040 A (Nippon Unicar Co., Ltd.),<br>30 August 1989 (30.08.1989),<br>(Family: none)                                                       | 1-5                   |
| A         | JP 9-278895 A (Dow Corning Asia, Ltd.),<br>28 October 1997 (28.10.1997),<br>& US 5744541 A & EP 802216 A1                                        | 1-5                   |
| A         | JP 9-278896 A (Dow Corning Asia, Ltd.),<br>28 October 1997 (28.10.1997),<br>& US 5744541 A & EP 802216 A1                                        | 1-5                   |
| A         | JP 10-259251 A (Dow Corning Corp.),<br>29 September 1998 (29.09.1998),<br>& US 5741859 A & EP 856540 A1                                          | 1-5                   |
| A         | JP 2003-522265 A (Dow Corning S.A.),<br>22 July 2003 (22.07.2003),<br>& JP 4913972 B & US 2003/0040572 A1<br>& EP 1263840 A1 & WO 2001/058986 A1 | 1-5                   |

## 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, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/10(2006.01)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, C08L83/05, C08L83/10

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）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                   | 関連する<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2006-083299 A（株式会社日本触媒）2006.03.30,<br>(ファミリーなし)                                                  | 1 - 5          |
| A               | JP 9-183903 A<br>(東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 1997.07.15,<br>& US 5789485 A & EP 781811 A2 & DE 69608875 D | 1 - 5          |
| A               | JP 2011-042732 A（株式会社カネカ）2011.03.03,<br>(ファミリーなし)                                                   | 1 - 5          |

☒ 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 4 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 4 . 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）

安田 周史

4 J

3 4 4 5

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                      |                |
|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                    | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2010-242043 A (株式会社カネカ) 2010. 10. 28,<br>(ファミリーなし)                                                                                | 1 - 5          |
| A                     | JP 2000-327920 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 11. 28,<br>(ファミリーなし)                                                                             | 1 - 5          |
| A                     | JP 8-291254 A (信越化学工業株式会社) 1996. 11. 05,<br>(ファミリーなし)                                                                                | 1 - 5          |
| A                     | JP 2-075644 A (鐘淵化学工業株式会社) 1990. 03. 15,<br>(ファミリーなし)                                                                                | 1 - 5          |
| A                     | JP 1-217040 A (日本ユニカー株式会社) 1989. 08. 30,<br>(ファミリーなし)                                                                                | 1 - 5          |
| A                     | JP 9-278895 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 1997. 10. 28,<br>& US 5744541 A & EP 802216 A1                                                      | 1 - 5          |
| A                     | JP 9-278896 A (ダウ コーニング アジア株式会社) 1997. 10. 28,<br>& US 5744541 A & EP 802216 A1                                                      | 1 - 5          |
| A                     | JP 10-259251 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 1998. 09. 29,<br>& US 5741859 A & EP 856540 A1                                                    | 1 - 5          |
| A                     | JP 2003-522265 A<br>(ダウ・コーニング・ソシエテ・アノニム) 2003. 07. 22,<br>& JP 4913972 B & US 2003/0040572 A1 & EP 1263840 A1<br>& WO 2001/058986 A1 | 1 - 5          |