

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2016年3月10日(10.03.2016)

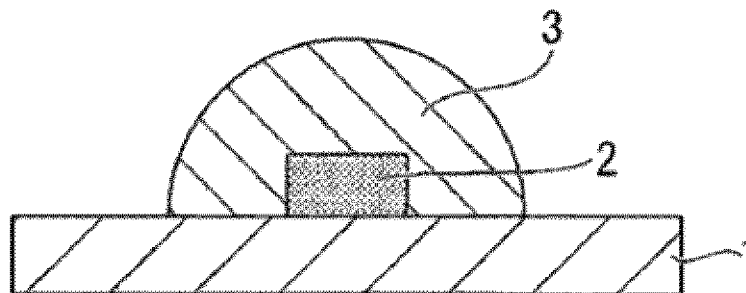


(10) 国際公開番号  
WO 2016/035285 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 83/07 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)  
C08L 83/05 (2006.01) H01L 33/52 (2010.01)  
H01L 23/29 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/004292
  - (22) 国際出願日: 2015年8月26日(26.08.2015)
  - (25) 国際出願の言語: 日本語
  - (26) 国際公開の言語: 日本語
  - (30) 優先権データ:  
特願 2014-177557 2014年9月1日(01.09.2014) JP
  - (71) 出願人: 東レ・ダウコーニング株式会社 (DOW CORNING TORAY CO., LTDL.) [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▼ 春菜(YAMAZAKI, Haruna); 〒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). 道源 涼太(DOGEN, Ryota); 〒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, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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))

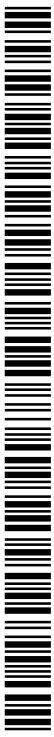
(54) Title: CURABLE SILICONE COMPOSITION, CURABLE HOT-MELT SILICONE, AND OPTICAL DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性シリコン組成物、硬化性ホットメルトシリコン、および光デバイス



(57) Abstract: A curable silicone composition which comprises (A) an organopolysiloxane represented by a specific average unit formula, (B) an optional organopolysiloxane represented by a specific average unit formula, (C) an organohydrogenpolysiloxane represented by a specific average unit formula, and (D) a hydrosilylation catalyst; and a curable hot-melt silicone obtained by hydrosilylating the composition to such a degree as to form no cured object, the curable hot-melt silicone being nonflowable at 25°C and having a melt viscosity at 100°C of 5,000 Pa·s or less. The curable silicone composition cures to give a cured object excellent in terms of heat resistance and light resistance. The curable hot-melt silicone is nonflowable at room temperature, has low surface tackiness, and readily melts upon heating.

(57) 要約: (A) 特定の平均単位式で表されるオルガノポリシロキサン、(B) 特定の平均単位式で表される任意のオルガノポリシロキサン、(C) 特定の平均組成式で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、および (D) ヒドロシリル化反応触媒から少なくともなる硬化性シリコン組成物、およびこの組成物を、硬化物を形成しない程度にヒドロシリル化反応してなる、25°Cで非流動性であり、100°Cでの溶融粘度が5,000 Pa·s以下である硬化性ホットメルトシリコン。この硬化性シリコン組成物は、硬化して、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を与える。また、この硬化性ホットメルトシリコンは、室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融する。



WO 2016/035285 A1

## 明 細 書

発明の名称：

硬化性シリコーン組成物、硬化性ホットメルトシリコーン、および光デバイス

### 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性シリコーン組成物、硬化性ホットメルトシリコーン、および光デバイスに関する。

### 背景技術

[0002] 硬化性シリコーン組成物は、硬化して、優れた耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、撥水性、透明性を有する硬化物を形成することから、幅広い産業分野で利用されている。特に、その硬化物は、他の有機材料と比較し変色しにくく、また、物理的物性の低下が小さいため、光学材料として適している。例えば、特許文献1には、アルケニル基含有シリコーンレジン、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる、発光ダイオード（LED）素子用液状シリコーンレジン組成物が提案されている。

[0003] 一方、近年、新たな発光ダイオード（LED）の製造プロセスのために、室温で固体状もしくは半固体状の材料が提案されている。例えば、特許文献2には、アルケニル基含有シリコーンレジン、ケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる、発光ダイオード（LED）用のシート状シリコーンレジン組成物が挙げられ、特許文献3には、アルケニル基含有オルガノポリシロキサンとケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサンのヒドロシリル化反応により生成される、溶媒可溶性のアルケニル基含有オルガノポリシロキサン、およびケイ素原子結合水素原子含有オルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物が挙げられ、特許文献4には、一分子中に少なくとも2個のアルケニルシリル基を有するオルガノ

ポリシロキサン、一分子中に少なくとも2個のヒドロシル基を有するオルガノポリシロキサン、ヒドロシル化反応用触媒、および反応抑制剤を含むシリコーンレジン用組成物を半硬化させてなるシリコーンレジンシートが挙げられる。

[0004] しかしながら、これらの材料は、25℃において表面粘着性があり、また、ホットメルト性が十分でなく、実際の応用には不十分であるという課題がある。さらに、LEDパッケージの高輝度化に伴い、これらの材料には、さらなる耐熱性／耐光性が求められているが、不十分であるという課題がある。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2004-186168号公報  
特許文献2：特開2009-235368号公報  
特許文献3：特開2009-242627号公報  
特許文献4：特開2011-219597号公報

## 発明の概要

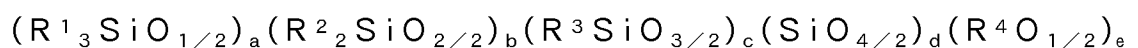
### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、硬化して、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を与える硬化性シリコーン組成物、および室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融する硬化性ホットメルトシリコーンを提供することにある。また、本発明の他の目的は、信頼性の高い光デバイスを提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、

(A) 平均単位式：

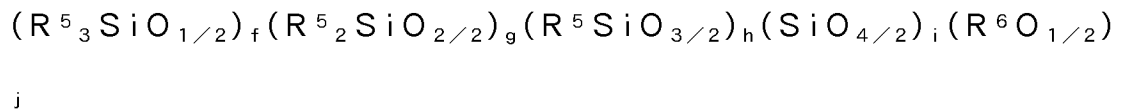


(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～

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、 $R^1$ の40モル%以下、 $R^2$ の30モル%以上、 $R^3$ の10モル%以下がアルケニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の合計の30～60モル%がフェニル基であり、 $R^4$ は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基であり、 $a$ は0～0.2の数であり、 $b$ は0.2～0.5の数であり、 $c$ は0.3～0.8の数であり、 $d$ は0～0.5の数であり、 $e$ は0～0.1の数であり、かつ、 $c+d$ が0.3～0.8の数であり、 $a+b+c+d$ は1である。)

で表されるオルガノポリシロキサン 100質量部、

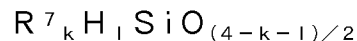
(B) 平均単位式：



(式中、 $R^5$ 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 $R^5$ の10～70モル%はフェニル基であり、全 $R^5$ の少なくとも1個はアルケニル基であり、 $R^6$ は水素原子または炭素原子数1～6アルキル基であり、 $f$ は0.01～0.3の数であり、 $g$ は0.4～0.99の数であり、 $h$ は0～0.2の数であり、 $i$ は0～0.2の数であり、 $j$ は0～0.1の数であり、かつ、 $h+i$ は0～0.2の数であり、 $f+g+h+i$ は1である。)

で表されるオルガノポリシロキサン 0～150質量部、

(C) 平均組成式：



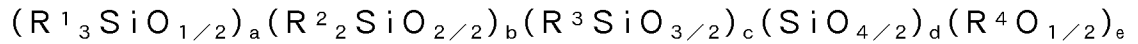
(式中、 $R^7$ はフェニル基または炭素原子数1～6のアルキル基であり、ただし、全 $R^7$ の10～70モル%はフェニル基であり、 $k$ は1.0～2.5の数であり、 $l$ は0.01～0.9の数であり、かつ、 $k+l$ は1.5～3.0の数である。)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン { (A) 成分と (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0.5～2.0モルとなる量}、および

(D) ヒドロシリル化反応触媒 本組成物のヒドロシリル化反応を促進するのに十分な量から少なくともなることを特徴とする。

[0008] また、本発明の硬化性ホットメルトシリコーンは、

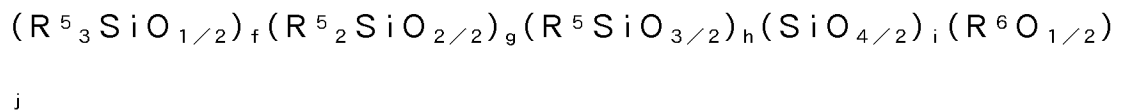
(A) 平均単位式：



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 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、 $R^1$ の40モル%以下、 $R^2$ の30モル%以上、 $R^3$ の10モル%以下がアルケニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の合計の30～60モル%がフェニル基であり、 $R^4$ は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基であり、 $a$ は0～0.2の数であり、 $b$ は0.2～0.5の数であり、 $c$ は0～0.8の数であり、 $d$ は0～0.5の数であり、 $e$ は0～0.1の数であり、かつ、 $c+d$ が0.3～0.8の数であり、 $a+b+c+d$ は1である。)

で表されるオルガノポリシロキサン 100質量部、

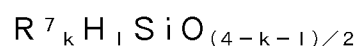
(B) 平均単位式：



(式中、 $R^5$ 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 $R^5$ の10～70モル%はフェニル基であり、全 $R^5$ の少なくとも1個はアルケニル基であり、 $R^6$ は水素原子または炭素原子数1～6アルキル基であり、 $f$ は0.01～0.3の数であり、 $g$ は0.4～0.99の数であり、 $h$ は0～0.2の数であり、 $i$ は0～0.2の数であり、 $j$ は0～0.1の数であり、かつ、 $h+i$ は0～0.2の数であり、 $f+g+h+i$ は1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) 平均組成式：



(式中、 $R^7$ はフェニル基または炭素原子数1～6のアルキル基であり、ただし、全 $R^7$ の10～70モル%はフェニル基であり、 $k$ は1.0～2.5の数であり、 $l$ は0.01～0.9の数であり、かつ、 $k+l$ は1.5～3.0の数である。)

で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサン{(A)成分と(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0.5～2.0モルとなる量}、および

(D)ヒドロシリル化反応触媒 本組成物のヒドロシリル化反応を促進するのに十分な量

から少なくともなる硬化性シリコーン組成物を、硬化物を形成しない程度にヒドロシリル化反応してなる、25℃で非流動性であり、100℃での熔融粘度が5,000 Pa·s以下であることを特徴とする。

[0009] さらに、本発明の光デバイスは、上記の硬化性シリコーン組成物または上記の硬化性ホットメルトシリコーンの硬化物で光半導体素子が封止、保護、または被覆をされてなることを特徴とする。

### 発明の効果

[0010] 本発明の硬化性シリコーン組成物は、硬化して、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を与えるという特徴がある。また、本発明の硬化性ホットメルトシリコーンは、室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に熔融するという特徴がある。さらに、本発明の光デバイスは、高寿命で信頼性に優れるという特徴がある。

### 図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の製造方法により製造される光デバイスの一例を示す概略断面図

[図2]図1に示す光デバイスの概略斜透視図

[図3]本発明の製造方法により製造される他の光デバイスの一例を示す概略断面図

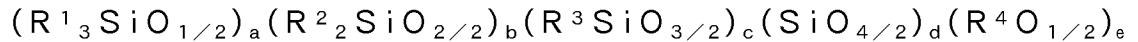
[図4]本発明の製造方法により製造される他の光デバイスの一例を示す概略斜透視図

[図5]本発明の製造方法により製造される他の光デバイスの一例を示す概略断面図

### 発明を実施するための形態

[0012] はじめに、本発明の硬化性シリコーン組成物を詳細に説明する。

[0013] (A) 成分は、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンである。

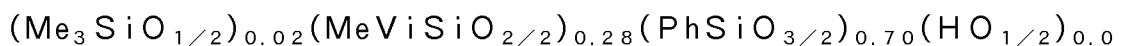
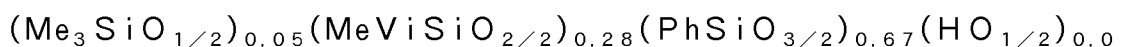
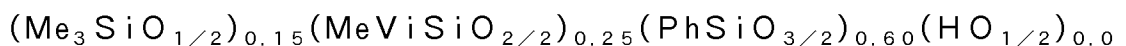
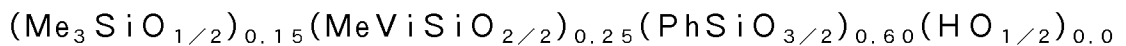
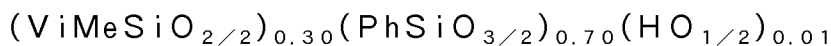
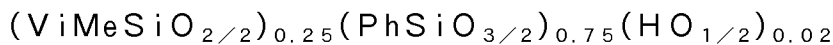
[0014] 式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基、もしくは炭素原子数2～6のアルケニル基である。このアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、このアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示され、好ましくは、ビニル基、アリル基である。

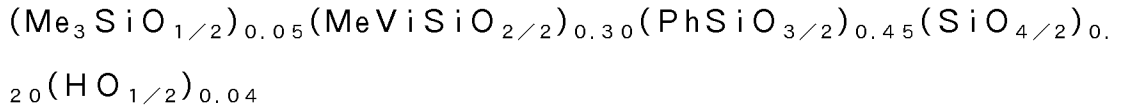
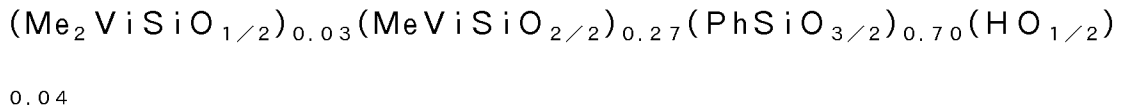
[0015] なお、 $R^1$ の40モル%以下、 $R^2$ の30モル%以上、 $R^3$ の10モル%以下がアルケニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の合計の30～60モル%がフェニル基である。さらに、機械的強度が十分に高く、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を得ることができることから、 $R^1$ の35モル%以下、 $R^2$ の35モル%以上、 $R^3$ の5モル%以下がアルケニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の合計の35～55モル%がフェニル基であることが好ましい。また、本組成物を用いて、室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融する硬化性ホットメルトシリコーンを調製しやすいことから、 $R^1$ の10モル%以下、 $R^2$ の45モル%以上、 $R^3$ の10モル%以下がアルケニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の合計の35～55モル%がフェニル基であることが好ましい。

[0016] 式中、 $R^4$ は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基である。このアルキル基としては、前記と同様のアルキル基が例示されるが、好ましくは、メチル基、エチル基である。

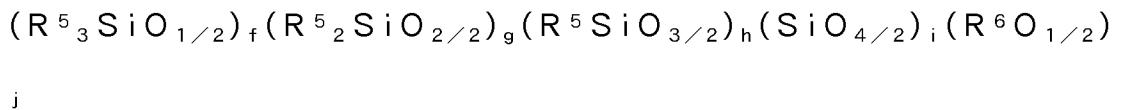
[0017] 式中、aは0～0.2の範囲内の数であり、bは0.2～0.5の範囲内の数であり、cは0.3～0.8の範囲内の数であり、dは0～0.5の範囲内の数であり、eは0～0.1の範囲内の数であり、かつ、c+dが0.3～0.8の範囲内の数であり、a+b+c+dは1である。さらに、機械的強度が十分に高く、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を得ることができることから、aは0～0.10の範囲内の数であり、bは0.2～0.4の範囲内の数であり、cは0.4～0.8の範囲内の数であり、dは0～0.3の範囲内の数であり、eは0～0.05の範囲内の数であり、かつ、c+dが0.4～0.8の範囲内の数であり、a+b+c+dは1であることが好ましい。また、本組成物を用いて、室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融する硬化性ホットメルトシリコンを調製しやすいことから、aは0～0.10の範囲内の数であり、bは0.2～0.4の範囲内の数であり、cは0.5～0.8の範囲内の数であり、dは0～0.2の範囲内の数であり、eは0～0.05の範囲内の数であり、かつ、c+dが0.5～0.8の範囲内の数であり、a+b+c+dは1であることが好ましい。

[0018] このような(A)成分としては、次のようなオルガノポリシロキサンが例示される。なお、式中、Me、Ph、Viはそれぞれメチル基、フェニル基、ビニル基を表す。





[0019] (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、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンである。

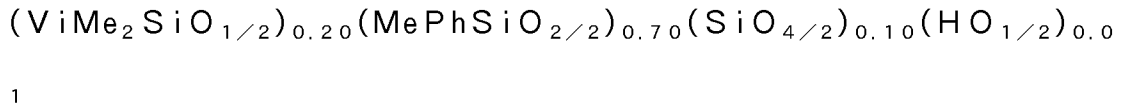
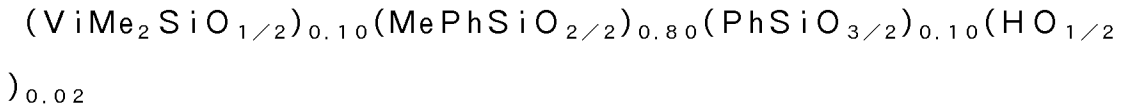
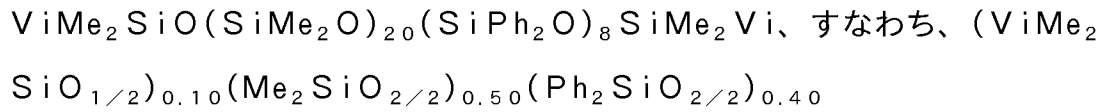
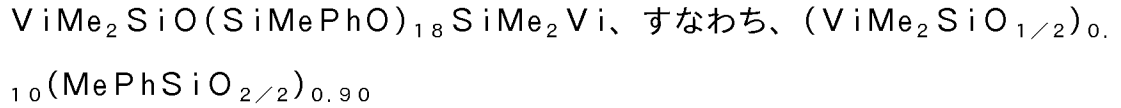
[0020] 式中、 $\text{R}^5$ は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基、もしくは炭素原子数2～6のアルケニル基である。このアルキル基としては、前記と同様のアルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、このアルケニル基としては、前記と同様のアルケニル基が例示され、好ましくは、ビニル基、アリル基である。なお、式中、全 $\text{R}^5$ の10～70モル%はフェニル基であるが、さらに、機械的強度が十分に高く、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を得ることができ、また、本組成物を用いて、室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融する硬化性ホットメルトシリコーンを調製しやすいことから、全 $\text{R}^5$ の20～60モル%がフェニル基であることが好ましい。

[0021] また、式中、 $\text{R}^6$ 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、前記 $\text{R}^4$ と同様のアルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、エチル基である。

[0022] また、式中、 $f$ は0.01～0.3の範囲の数であり、 $g$ は0.4～0.99範囲の数であり、 $h$ は0～0.2の範囲の数であり、 $i$ は0～0.2の範囲の数であり、 $j$ は0～0.1の範囲の数であり、かつ、 $h+i$ は0～0.2の範囲の数であり、 $f+g+h+i$ は1である。

[0023] このような(B)成分としては、次のようなオルガノポリシロキサンが例示される。なお、式中、Me、Ph、Viはそれぞれメチル基、フェニル基、ビ

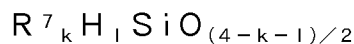
ニル基を表す。



[0024] 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0~150質量部の範囲内となる量であり、さらに、機械的強度が十分に高く、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を得ることができることから、0~120重量部の範囲内となる量、0~100重量部の範囲内となる量、または0~40重量部の範囲内となる量であることが好ましい。

[0025] また、本組成物を用いて硬化性ホットメルトシリコーンを調製する場合には、(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、さらに、室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融する硬化性ホットメルトシリコーンを調製できることから、0~30質量部の範囲内であることが好ましい。

[0026] (C)成分は、(A)成分および(B)成分を架橋するための、平均組成式：



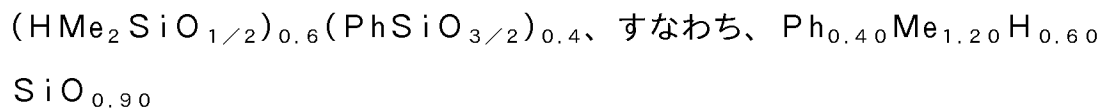
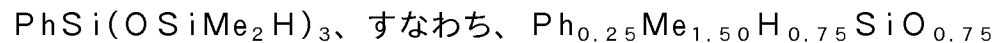
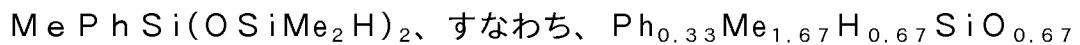
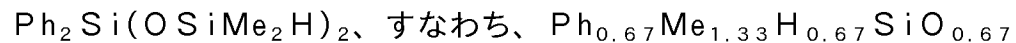
で表されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンである。

[0027] 式中、 $\text{R}^7$ 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。このアルキル基としては、前記と同様のアルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。なお、(B)成分中、全 $\text{R}^7$ の10~70モル%はフェニル基である。

[0028] また、式中、 $k$ は1.0~2.5の範囲内の数であり、 $l$ は0.01~0.9

の範囲内の数であり、かつ、 $k + l$ は1.5～3.0の範囲内の数であり、さらに、機械的強度が十分に高く、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を得ることができることから、 $k$ が1.2～2.3の範囲内の数であり、 $l$ が0.1～0.8の範囲内の数であり、かつ、 $k + l$ が2.0～2.7の範囲内の数であることが好ましい。また、本組成物を用いて、室温において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融する硬化性ホットメルトシリコーンを調製しやすいことから、 $k$ が1.5～2.2の範囲内の数であり、 $l$ が0.1～0.8の範囲内の数であり、かつ、 $k + l$ が2.0～2.7の範囲内の数であることが好ましい。

[0029] このような(C)成分としては、次のようなオルガノポリシロキサンが例示される。なお、式中、Me、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表す。



[0030] (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0.5～2.0モルの範囲内となる量であり、さらに、機械的強度が十分に高く、かつ、耐熱性および耐光性に優れた硬化物を得ることができることから、0.5～1.8モルの範囲内となる量であることが好ましい。また、本組成物を用いて、硬化性ホットメルトシリコーンを調製する場合には、(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0.7～1.5モルの範囲内となる量であることが好ましい。

[0031] (D)成分は、本組成物のヒドロシリル化反応を促進するためのヒドロシリル化反应用触媒である。このような(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であることが好ましい。

[0032] (D) 成分の添加量は、ヒドロシリル化反応を促進する量であり、具体的には、(A) ~ (C) 成分の合計量に対して、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) 成分の添加量が上記範囲の下限以上であると、本組成物のヒドロシリル化反応を十分に促進できるからであり、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等の問題を生じにくくなるからである。

[0033] 本組成物には、本組成物の硬化反応を調整するための任意の成分として、(E) 反応抑制剤を含有してもよい。このような(E)成分としては、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；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が例示される。(E)成分の含有量は限定されないが、上記(A)成分~(D)成

分の合計100質量部に対して0.0001～5質量部の範囲内であることが好ましい。

[0034] さらに、本組成物には、光半導体素子からの発光波長を変換するために、蛍光体を含有してもよい。この蛍光体としては、例えば、発光ダイオード（LED）に広く利用されている、酸化物系蛍光体、酸窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、および青色発光蛍光体が挙げられる。酸化物系蛍光体としては、セリウムイオンを包含するイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG系緑色～黄色発光蛍光体、セリウムイオンを包含するテルビウム、アルミニウム、ガーネット系のTAG系黄色発光蛍光体、および、セリウムやユーロピウムイオンを包含するシリケート系緑色～黄色発光蛍光体が例示される。酸窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するケイ素、アルミニウム、酸素、窒素系のサイアロン系赤色～緑色発光蛍光体が例示される。窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、窒素系のカズン系赤色発光蛍光体が例示される。硫化物系蛍光体としては、銅イオンやアルミニウムイオンを包含するZnS系緑色発色蛍光体が例示される。酸硫化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S系赤色発光蛍光体が例示される。これらの蛍光体を2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0035] また、本組成物には、その接着性を向上させるための接着付与剤を含有してもよい。この接着付与剤としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基が好ましい。また、この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等のハロゲン置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；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)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基; 3,4-エポキシブチル基、7,8-エポキシオクチル基等のエポキシアルキル基; 3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基; 水素原子が例示される。この有機ケイ素化合物は本組成物中のアルケニル基またはケイ素原子結合水素原子と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合水素原子またはアルケニル基を有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマー、アルキルシリケートが例示される。このオルガノシロキサンオリゴマーあるいはアルキルシリケートの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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等のシラン化合物; 一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、メチルポリシリケート、エチルポリシリケート、エポキシ基含有エチルポリシリケートが例示される。この接着付与剤は低粘度液状であることが好ましく、その粘度は限定されないが、25℃において1~500 mPa·sの範囲内であることが好ましい。また、本組成物において、この接着付与剤の含有量は限定されないが、本組成物の合計100質量部に対して0.01~10質量部の範囲内であることが好ましい。

[0036] また、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、ケイ素原子結合水素原子を有さないシリコン成分；シリカ、酸化チタン、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛等の無機質充填剤；ポリメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粉末；耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤を含有してもよい。

[0037] 次に、本発明の硬化性ホットメルトシリコンを詳細に説明する。

[0038] 本発明の硬化性ホットメルトシリコンは、

上記（A）成分 100質量部、

上記（B）成分 0～40質量部、

上記（C）成分 {（A）成分と（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0.5～2.0モルとなる量}、および

上記（D）成分（本組成物のヒドロシリル化反応を促進するのに十分な量）から少なくともなる硬化性シリコン組成物を、硬化物を形成しない程度にヒドロシリル化反応してなる、25℃で非流動性であり、100℃での熔融粘度が5,000Pa・s以下であることを特徴とする。

[0039] 本発明の硬化性ホットメルトシリコンを調製するための硬化性シリコン組成物において、（A）成分～（D）成分およびその他任意の成分については上記のとおりである。

[0040] 本ホットメルトシリコンにおいて、上記硬化性シリコン組成物を、硬化物を形成しない程度にヒドロシリル化反応するとは、上記硬化性シリコン組成物の硬化反応を途中で止めることを意味し、具体的には、上記硬化性シリコン組成物中のアルケニル基またはケイ素結合水素原子のいずれか少ない方が50%～90%を消費されるまで、すなわち反応の転化率が50%～90%となるまでヒドロシリル化反応を進行させることが好ましい。この転化率は、例えば、示差走査型熱量計（DSC）を用いて、反応熱の差から求めることができる。

[0041] 本ホットメルトシリコンは25℃において非流動性で、100℃の熔融

粘度が5,000 Pa・s以下、好ましくは、10~3,500 Pa・sの範囲内である。ここで、非流動性とは、無負荷の状態流動しないことを意味し、例えば、JIS K 6863-1994「ホットメルト接着剤の軟化点試験方法」で規定されるホットメルト接着剤の環球法による軟化点試験方法で測定される軟化点未満での状態を示し、つまり、25℃において非流動性であるためには、軟化点が25℃よりも高い必要がある。25℃において非流動性であると、該温度での形状保持性が良好で、表面粘着性の低い硬化性ホットメルトシリコンが得られるからである。また、100℃の溶融粘度が上記の範囲内であると、ホットメルト後、25℃に冷却した後の密着性が良好な硬化性ホットメルトシリコンが得られる。また、本ホットメルトシリコンの軟化点は25℃よりも高いが、50℃よりも低いことが好ましい。すなわち、本ホットメルトシリコンは、50℃で2,000 Pa・s以上の溶融粘度を有することが好ましく、さらに、50℃の溶融粘度が100℃の溶融粘度の2倍以上であることが好ましく、さらには、25倍以上であることが好ましい。これは、50℃の溶融粘度が上記の下限以上であり、50℃の溶融粘度が100℃の溶融粘度に対して、上記の下限以上であると、25℃において非流動性で、表面粘着性が低く、良好なホットメルト性を示すからである。

[0042] 本ホットメルトシリコンはさまざまな形状に加工することができ、たとえば、厚さが5 μm~5 mmのシート状、粉体状、もしくはタブレット状とすることができる。得られたさまざまな形状のホットメルトシリコンを、ラミネーション、圧縮成形、トランスファー成形など、さまざまな方法で所望の形状の硬化物へと変換することができる。

[0043] 次に、本発明の光デバイスを説明する。

[0044] 本発明の光デバイスは、光半導体素子が上記の硬化性シリコン組成物または上記の硬化性ホットメルトシリコンの硬化物により封止、保護、または被覆されていることを特徴とする。この光半導体素子としては、発光ダイオード素子が例示される。また、このような光デバイスとしては、発光ダイ

オード（LED）が例示される。

- [0045] 本発明は凸状硬化物を備える光デバイスにも関する。図1乃至図4は、平坦な表面を有する基板1上にLED2を搭載しており、更に、凸状硬化物3を備える光デバイスを示す。なお、LED2と基板1上の図示を省略する電極とは図示を省略するワイヤ等で接続されている。
- [0046] 図1及び図2に示す本発明の光デバイスは上記の硬化性シリコン組成物を、LED2を被覆するように基板1上に滴下し、硬化させて、凸状硬化物3を形成することによって製造することができる。図1及び図2に示す本発明の光デバイスでは凸状硬化物3が半球状であるために、光の射出方向を制御したり、正面輝度が高くなり過ぎることを抑制することができ、優れた光学特性を発揮することができる。
- [0047] 図3は、図1とは異なり、やや扁平なドーム状の凸状硬化物3を備える光デバイスを示す。なお、図1及び図2の場合と同様に、LED2と基板1上の図示を省略する電極とは図示を省略するワイヤ等で接続されている。図3に示す本発明の光デバイスでは凸状硬化物3がやや扁平であるために、光デバイスの厚みを抑制することができる。
- [0048] 図4は、図1とは異なり、半円筒形状の凸状硬化物3を備える光デバイスを示す。なお、図1及び図2の場合と同様に、LED2と基板1上の図示を省略する電極とは図示を省略するワイヤ等で接続されている。図4に示す本発明の光デバイスでは凸状硬化物3が半円筒状であるために、凸状硬化物3を基板1上に比較的密に配置することができる。
- [0049] 図1乃至図4に示す態様では、基板1表面に滴下された硬化性シリコン組成物の広がりを防止するダム材（突部）を基板1の表面に形成する必要がない。したがって、平坦な表面を備える基板1であっても、半球状、半円筒形状、ドーム形状等の凸状硬化物3を容易に製造することができる。また、硬化性シリコン組成物の広がりを防止するためのダム材が不要となるため、本発明の製造方法で得られる光デバイスは、ダイシングによりダム材を切断する必要がない。

[0050] 一方、図5は、図1乃至図4とは異なり、LED2の周囲に反射材4を有する光デバイスを示す。図5に示す本発明の光デバイスは、基板1上にLED2と反射材4を有し、更に、凸状硬化物3を備える。なお、LED2と基板1上の図示を省略する電極とは図示を省略するワイヤ等で接続されている。図5に示す本発明の光デバイスは上記の硬化性シリコン組成物を、LED2を被覆するように反射材4の枠内に滴下し、硬化させて、凸状硬化物3を形成することによって製造することができる。従来、枠内を封止材で充填させた後に、レンズを接着させて図5に類似の光デバイスを製造することができるが、本発明の製造方法では、封止材の充填工程とレンズ形成工程を同時に実施することができるので、光デバイスの製造工程を簡略化できる。さらに、レンズと封止材を接着させる必要が無くなるため、レンズと封止材との間での光反射を解消することもできる。

### 実施例

[0051] 本発明の硬化性シリコン組成物、硬化性ホットメルトシリコン、および光デバイスを実施例と比較例により詳細に説明する。硬化性シリコン組成物の硬化物の硬さ、着色度、および硬化性ホットメルトシリコンの25℃における表面粘着性、50℃および100℃の熔融粘度、反応の転化率を次のようにして測定した。また、式中、Me、Ph、Viはそれぞれメチル基、フェニル基、ビニル基を表す。

[0052] [硬化物の硬さ]

硬化性シリコン組成物を180℃で1時間プレス成形することによりシート状の硬化物を作製した。このシート状硬化物の硬さをJIS K 6253に規定されるタイプDデュロメータにより測定した。

[0053] [硬化物の着色度]

硬化性シリコン組成物を180℃で1時間保持して硬化させ、厚み2mmの試験体を作製した。この試験体の初期および180℃で240時間加熱した後の着色度を測定した。着色度は、分光測色計を用いて測定し、JIS Z 8729-1980「L\*a\*b\*表色系及びL\*u\*v\*表色系による物体色

の表示方法」におけるL\*a\*b\*表色系で用いられるb\*の値を黄色方向への着色度の指標として用いた。

[0054] [硬化性ホットメルトシリコーンの表面粘着性]

硬化性ホットメルトシリコーンの25℃における表面粘着性を指触により観察した。

[0055] [硬化性ホットメルトシリコーンの溶融粘度]

硬化性ホットメルトシリコーンの50℃および100℃の溶融粘度を、ティー・エイ・インスツルメント社製のAR550レオメーターにより、直径20mm、コーン角2°のコーンプレートを用いて、せん断速度1/sで測定した。

[0056] [反応の転化率]

硬化性ホットメルトシリコーンおよびその原料である硬化性シリコーン組成物について、セイコーインスツルメント社製示差走査熱量計(DSC)XDSC7000を用いてヒドロシシル化反応の発熱量を測定し、下記の数式から硬化性ホットメルトシリコーンの反応転化率を求めた。

[数1]

$$\text{反応の転化率} = \frac{(X - Y)}{X} \times 100$$

X：硬化性シリコーン組成物を硬化させた際に測定された熱量。

Y：硬化性ホットメルトシリコーンを硬化させた際に測定された熱量。

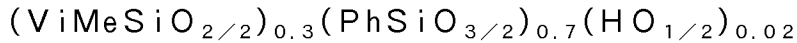
[0057] [光デバイスの信頼性試験]

光半導体素子を実装したセラミック基板上に、本発明の硬化性シリコーン組成物もしくは硬化性ホットメルトシリコーンを用いて、150℃で5分間圧縮成形し、ドーム状の硬化物を形成させた後、オープン中で150℃、2時間後硬化させ、図1で示される光デバイスを作製した。

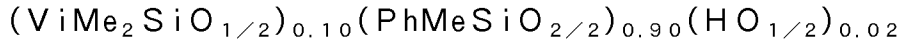
[0058] この光デバイスを85%相対湿度下、85℃で700mAで通電発光させた。100時間後、取り出し、30mA発光させた時の光放射束(mW)を測定し、初期の光放射束の保持率を算出した。

## [0059] [実施例 1]

平均単位式：



で表される、ビニル基を 7.0 質量%含有するオルガノポリシロキサン 62.1 質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を 2.0 質量%含有するオルガノポリシロキサン 10.0 質量部、式：

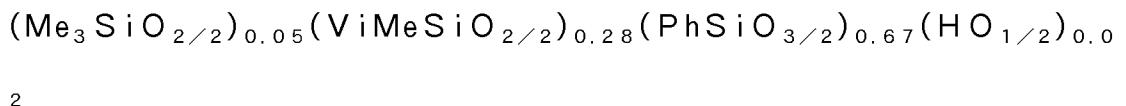


で表される、ケイ素原子結合水素原子を 0.60 質量%含有するオルガノポリシロキサン 27.9 質量部（上記 2 種のオルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.0 モルとなる量）、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で 1 ppm となる量）、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で 100 ppm となる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

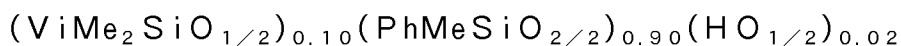
[0060] この硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコーン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表 1 に示した。

## [0061] [実施例 2]

平均単位式：



で表される、ビニル基を 6.6 質量%含有するオルガノポリシロキサン 67.1 質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を 2.0 質量%含有するオルガノポリシロキサン 10

. 0 質量部、式：

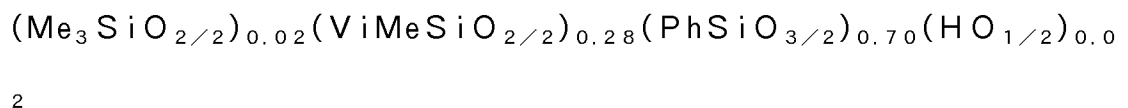


で表される、ケイ素原子結合水素原子を 0.75 質量%含有するオルガノポリシロキサン 22.9 質量部（上記 2 種のオルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.00 モルとなる量）、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で 1 ppm となる量）、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で 100 ppm となる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

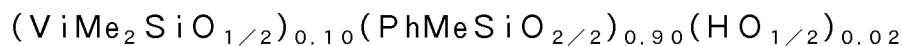
[0062] この硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコーン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表 1 に示した。

[0063] [実施例 3]

平均単位式：



で表される、ビニル基を 6.5 質量%含有するオルガノポリシロキサン 50.2 質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を 2.0 質量%含有するオルガノポリシロキサン 10.0 質量部、平均式：



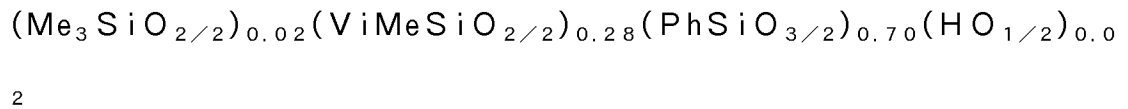
で表される、ケイ素原子結合水素原子を 0.32 質量%含有するオルガノポリシロキサン 9.9 質量部（上記 2 種のオルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.00 モルとなる量）、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成

物に対して白金金属が質量単位で5.5 ppmとなる量)、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール(本組成物に対して質量単位で100 ppmとなる量)を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。

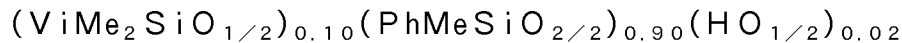
[0064] この硬化性シリコン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表1に示した。

[0065] [実施例4]

平均単位式：



で表される、ビニル基を6.5質量%含有するオルガノポリシロキサン 56.2質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を2.0質量%含有するオルガノポリシロキサン 10.0質量部、平均式：

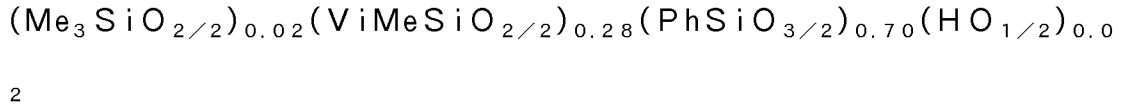


で表される、ケイ素原子結合水素原子を0.32質量%含有するオルガノポリシロキサン 3.8質量部(上記2種のオルガノポリシロキサン中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.00モルとなる量)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液(本組成物に対して白金金属が質量単位で5.5 ppmとなる量)、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール(本組成物に対して質量単位で100 ppmとなる量)を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。

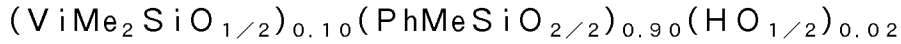
[0066] この硬化性シリコン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表1に示した。

[0067] [実施例5]

平均単位式：



で表される、ビニル基を6.5質量%含有するオルガノポリシロキサン 67.3質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を2.0質量%含有するオルガノポリシロキサン 10.0質量部、式：

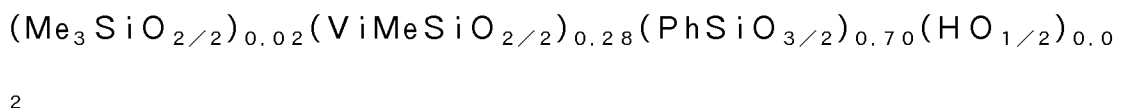


で表される、ケイ素原子結合水素原子を0.60質量%含有するオルガノポリシロキサン 22.7質量部（上記2種のオルガノポリシロキサン中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.00モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で5.5ppmとなる量）、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で100ppmとなる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

[0068] この硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコーン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表1に示した。

[0069] [実施例6]

平均単位式：



で表される、ビニル基を6.5質量%含有するオルガノポリシロキサン 70.6質量部、式：



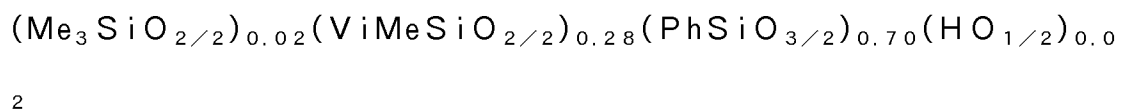
で表される、ケイ素原子結合水素原子を0.60質量%含有するオルガノポリ

シロキサン 29.4 質量部（上記オルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.1 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 5.5 ppm となる量）、1-エチルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で 100 ppm となる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

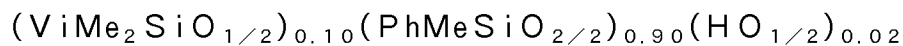
[0070] この硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコーン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表 1 に示した。

[0071] [実施例 7]

平均単位式：



で表される、ビニル基を 6.5 質量%含有するオルガノポリシロキサン 49.4 質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を 2.0 質量%含有するオルガノポリシロキサン 30.0 質量部、式：



で表される、ケイ素原子結合水素原子を 0.60 質量%含有するオルガノポリシロキサン 23.2 質量部（上記 2 種のオルガノポリシロキサン中のビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.8 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 4.0 ppm となる量）、1-エチルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で 100 ppm となる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

[0072] この硬化性シリコン組成物の硬化物の硬さ、着色度を測定した。また、この硬化性シリコン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表1に示した。

[0073] [表1]

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
タイプDデュロメータ硬さ	66	60	54	52	73	30	64
硬化物の着色度 b*							
初期	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
180℃、240時間加熱後	1.3	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4
光放射束の保持率 (%)	98	100	99	97	98	98	100

[0074] [実施例8]

実施例1で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で20分間加熱したところ、25℃において非流動性であり、表面粘着性が低い硬化性ホットメルトシリコンが得られた。この硬化性ホットメルトシリコンの50℃および100℃における溶融粘度は、それぞれ、8,060 Pa・sおよび180 Pa・sであり、反応転化率は65%であった。また、この硬化性ホットメルトシリコンを180℃で加熱したところ、一旦溶融した後、硬化し、5分以内にホットメルト性を持たない硬化物を与えた。

[0075] この硬化性ホットメルトシリコンの硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性ホットメルトシリコンを用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表2に示した。

[0076] [実施例9]

実施例2で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で30分間加熱したところ、25℃において非流動性であり、表面粘着性が低い硬化性ホットメルトシリコンが得られた。この硬化性シリコンホットメルトの50℃および100℃における溶融粘度は、それぞれ、10,100 Pa・sおよび100 Pa・sであり、反応転化率は66%であった。また、この硬化性ホットメルトシリコンを180℃で加熱したところ、一旦溶融した後、硬化し、5分以内にホットメルト性を持たない硬化物を与えた。

[0077] この硬化性ホットメルトシリコンの硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性ホットメルトシリコンを用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表2に示した。

[0078] [実施例10]

実施例3で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で20分間加熱したところ、25℃において非流動性であり、表面粘着性が低い硬化性ホットメルトシリコンが得られた。この硬化性ホットメルトシリコンの50℃および100℃における溶融粘度は、それぞれ、12,000 Pa・sおよび3,050 Pa・sであり、反応転化率は73%であった。また、この硬化性ホットメルトシリコンを180℃で加熱したところ、一旦溶融した後、硬化し、5分以内にホットメルト性を持たない硬化物を与えた。

[0079] この硬化性ホットメルトシリコンの硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性ホットメルトシリコンを用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表2に示した。

[0080] [実施例11]

実施例4で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃において非流動性であり、表面粘着性が低い硬化性ホットメルトシリコンが得られた。この硬化性ホットメルトシリコンの50℃および100℃における溶融粘度は、それぞれ、2,580 Pa・sおよび27 Pa・sであり、反応転化率は70%であった。また、この硬化性ホットメルトシリコンを180℃で加熱したところ、一旦溶融した後、硬化し、5分以内にホットメルト性を持たない硬化物を与えた。

[0081] この硬化性ホットメルトシリコンの硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性ホットメルトシリコンを用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表2に示した。

[0082] [実施例12]

実施例5で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃において非流動性であり、表面粘着性が低い硬化性ホット

メルトシリコンが得られた。この硬化性ホットメルトシリコンの50℃および100℃における溶融粘度は、それぞれ、10,400 Pa・sおよび152 Pa・sであり、反応転化率は74%であった。また、この硬化性ホットメルトシリコンを180℃で加熱したところ、一旦溶融した後、硬化し、5分以内にホットメルト性を持たない硬化物を与えた。

[0083] この硬化性ホットメルトシリコンの硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性ホットメルトシリコンを用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表2に示した。

[0084] [実施例13]

実施例6で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃において非流動性であり、表面粘着性が低いホットメルト性シリコンが得られた。この硬化性ホットメルトシリコンの50℃および100℃における溶融粘度は、それぞれ、12,200 Pa・sおよび158 Pa・sであり、反応転化率は60%であった。この硬化性ホットメルトシリコンを180℃で加熱したところ、一旦溶融した後、硬化し、5分以内にホットメルト性を持たない硬化物を与えた。

[0085] この硬化性ホットメルトシリコンの硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性ホットメルトシリコンを用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表2に示した。

[0086] [実施例14]

実施例7で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で10分間加熱したところ、25℃において非流動性であり、表面粘着性が低い硬化性ホットメルトシリコンが得られた。この硬化性ホットメルトシリコンの50℃および100℃の溶融粘度は、それぞれ、12,700 Pa・sおよび3,400 Pa・sであり、反応転化率は58%であった。また、この硬化性ホットメルトシリコンを180℃で加熱したところ、一旦溶融した後、硬化し、5分以内にホットメルト性を持たない硬化物を与えた。

[0087] この硬化性ホットメルトシリコンの硬化物の硬さおよび着色度を測定し

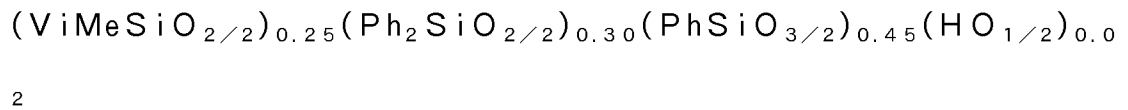
た。また、この硬化性ホットメルトシリコーンを用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表2に示した。

[0088] [表2]

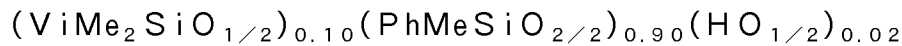
	実 施 例						
	8	9	10	11	12	13	14
タイプDデュロメータ硬さ	65	60	54	53	73	31	64
硬化物の着色度 b*							
初期	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
180℃、240時間加熱後	1.3	1.4	1.3	1.4	1.4	1.4	1.4
光放射束の保持率 (%)	99	99	99	97	99	98	100

[0089] [比較例1]

平均単位式：



で表される、ビニル基を4.9質量%含有するオルガノポリシロキサン 71.7質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を2.0質量%含有するオルガノポリシロキサン 10.0質量部、式：



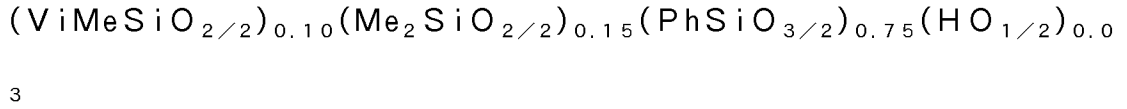
で表される、ケイ素原子結合水素原子を0.75質量%含有するオルガノポリシロキサン 18.3質量部（上記2種のオルガノポリシロキサン中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.00モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で1ppmとなる量）、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で100ppmとなる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

[0090] この硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコーン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験

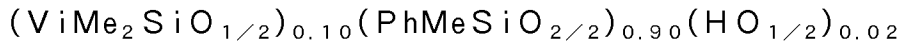
を行った。これらの結果を表3に示した。

[0091] [比較例2]

平均単位式：



で表される、ビニル基を4.9質量%含有するオルガノポリシロキサン 67.8質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を2.0質量%含有するオルガノポリシロキサン 20.0質量部、式：

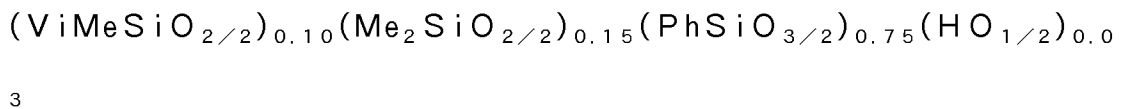


で表される、ケイ素原子結合水素原子を0.60質量%含有するオルガノポリシロキサン 18.3質量部（上記2種のオルガノポリシロキサン中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.00モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で1ppmとなる量）、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で100ppmとなる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

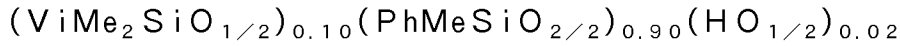
[0092] この硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコーン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表3に示した。

[0093] [比較例3]

平均単位式：



で表される、ビニル基を4.9質量%含有するオルガノポリシロキサン 64.0質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を2.0質量%含有するオルガノポリシロキサン 10.0質量部、式：

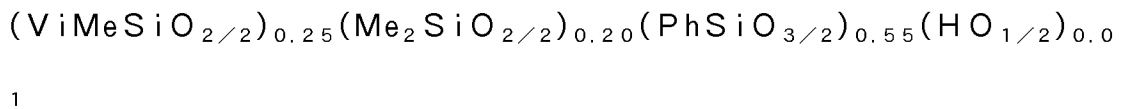


で表される、ケイ素原子結合水素原子を0.60質量%含有するオルガノポリシロキサン 26.0質量部（上記2種のオルガノポリシロキサン中のビニル基1.26モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.00モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で1ppmとなる量）、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール（本組成物に対して質量単位で100ppmとなる量）を混合して、硬化性シリコーン組成物を調製した。

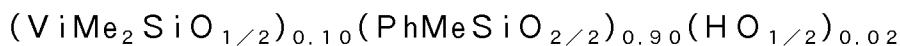
[0094] この硬化性シリコーン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコーン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表3に示した。

[0095] [比較例4]

平均単位式：



で表される、ビニル基を4.9質量%含有するオルガノポリシロキサン 76.0質量部、平均単位式：



で表される、ビニル基を2.0質量%含有するオルガノポリシロキサン 24.0質量部、式：



で表される、ケイ素原子結合水素原子を0.60質量%含有するオルガノポリシロキサン 27.0質量部（上記2種のオルガノポリシロキサン中のビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.00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1ppmとなる量)、1-エチニルシクロヘキサン-1-オール(本組成物に対して質量単位で100ppmとなる量)を混合して、硬化性シリコン組成物を調製した。

[0096] この硬化性シリコン組成物の硬化物の硬さおよび着色度を測定した。また、この硬化性シリコン組成物を用いて作製した光デバイスの信頼性試験を行った。これらの結果を表3に示した。

[0097] [比較例5]

比較例2で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で5分間、10分間、および15分間加熱したところ、いずれの場合も硬化物が得られ、ホットメルト性を有していないことがわかった。

[0098] [比較例6]

比較例4で調製した硬化性シリコン組成物を120℃で5分間、10分間、および15分間加熱したところ、いずれの場合も硬化物が得られ、ホットメルト性を有していないことがわかった。

[0099] [表3]

	比較例			
	1	2	3	4
タイプDデュロメータ硬さ	68	45	69	55
硬化物の着色度 b*				
初期	0.1	0.1	0.1	0.1
180℃、240時間加熱後	3.1	2.2	2.4	2.4
光放射束の保持率 (%)	12	30	20	32

### 産業上の利用可能性

[0100] 本発明の硬化性シリコン組成物は、耐光性および耐熱性に優れた硬化物を与えるので、光デバイスをはじめ、耐久性が求められる用途に好適である。また、本発明のホットメルト性シリコンは、25℃において非流動性で、表面粘着性が低く、加熱により容易に溶融した後、硬化し、前記硬化性シ

リコーン組成物から得られる硬化物と同等の耐光性および耐熱性に優れた硬化物を与えるので、耐熱性、耐光性が求められる半導体装置の封止材やホットメルト接着剤などに好適である。また、本発明の硬化性シリコーンホットメルトは、ホットメルト性に加えて、硬化性を有するので、耐久性が求められる上記の用途に好適である。また、本発明の光デバイスは、光半導体素子が耐光性および耐熱性に優れたシリコーン硬化物によって、封止、保護、あるいは被覆されているので、高い耐久性が求められる光デバイスに好適である。

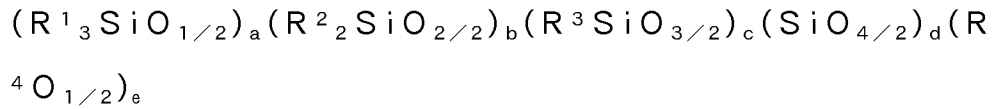
### 符号の説明

- [0101]    1   基板  
          2   L E D  
          3   凸状硬化物  
          4   反射材

## 請求の範囲

[請求項1]

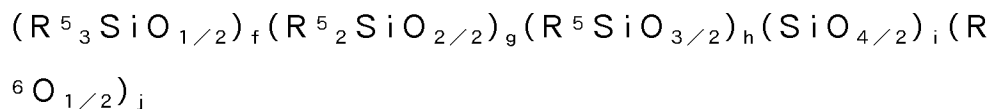
(A) 平均単位式：



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 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、 $R^1$ の40モル%以下、 $R^2$ の30モル%以上、 $R^3$ の10モル%以下がアルケニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の合計の30～60モル%がフェニル基であり、 $R^4$ は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基であり、 $a$ は0～0.2の数であり、 $b$ は0.2～0.5の数であり、 $c$ は0.3～0.8の数であり、 $d$ は0～0.5の数であり、 $e$ は0～0.1の数であり、かつ、 $c+d$ が0.3～0.8の数であり、 $a+b+c+d$ は1である。)

で表されるオルガノポリシロキサン 100質量部、

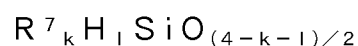
(B) 平均単位式：



(式中、 $R^5$ 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 $R^5$ の10～70モル%はフェニル基であり、全 $R^5$ の少なくとも1個はアルケニル基であり、 $R^6$ は水素原子または炭素原子数1～6アルキル基であり、 $f$ は0.01～0.3の数であり、 $g$ は0.4～0.99の数であり、 $h$ は0～0.2の数であり、 $i$ は0～0.2の数であり、 $j$ は0～0.1の数であり、かつ、 $h+i$ は0～0.2の数であり、 $f+g+h+i$ は1である。)

で表されるオルガノポリシロキサン 0～150質量部、

(C) 平均組成式：



(式中、 $R^7$ はフェニル基または炭素原子数1～6のアルキル基であり、ただし、全 $R^7$ の10～70モル%はフェニル基であり、 $k$ は1.0～2.5の数であり、 $l$ は0.01～0.9の数であり、かつ、 $k+l$ は1.5～3.0の数である。)

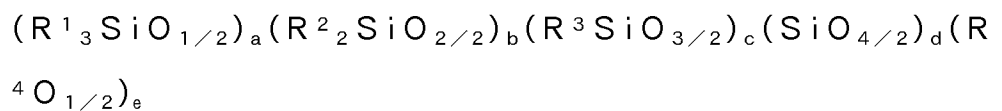
で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン{(A)成分と(B)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.5～2.0モルとなる量}、および

(D) ヒドロシリル化反応触媒 本組成物のヒドロシリル化反応を促進するのに十分な量

から少なくともなる硬化性シリコン組成物。

[請求項2] さらに、(E) 反応抑制剤を(A)成分～(D)成分の合計100質量部に対して0.0001～5質量部含有する、請求項1に記載の硬化性シリコン組成物。

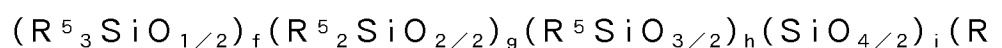
[請求項3] (A) 平均単位式：

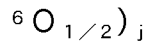


(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基、もしくは炭素原子数2～6のアルケニル基であり、ただし、 $R^1$ の40モル%以下、 $R^2$ の30モル%以上、 $R^3$ の10モル%以下がアルケニル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ の合計の30～60モル%がフェニル基であり、 $R^4$ は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基であり、 $a$ は0～0.2の数であり、 $b$ は0.2～0.5の数であり、 $c$ は0～0.8の数であり、 $d$ は0～0.5の数であり、 $e$ は0～0.1の数であり、かつ、 $c+d$ が0.3～0.8の数であり、 $a+b+c+d$ は1である。)

で表されるオルガノポリシロキサン 100質量部、

(B) 平均単位式：





(式中、 $R^5$ 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 $R^5$ の10～70モル%はフェニル基であり、全 $R^5$ の少なくとも1個はアルケニル基であり、 $R^6$ は水素原子または炭素原子数1～6アルキル基であり、 $f$ は0.01～0.3の数であり、 $g$ は0.4～0.99の数であり、 $h$ は0～0.2の数であり、 $i$ は0～0.2の数であり、 $j$ は0～0.1の数であり、かつ、 $h+i$ は0～0.2の数であり、 $f+g+h+i$ は1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) 平均組成式：



(式中、 $R^7$ はフェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基であり、ただし、全 $R^7$ の10～70モル%はフェニル基であり、 $k$ は1.0～2.5の数であり、 $l$ は0.01～0.9の数であり、かつ、 $k+l$ は1.5～3.0の数である。)

で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン { (A) 成分と (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0.5～2.0モルとなる量}、および

(D) ヒドロシリル化反応触媒 本組成物のヒドロシリル化反応を促進するのに十分な量

から少なくともなる硬化性シリコーン組成物を、硬化物を形成しない程度にヒドロシリル化反応してなる、25℃で非流動性であり、100℃での熔融粘度が5,000 Pa·s以下である硬化性ホットメルトシリコーン。

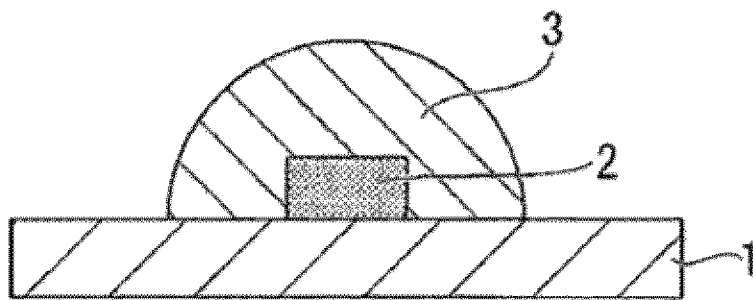
[請求項4]

硬化性シリコーン組成物が、さらに、(E) 反応抑制剤を (A) 成分～(D) 成分の合計100質量部に対して0.0001～5質量部含有する、請求項3に記載の硬化性ホットメルトシリコーン。

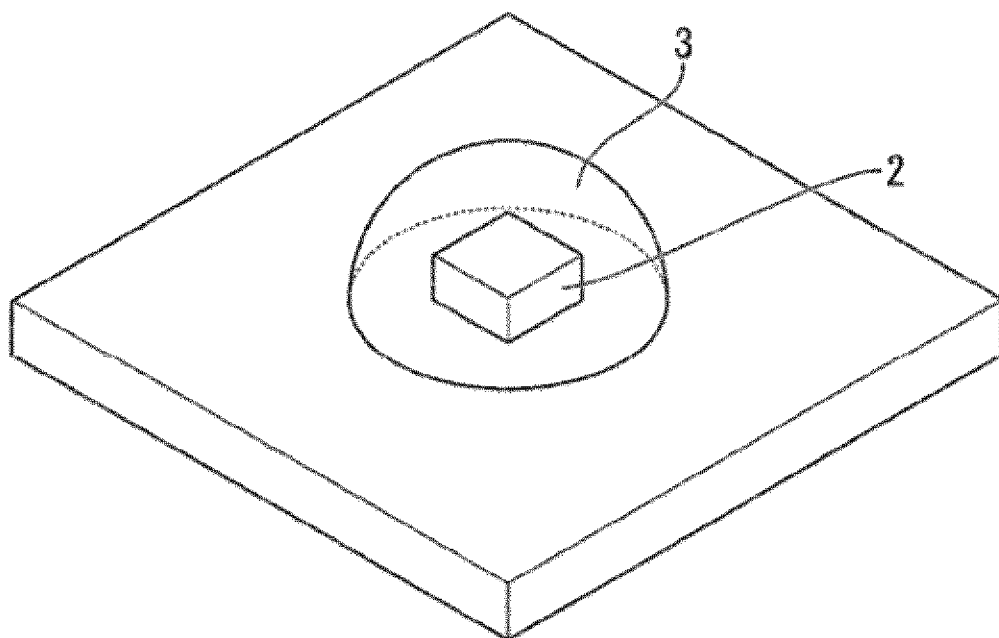
[請求項5] シート状、粉体状、もしくはタブレット状である、請求項3または4に記載の硬化性ホットメルトシリコン。

[請求項6] 請求項1または2に記載の硬化性シリコン組成物もしくは請求項3または4に記載の硬化性ホットメルトシリコンの硬化物で光半導体素子が封止、保護、または被覆されてなる光デバイス。

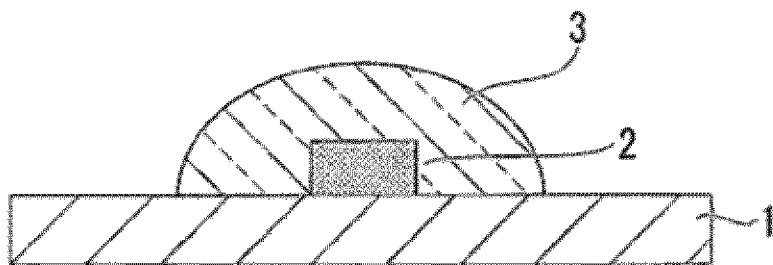
[図1]



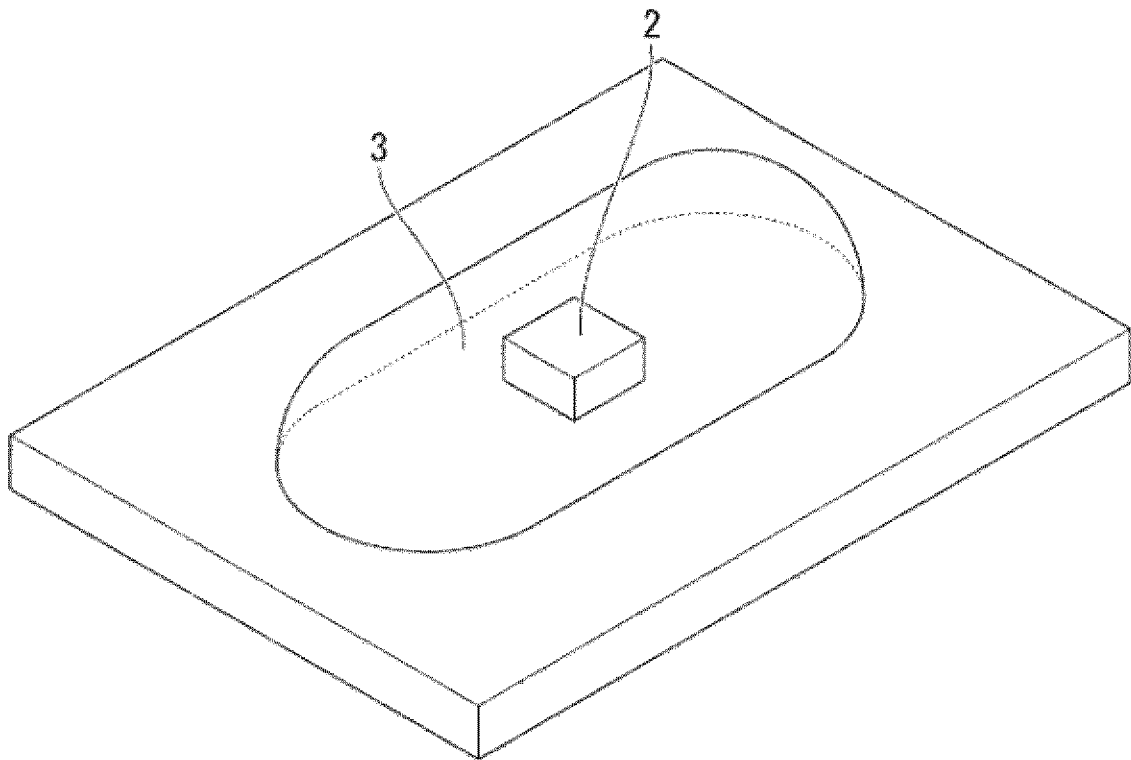
[図2]



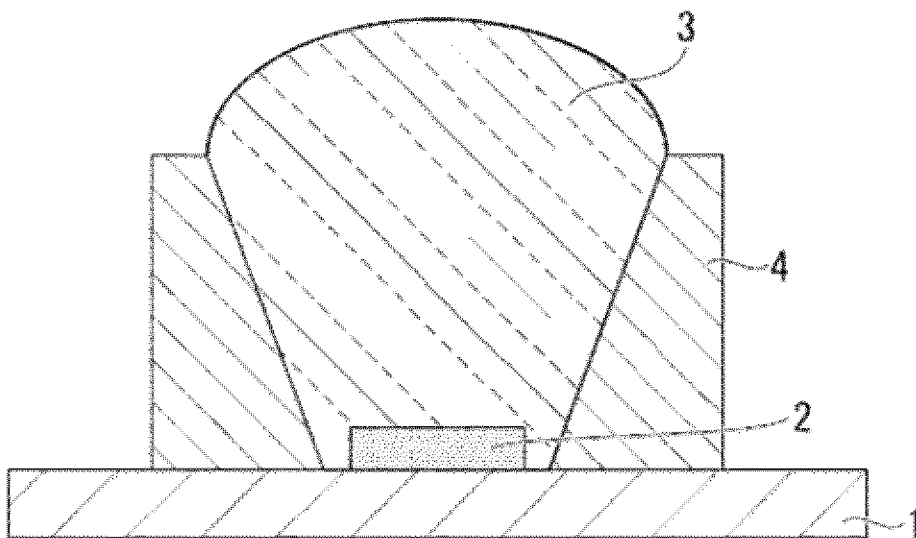
[図3]



[図4]



[図5]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/004292

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/52(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, C08L83/05, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/52

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-1828 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 10 January 2008 (10.01.2008), claims 1 to 10; paragraphs [0035], [0036] & US 2009/0179180 A1 & WO 2007/148812 A1 & EP 2032653 B1 & KR 10-2009-0028720 A & CN 101466795 A & AT 451426 T & TW 200808908 A & MY 147862 A	1, 2 3-6
A	JP 2011-99075 A (Nitto Denko Corp.), 19 May 2011 (19.05.2011), claim 1; paragraphs [0001], [0058] & US 2011/0112268 A1 & EP 2319888 A1 & CN 102050948 A & KR 10-2011-0051155 A	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 September 2015 (14.09.15)	Date of mailing of the international search report 29 September 2015 (29.09.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/004292

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/102272 A1 (Toray Industries, Inc.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims 1 to 19; paragraphs [0052], [0059] & US 2013/0125365 A1 & EP 2537899 A1 & SG 183402 A & CN 102791801 A & KR 10-2012-0138765 A & TW 201139564 A	1-6
A	JP 2010-508377 A (Dow Corning Corp.), 18 March 2010 (18.03.2010), claims 1 to 32; paragraphs [0066], [0070], [0073] & WO 2008/027280 A2 & EP 2402795 A2 & KR 10-2009-0055016 A & CN 101529277 A & TW 200825125 A & AT 536558 T & MY 147460 A	1-6
A	JP 64-29482 A (Toray Silicone Co., Ltd.), 31 January 1989 (31.01.1989), claims; pages 3 to 5 & US 4840693 A & EP 300821 A2 & CA 1309006 C	1-6

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/52(2010.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08L83/07, C08L83/05, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/52</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2008-1828 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2008.01.10, [請求項1]-[請求項10], 段落[0035], [0036] &amp; US 2009/0179180 A1 &amp; WO 2007/148812 A1 &amp; EP 2032653 B1 &amp; KR 10-2009-0028720 A &amp; CN 101466795 A &amp; AT 451426 T &amp; TW 200808908 A &amp; MY 147862 A</td> <td>1, 2 3-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011-99075 A（日東電工株式会社）2011.05.19, [請求項1], 段落[0001], [0058] &amp; US 2011/0112268 A1 &amp; EP 2319888 A1 &amp; CN 102050948 A &amp; KR</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			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	X A	JP 2008-1828 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2008.01.10, [請求項1]-[請求項10], 段落[0035], [0036] & US 2009/0179180 A1 & WO 2007/148812 A1 & EP 2032653 B1 & KR 10-2009-0028720 A & CN 101466795 A & AT 451426 T & TW 200808908 A & MY 147862 A	1, 2 3-6	A	JP 2011-99075 A（日東電工株式会社）2011.05.19, [請求項1], 段落[0001], [0058] & US 2011/0112268 A1 & EP 2319888 A1 & CN 102050948 A & KR	1-6			
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												
X A	JP 2008-1828 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2008.01.10, [請求項1]-[請求項10], 段落[0035], [0036] & US 2009/0179180 A1 & WO 2007/148812 A1 & EP 2032653 B1 & KR 10-2009-0028720 A & CN 101466795 A & AT 451426 T & TW 200808908 A & MY 147862 A	1, 2 3-6												
A	JP 2011-99075 A（日東電工株式会社）2011.05.19, [請求項1], 段落[0001], [0058] & US 2011/0112268 A1 & EP 2319888 A1 & CN 102050948 A & KR	1-6												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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）	「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													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>14.09.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>29.09.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>小森 勇</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<p>4 J</p> <p>4770</p>												

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
	10-2011-0051155 A	
A	WO 2011/102272 A1 (東レ株式会社) 2011. 08. 25, [請求項 1]-[請求項 19], 段落[0052], [0059] & US 2013/0125365 A1 & EP 2537899 A1 & SG 183402 A & CN 102791801 A & KR 10-2012-0138765 A & TW 201139564 A	1-6
A	JP 2010-508377 A (ダウ・コーニング・コーポレーション) 2010. 03. 18, [請求項 1]-[請求項 32], 段落[0066], [0070], [0073] & WO 2008/027280 A2 & EP 2402795 A2 & KR 10-2009-0055016 A & CN 101529277 A & TW 200825125 A & AT 536558 T & MY 147460 A	1-6
A	JP 64-29482 A (トーレ・シリコン株式会社) 1989. 01. 31, 特許請求の範囲, 第 3-5 頁 & US 4840693 A & EP 300821 A2 & CA 1309006 C	1-6