

(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
2012 年 10 月 26 日(26.10.2012)



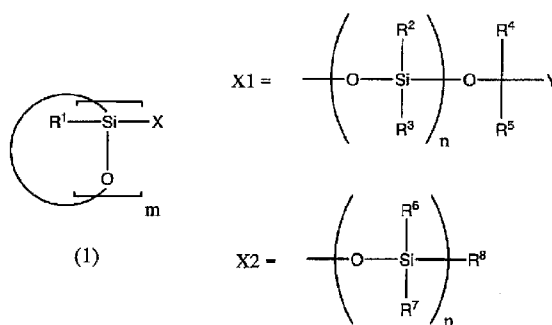
(10) 国際公開番号
WO 2012/144481 A1

- (51) 国際特許分類:
C07F 7/21 (2006.01) C08F 38/00 (2006.01)
C08F 30/08 (2006.01) C08G 77/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060314
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 17 日(17.04.2012)
- (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 2011-094194 2011 年 4 月 20 日(20.04.2011) JP
特願 2012-090666 2012 年 4 月 12 日(12.04.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): セン
トラル硝子株式会社 (CENTRAL GLASS COM-
PANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒7550001 山口県宇部市
大字宇部 5 2 5 3 番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本城 啓司
(HONJO, Hiroshi). 江口 弘 (EGUCHI, Hiroshi). 山
中 一広 (YAMANAKA, Kazuhiro).
- (74) 代理人: 小林 博通, 外 (KOBAYASHI, Hiromichi
et al.); 〒1040044 東京都中央区明石町 1 番 2 9 号
掖済会ビル S H I G A 内外国特許事務所内
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, 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, IS,
KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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),

[続葉有]

(54) Title: SILOXANE COMPOUND AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: シロキサン化合物およびその硬化物



(57) Abstract: This siloxane compound is represented by general formula (1). (In formula (1): X is X1 or X2; at least on X is X1; R¹-R⁵ are a hydrogen atom, an alkyl group, alkenyl group, or alkynyl group having 1-8 carbon atoms, a phenyl group or a pyridyl group; the carbon atoms may be substituted with an oxygen atom; the structure may contain an ether bond, a carbonyl group, or an ester bond; m is an integer from 3 to 8; n is an integer from 0 to 9; p is 0 or 1; and Y is a cross-linking group.) The siloxane compound can be easily molded and has fluidity at low temperatures and high heat resistance compared to conventional silsesquioxanes.

(57) 要約: 本発明のシロキサン化合物は、下記一般式(1)で表される。(式(1)中、XはX1またはX2、Xのうち少なくとも1個はX1であり、R¹~R⁵は水素原子、炭素数1~8のアルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基、フェニル基またはピリジル基であり、炭素原子は酸素原子に置換されていてもよく、構造中にエーテル結合、カルボニル基、またはエステル結合を含んでもよい。mは3~8の整数、nは0~9の整数、pは0または1であり、Yは架橋基である。) 本発明のシロキサン化合物は、従来のシルセスキオキサンに比較して、耐熱性が高く、低温で流動性を有し、容易に成形可能である。

WO 2012/144481 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： シロキサン化合物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性を有する樹脂、特にシロキサン系化合物およびその硬化物に関する。本発明のシロキサン化合物を硬化させた硬化物は、半導体用など耐熱性を要求される種々の封止材、接着剤等、さらには無色透明な場合は光学部材用封止材、レンズ材料または光学用薄膜等にも使用できる。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（Light Emitting Diode:LED）等の半導体用封止材は、動作中の半導体の発熱に耐える耐熱性が要求される。

[0003] 従来、耐熱性樹脂であるエポキシ樹脂またはシリコンが、半導体の封止材として用いられてきた。しかしながら、ケイ素（Si）を用いた半導体に比べ耐電圧性が高い、炭化ケイ素（SiC）を用いたパワー半導体に代表される高性能な半導体に用いると、パワー半導体の発熱量が多いため、従来のエポキシ樹脂またはシリコンによる封止材は耐熱性が十分でなく、半導体の動作中に熱分解を起こし易いという問題があった。

[0004] エポキシ樹脂またはシリコンに比べて耐熱性の高い樹脂に、ポリイミドが挙げられる。特許文献1には、ポリイミド前駆体組成物膜を230℃～300℃に加熱して硬化させ形成する半導体素子の表面保護膜が開示されている。しかしながら、ポリイミド前駆体組成物は室温（20℃）付近の低温領域において固体であるために成形性に乏しいという問題があった。

[0005] 他に、耐熱性を有する材料として、例えば、アルキルトリアルコキシシラン等を加水分解し縮重合させてなるネットワーク状ポリシロキサンであるシルセスキオキサンが挙げられる。シルセスキオキサンにおいては、無機物であるシロキサン骨格の持つ高耐熱性とそれに結合する有機基の特性を生かした分子設計が可能であり、様々な用途に使用される。また、シルセスキオキサンは、常温で液体のものもあり、基材表面に垂らした後に、加熱または紫

外線照射で縮重合させて硬化させるポッティング加工が可能である。シルセスキオキサンは、例えば、特許文献2～5、非特許文献1～6に開示されている。

- [0006] 耐熱性と成形性を兼ね備えたシルセスキオキサンを用いた封止材料は、種々検討されている。しかしながら、250℃以上の高温下で、数千時間に渡って加熱しても劣化しない材料は、未だ得られていない。半導体等を封止する際に、ポッティング加工可能な常温付近で液体のシルセスキオキサンの合成には、ヒドロシリル化反応を用いる場合が多く、ヒドロシリル化反応によって形成されたシルセスキオキサン末端のアルキレン鎖、例えばプロピレン鎖が耐熱性の劣化の原因となる問題があった（非特許文献5および非特許文献6を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平10-270611号公報
特許文献2：特開2004-143449号公報
特許文献3：特開2007-15991号公報
特許文献4：特開2009-191024号公報
特許文献5：特開2009-269820号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：I. Hasegawa et al., Chem. Lett., pp.1319(1988)
非特許文献2：V. Sudarsanan et al., J. Org. Chem., pp.1892(2007)
非特許文献3：M. A. Esteruelas, et al., Organometallics, pp.3891(2004)
非特許文献4：A. Mori et al., Chemistry Letters, pp.107(1995)
非特許文献5：J. Mater. Chem., 2007, 17, 3575-3580
非特許文献6：Proc. of SPIE Vol. 6517 651729-9

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、従来のシルセスキオキサンに比べ、より低温で流動性を有し成形が容易なシロキサン化合物を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

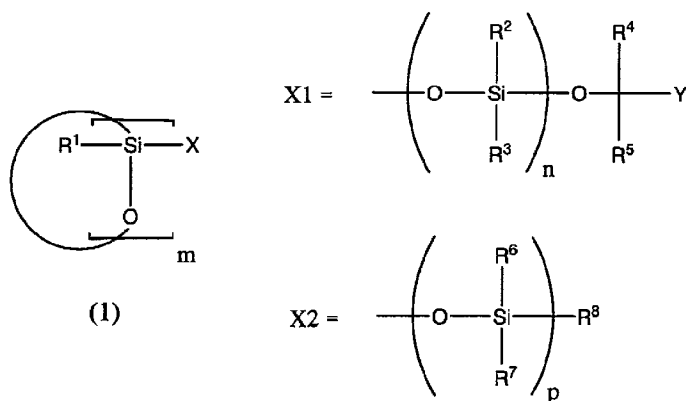
[0010] 本発明者らは、特定のシロキサン骨格に特定の架橋基を結合させることにより得られたシロキサン化合物は、60℃以下で液体であり、150℃以上、350℃以下に加熱することで硬化物が得られ、低温でも良好な成形性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は以下の通りである。

[0012] [発明1]

一般式(1)で表されるシロキサン化合物。

[化1]



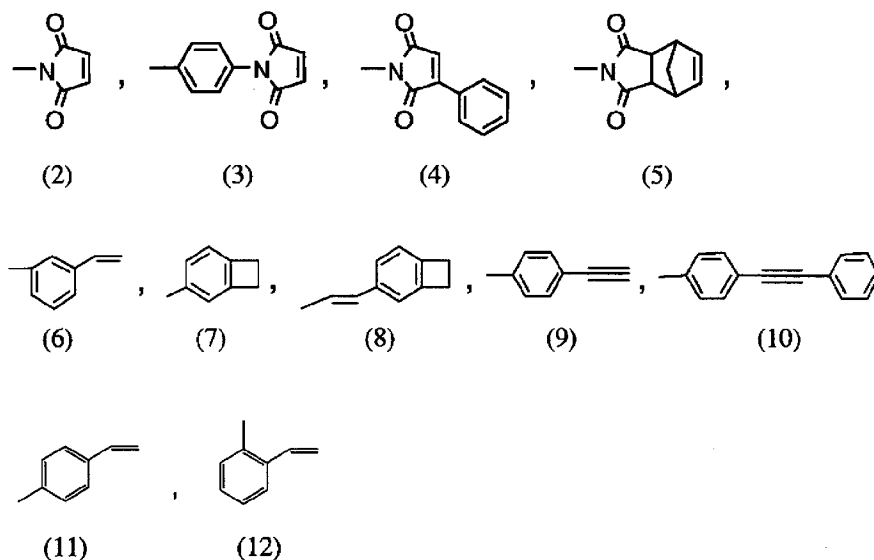
(式(1)中、Xはそれぞれ独立にX1またはX2で表わされ、Xのうち少なくとも1個はX1であり、X1およびX2中、R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基、フェニル基またはピリジル基であり、炭素原子は酸素原子に置換されていてもよく、構造中にエーテル結合、カルボニル基、またはエステル結合を含んでもよい。mは3～8の整数、nは0～9の整数、pは0または1であり、Yは架橋基である。)

[0013] [発明2]

Yがそれぞれ独立に構造式(2)～(12)で表される基からなる群から

選ばれた架橋基である、発明 1 のシロキサン化合物。

[化2]



[0014] [発明 3]

$R^1 \sim R^8$ が全てメチル基であり、 n および p が 1 である、発明 1 または発明 2 のシロキサン化合物。

[0015] [発明 4]

発明 1 ～ 3 のシロキサン化合物の架橋基が反応して得られた硬化物。

[0016] [発明 5]

発明 4 の硬化物を含む封止材。

[0017] 本発明のシロキサン化合物は、 60°C 以下で液体であり、成形、塗布またはポッティング加工が可能である。また、本発明のシロキサン化合物は、単独または他の組成物を加えた組成物として加熱することで、架橋基が互いに架橋結合し、耐熱性に優れた硬化物を与える。

発明を実施するための形態

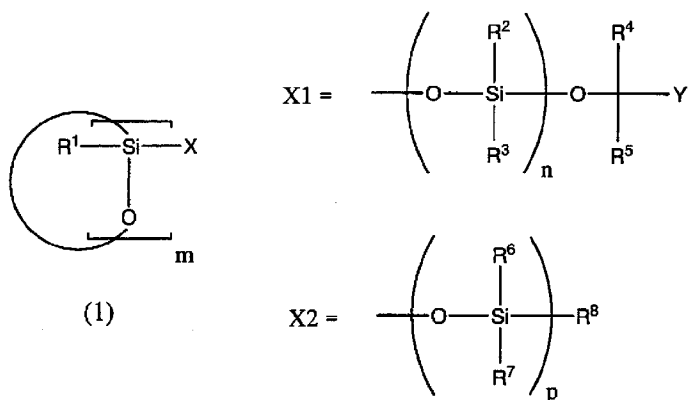
[0018] 本発明のシロキサン化合物、その合成方法およびその特徴、並びにシロキサン化合物の半導体封止材用途への応用について、順を追って説明する。

[0019] 1. シロキサン化合物

本発明のシロキサン化合物は、下記一般式 (1) で表されるシロキサン化

合物である。尚、本発明において、式（１）で表わされるシロキサン化合物を「シロキサン化合物（１）」と称することがある。

[化3]



式（１）中、Xはそれぞれ独立にX 1またはX 2で表わされ、Xのうち少なくとも１個はX 1であり、X 1およびX 2中、R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～８のアルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基、フェニル基またはピリジル基であり、炭素原子は酸素原子に置換されていてもよく、構造中にエーテル結合、カルボニル基、またはエステル結合を含んでもよい。mは３～８の整数、nは０～９の整数、pは０または１であり、Yは架橋基である。

[0020] 炭素数１～８のアルキル基は、具体的には、メチル基、エチル基、１－プロピル基、２－プロピル基、n－ブチル基またはsec－ブチル基等が挙げられる。本発明において、特にメチル基を含有するシロキサン化合物（１）が合成しやすく、アルキル基としては、メチル基が好ましい。

[0021] 炭素数１～８のアルケニル基は、具体的には、ビニル基、アリル基、メタクリロイル基、アクリロイル基、スチレニル基またはノルボルネニル基が挙げられる。本発明において、特にビニル基またはメタクリロイル基を含有するシロキサン化合物（１）が合成しやすく、アルケニル基としては、ビニル基またはメタクリロイル基が好ましい。

[0022] 炭素数１～８のアルキニル基は、具体的には、エチニル基、フェニルエチニル基などが挙げられる。本発明において、特に中でもフェニルエチニル基

を含有するシロキサン化合物（１）が合成しやすく、アルキニル基としては、フェニルエチニル基が好ましい。

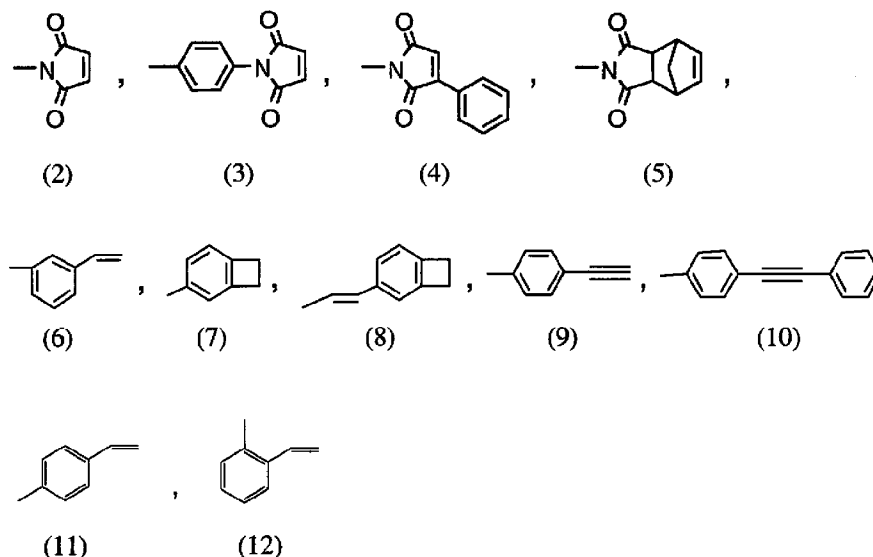
[0023] 同様の理由で、フェニル基は炭素数６個のフェニル基、ピリジル基は炭素数５個のピリジル基が好ましい。フェニル基、ピリジル基は置換基を有していてもよいが、未置換のものが好ましい。

[0024] また、粘度等の調整のために、炭素原子は酸素原子に置換されていてもよく、構造中にエーテル結合、カルボニル基、またはエステル結合を含んでもよい。これらは粘度を調整するために有用である。

[0025] 本発明のシロキサン化合物（１）において、架橋基Ｙは、耐熱性のために、芳香環、ヘテロ環に代表される環状構造を含むことが好ましく、反応性部位は２重結合または３重結合である基である。

[0026] 特に、架橋基Ｙは、それぞれ独立に構造式（２）～（１２）で表される群から選ばれた架橋基であることが好ましい。

[化4]



これら構造式（２）～（１２）で表される架橋基は、環状構造による耐熱性を有し、シロキサン化合物（１）の耐熱性を低下させることがない。また、構造式（２）～（１２）で表される架橋基は、二重結合または三重結合を有することにより、結合が容易で、少なくとも×１を２個、好ましくは３個以

上有するシロキサン化合物（１）同士が加熱により架橋し、硬化物となる。

[0027] すなわち、構造式（２）～（１２）で表される架橋基ＹをＸ２に結合させることで、シロキサン化合物（１）が得られ、当該シロキサン（１）を加熱し、架橋基Ｙを架橋硬化させることで、極めて耐熱性の高い硬化物が得られる。

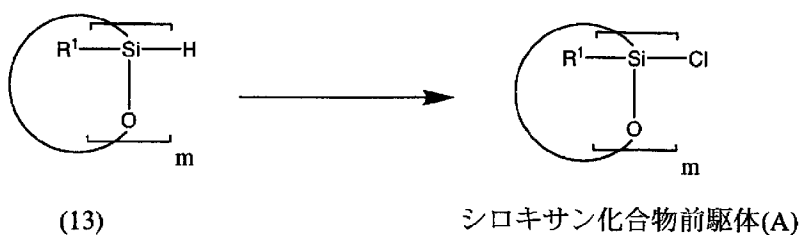
[0028] 尚、式（１）中のＸ、即ち、Ｘ１およびＸ２において、 $R^1 \sim R^8$ が全てメチル基であり、 n および p が２であり、Ｙが前記架橋基であるシロキサン化合物（１）は、有機合成により単一組成物としとして得ることが容易である。また、当該シロキサン化合物（１）は、室温（２０℃）以上、６０℃以下で液体であり、半導体の封止材料として用いるのに好適である。

[0029] ２．シロキサン化合物（１）の合成

２．１．シロキサン化合物前駆体（Ａ）の合成

最初に、以下の反応スキームに示すように、構造式（１３）で表されるシロキサン化合物のクロル化を行う。

[化５]

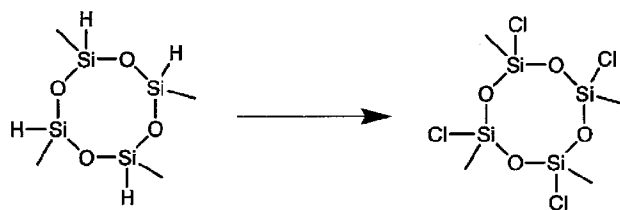


[0030] 当該クロル化は、トリクロロイソシアヌル酸と反応させること（非特許文献２参照）、ロジウム触媒の存在下、ヘキサクロロシクロヘキサンと反応させること（非特許文献３参照）、または塩素ガスと反応させて行うことができる。例えば、公知文献（Journal of Organic Chemistry, vol.692, pp1892-1897(2007)、S.Varaprathら著）に記載のクロル化手法は制限無く使用出来るが、中でも副生成物が少なく、経済性において実用的であることより、トリクロロイソシアヌル酸または塩素ガスと反応させることが好ましい。

[0031] 具体的には、以下の反応スキームに示すように、テトラメチルテトラヒドロシクロテトラシロキサンにトリクロロイソシアヌル酸を有機溶媒中で反応

させることにより、クロル化できる。

[化6]

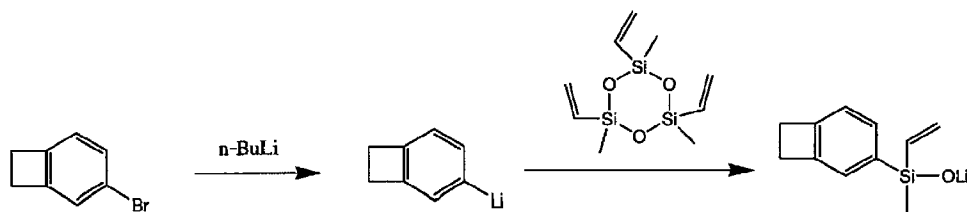


[0032] 2. 2. シロキサン化合物 (1) の合成

シロキサン化合物前駆体 (A) に、構造式 (2) ~ (12) で表される架橋基を付加させることで、シロキサン化合物 (1) が得られる。

[0033] 例えば、4-ブロモベンゾシクロブテンに有機金属試薬を反応させハロゲン-金属交換したのち、前述のシロキサン化合物前駆体 (A) と反応させることで、シロキサン化合物 (1) である、構造式 (7) で表される架橋基、即ち、ベンゾシクロブテニル基を含有したシロキサン化合物 (1) を得ることができる。詳しくは、以下の反応スキームに示すように、4-ブロモベンゾシクロブテンにアルキルリチウム塩、具体的には *n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムまたはメチルリチウムを反応させ、構造式 (7) で表される架橋基を与える前駆体化合物としての、ベンゾシクロブテニル-リチウム体とする。(非特許文献5 参照)

[化7]

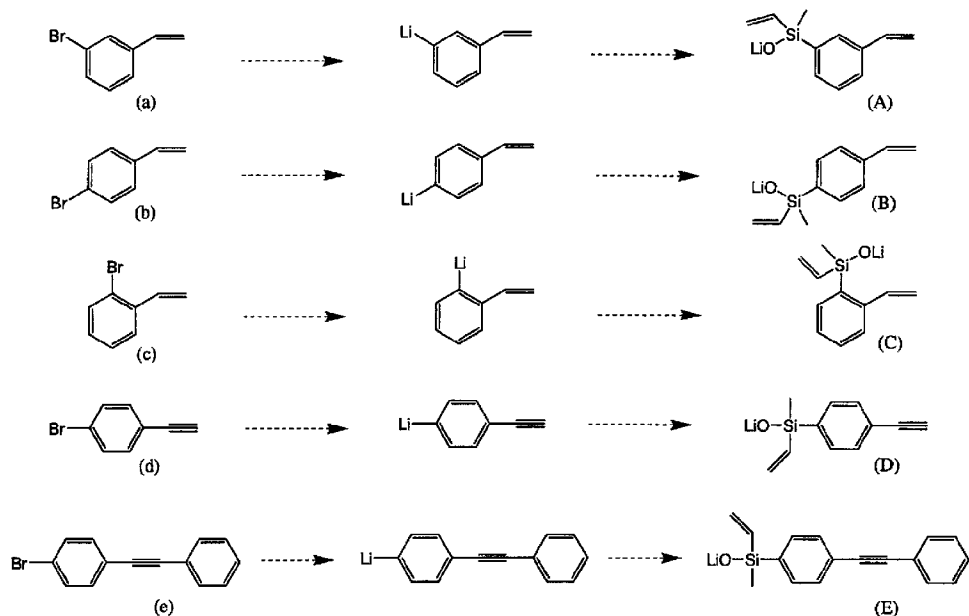


[0034] 前記有機金属試薬としては、入手の容易さなどから *n*-ブチルリチウムが好適に用いられる。リチウム化後、トリメチルトリビニルシクロトリシロキサンと作用させることで、トリメチルトリビニルシクロトリシロキサンの環開裂反応を経由して、結果としてベンゾシクロブテニル基を含有したシロキ

シリチウム化合物が得られる。

[0035] 前述した同様の操作を行い反応を進行させることによって、ブロモ化合物 (a) ~ (e) から、シロキシシリチウム化合物 (A) ~ (E) が得られる。

[化8]

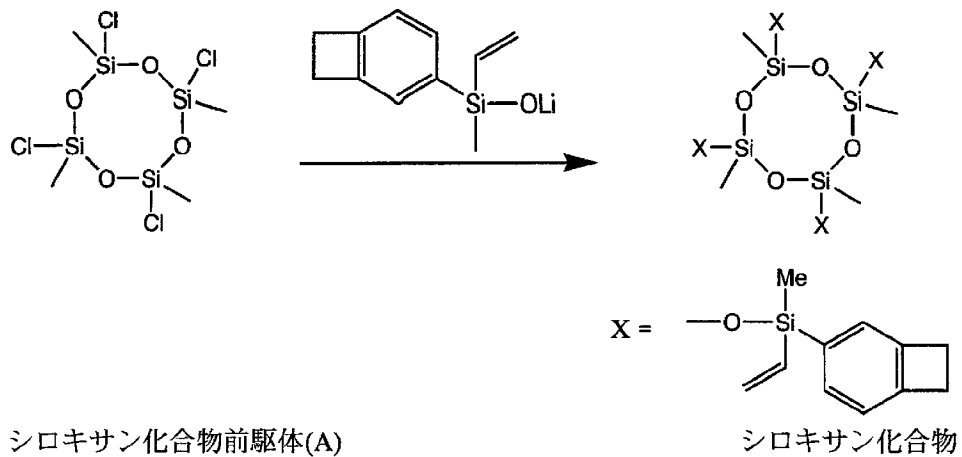


ブロモ化合物

シロキシシリチウム化合物

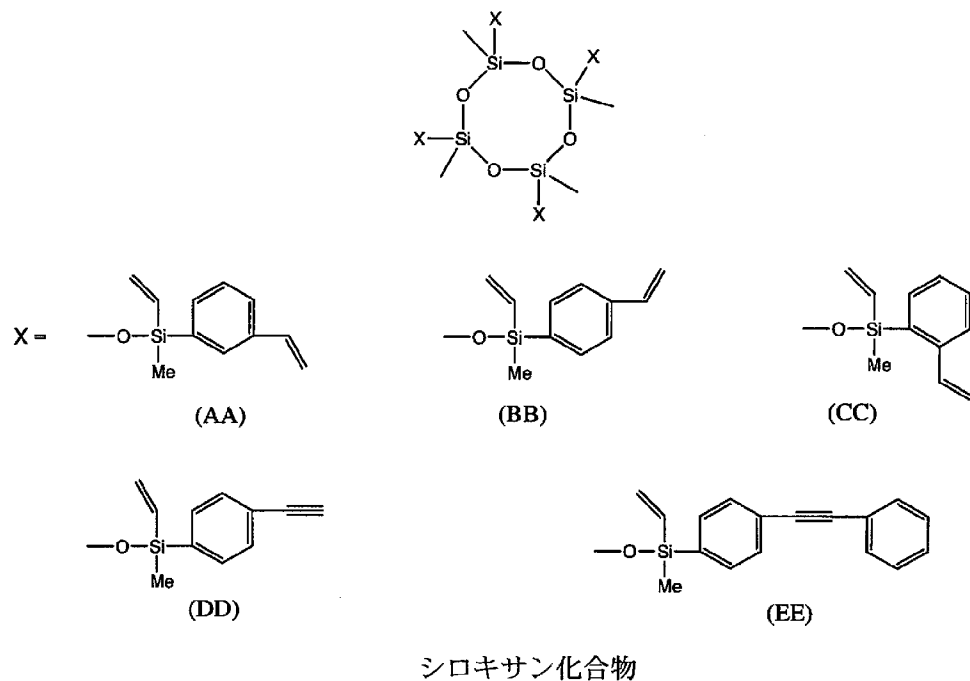
[0036] 次いで、以下の反応スキームに示すように、シロキサン化合物前駆体 (A) とベンゾシクロブテニル基を含有したシロキシシリチウム化合物と反応させることで、シロキサン化合物 (1) である、構造式 (7) に示されるベンゾシクロブテニル基を含有したシロキサン化合物を得ることができる。

[化9]



[0037] 前記と同様の操作にて、シロキシリチウム化合物（A）～（E）から、それぞれ対応するシロキサン化合物（AA）～（EE）が得られる。

[化10]



[0038] 3. シロキサン化合物（1）の半導体封止材用途への応用

半導体用途の封止材用途では、広い温度範囲において金属配線材料との強い密着性が求められ、封止材の線膨張係数を金属配線材料とできるだけ近い値に調整することが必要となる。その解決策として、以下の方策を挙げるこ

とができる。

[0039] 先ず、シロキサン化合物（１）と無機フィラーとの混合である。シリカやアルミナなどの無機フィラーを、本発明のシロキサン組成物（１）と混合することで、任意の線膨張係数に調整することができる。尚、シロキサン化合物（１）は、６０℃までの温度範囲で液体であり、上記無機フィラーと容易に混合することが可能である。

[0040] 次に、熱付加重合の採用である。重合反応については、ゾルゲル反応に代表されるシリコンアルコキシドを用いた加水分解、脱水縮重合を最終硬化反応とすると、発泡および体積収縮が問題となるために、本発明では付加重合架橋基による熱付加重合を採用する。熱付加重合は紫外線や硬化触媒を用いない点で、封止材に適した硬化システムである。本発明において、最も好適な付加重合性架橋基として、架橋基Ｙが挙げることができる。これらの架橋基Ｙは、パワー半導体に用いる材料の耐熱温度範囲である３５０℃以下で硬化反応が完了し、且つ２５０℃の長期耐熱性試験において質量減少が１０質量％以下となる非常に耐久性が高いものである。

実施例

[0041] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。尚、本実施例および比較例で得られたシロキサン化合物およびその硬化物の品質評価は、以下に示す方法でおこなった。

[0042] [評価方法]

<粘度測定>

回転粘度計（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク製、品名、DV-II+PRO）と温度制御ユニット（ブルックフィールド・エンジニアリング・ラボラトリーズ・インク、品名、THERMOSEL）を用い２５℃における試料の粘度を測定した。

<５質量％減少温度の測定>

熱質量・示差熱分析計（株式会社リガク製、品名、TG8120）を用い

、空気、50 ml/minの気流下で、各々のシロキサン化合物の硬化物を、30℃から昇温速度5℃/minで昇温し、測定前の質量を基準として、5質量%減少した時点の温度を測定した。

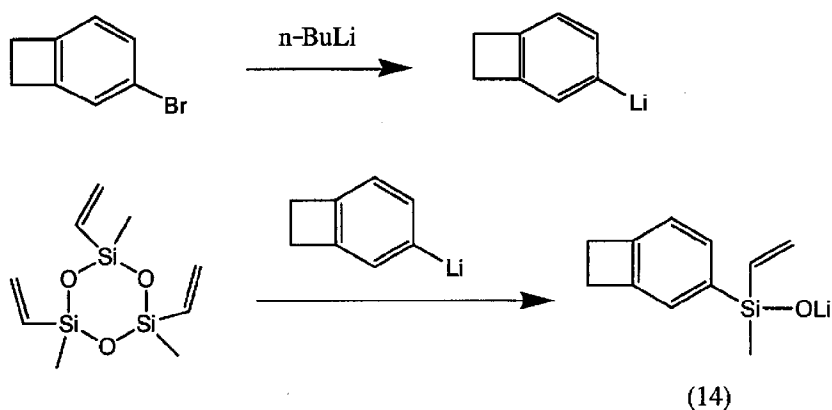
[0043] 1. 架橋基前駆体化合物の合成

シロキサン化合物前駆体(A)に構造式(7)で表される架橋基を含有させるための前駆体化合物Aの合成(合成例1)、構造式(10)で表される架橋基を含有させるための前駆体化合物Bの合成(合成例2)を行った。以下、詳細に示す。

[0044] [合成例1：構造式(7)で表される架橋基を含有させるための前駆体化合物(A)の合成]

温度計、還流冷却器を備えた1L三口フラスコに4-ブロモベンゾシクロブテン14.6g(80.0mmol)、ジエチルエーテル50gを入れ、攪拌しながら-78℃に冷却した。内温が-78℃に達した後に1.6mol/Lブチルリチウムヘキサン溶液56ml(90mmol)を30分間で滴下した。滴下終了後に30分間攪拌した後に、トリメチルトリビニルシクロトリシロキサン6.89g(26.7mmol)を加えた。攪拌しながら室温までの昇温し、室温で12時間攪拌し、以下の反応スキームにおいて、構造式(14)で表される化合物のジエチルエーテル溶液を得た。

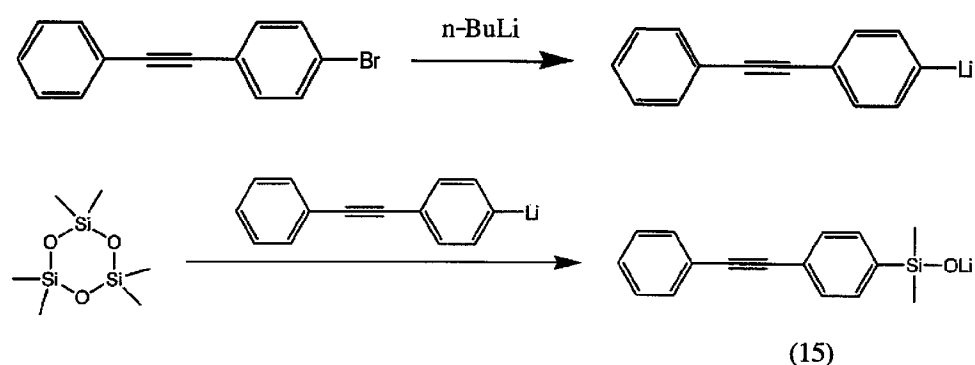
[化11]



[0045] [合成例2：構造式(10)で表される架橋基を含有させるための前駆体化合物(B)の合成]

温度計、還流冷却器を備えた 1 L 三口フラスコに 4-ブロモジフェニルアセチレン 20.6 g (80.0 mmol)、ジエチルエーテル 50 g を入れ、攪拌しながら -78°C に冷却した。内温が -78°C に達した後に 1.6 mol/L ブチルリチウムヘキサン溶液 56 mL (90 mmol) を 30 分間で滴下した。滴下終了後に 30 分間攪拌した後に、ヘキサメチルシクロトリシロキサン 5.94 g (26.7 mmol) を加えた。攪拌しながら室温までの昇温し、室温で 12 時間攪拌し、以下の反応スキームにおいて、構造式 (15) で表される前駆体化合物 B のジエチルエーテル溶液を得た。

[化12]



[0046] 2. シロキサン化合物 (1) の合成

次いで、前記前駆体化合物 (A) (合成例 1) および前駆体化合物 (B) (合成例 2) を各々用い、シロキサン化合物前駆体 A と反応させて、シロキサン化合物 (1) を合成した。以下、実施例 1 および実施例 2 に詳細に示す。

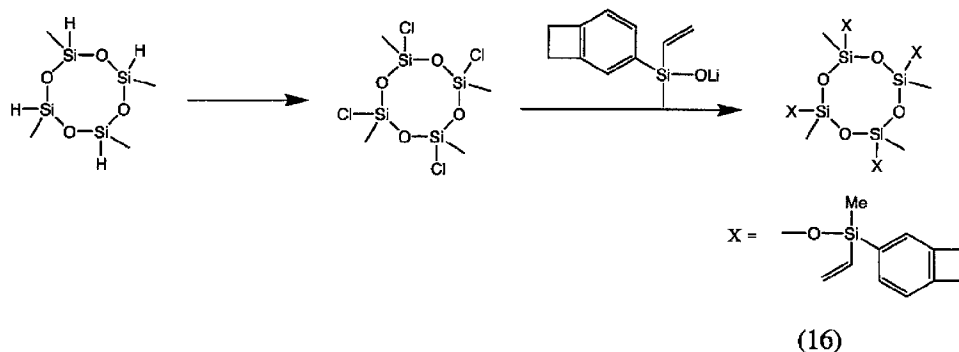
[0047] [実施例 1 : シロキサン化合物の合成]

温度計、還流冷却器を備えた 300 mL の三口フラスコに、テトラヒドロフランを 50.0 g、テトラメチルテトラヒドロシクロテトラシロキサンを 4.88 g (20.0 mmol) を入れ、攪拌しながら -78°C に冷却した。次いで、内温が -78°C に達した後にトリクロロイソシアヌル酸 6.28 g (27.0 mmol) を加えた。添加終了後に -78°C で 30 分間攪拌した後に、攪拌しながら室温まで昇温した。析出した不溶物を濾別し、テトラ

ヒドロフラン溶液を得た。

次いで得られたテトラヒドロフラン溶液を、3℃に冷却した合成例1で得られた前駆体化合物Aのジエチルエーテル溶液に10分間かけて、少量ずつ滴下した。滴下終了後に攪拌しながら室温まで昇温し、室温で2時間攪拌した。攪拌終了後にジイソプロピルエーテル50g、上水50gを加え30分間攪拌後、2層分離した。その後、水層を除去し、有機層を蒸留水50gで3回洗浄した。有機層を硫酸マグネシウム10gで乾燥し、硫酸マグネシウムを濾別した後に、150℃/0.1mmHgで減圧濃縮し、無色透明油状物として、以下の反応スキームに示すように、構造式(16)で表されるシロキサン組成物(R¹=CH₃、R⁴=CH₃、R⁵=Vinyl、Y=構造式(7))で表わされる架橋基、m=4、n=0)16.5gを収率83%で得た。粘度測定を行ったところ、当該油状物の粘度は1700mPa・sであった。

[化13]



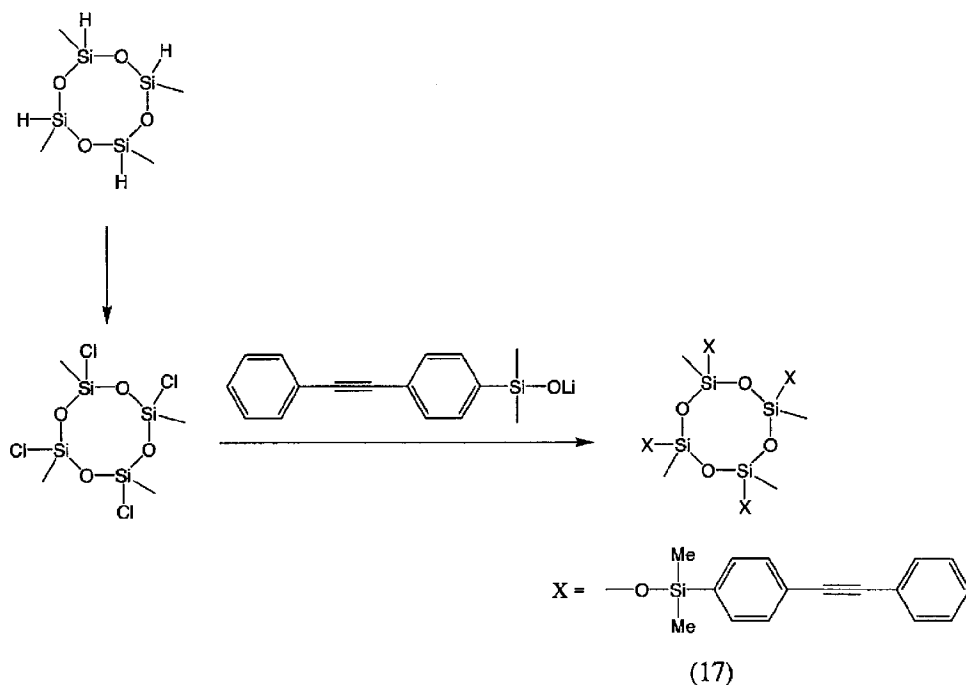
得られたシロキサン化合物をシリコーン（信越シリコーン製SH 9555）の型枠に流し込み、大気圧下250℃で1時間加熱することで、泡・クラックのない厚さ2mmの硬化物を得た。この硬化物の5%質量減少温度は430℃であった。

[0048] [実施例2]

合成例2で得られた前駆体化合物Bのジエチルエーテル溶液を用いて、実施例1と同様の手順にて、無色透明油状物として、以下の反応スキームに示

すように、構造式(17)で表されるシロキサン組成物(R^1 、 R^4 、 $R^5 = CH_3$ 、 $Y =$ 構造式(10)で表わされる架橋基、 $m = 4$ 、 $n = 0$) 19.9 gを収率80%で得た。粘度測定を行ったところ、当該油状物の粘度は3600 mPa・sであった。

[化14]



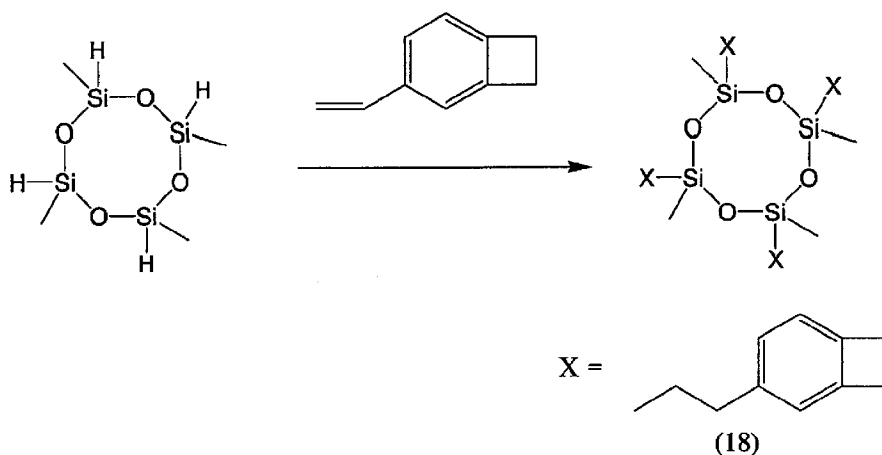
得られたシロキサン化合物をシリコーン（信越シリコーン製SH9555）の型枠に流し込み、大気圧下330℃で1時間加熱することで、泡・クラックのない厚さ2 mmの硬化物を得た。この硬化物の5%質量減少温度は450℃であった。

[0049] [比較例1]

温度計を備えた300 mLの三口フラスコにテトラヒドロフラン、50.0 g、テトラメチルテトラヒドロシクロテトラシロキサン、4.88 g (20.0 mmol)、4-ビニルベンゾシクロブテン、10.42 g (80.0 mmol)、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン混合物のキシレン溶液（2%白金含有）0.10 gを加え、室温下で3時間攪拌した。150℃/0.1 mmHgで減圧濃縮し、無色透明油状物として、以下の反応スキームに示すように、構造式(18)で表されるシロキサン組成物12.2 gを収

率 80% で得た。粘度測定を行ったところ、当該油状物の粘度は 2800 mPa・s であった。

[化15]



得られたシロキサン化合物をシリコーン（信越シリコーン製SH9555）の型枠に流し込み、大気圧下250℃で1時間加熱することで、泡・クラックのない厚さ2mmの硬化物を得た。この硬化物の5質量%減少温度は400℃であった。

[0050] [5 質量%減少温度の比較]

[表1]

	硬化物の 5 質量% 減少温度
実施例 1	4 3 0℃
実施例 2	4 5 0℃
比較例 1	4 0 0℃

表に 1 示した結果から、本発明の実施例 1 および実施例 2 で得られたシロキサン化合物（1）の硬化物の 5 質量％減少温度は、比較例 1 で得られた硬化物の 5 質量％減少温度よりも高くなることがわかった。この理由として、本発明の実施例 1 および実施例 2 のシロキサン化合物（1）は、耐熱性が劣るエチレン結合を含有しないため、比較例 1 で得られた硬化物よりも耐熱性が高くなったものと思われる。

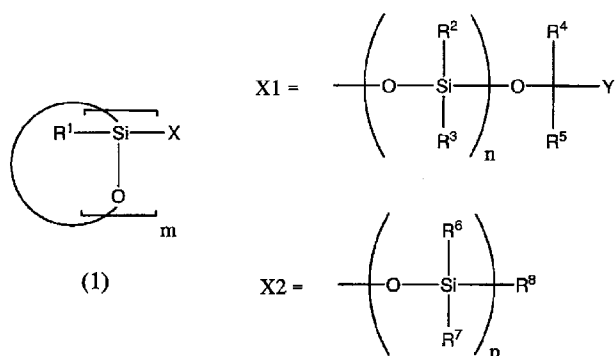
[0051] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明の趣旨を逸脱しない

範囲で、当業者の通常知識に基づいて、以下の実施形態に対し適宜変更、改良可能であることはいうまでもない。

請求の範囲

[請求項1] 一般式（１）で表されるシロキサン化合物。

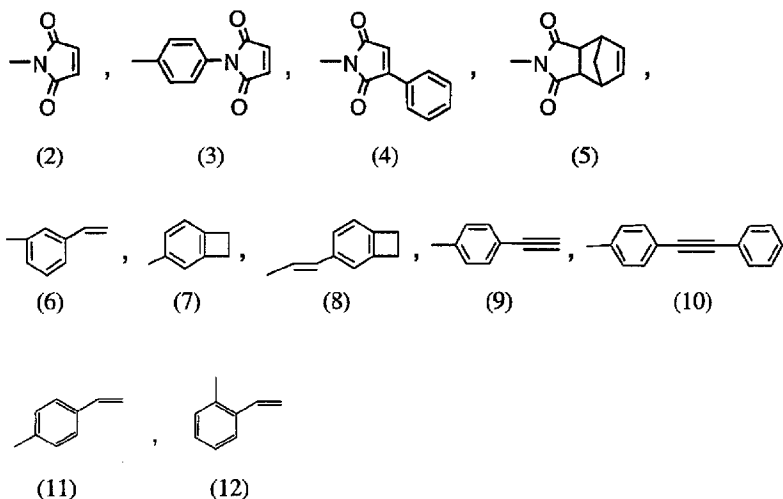
[化16]



（式（１）中、Xはそれぞれ独立にX 1またはX 2で表わされ、Xのうち少なくとも１個はX 1であり、X 1およびX 2中、R¹～R⁸はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～８のアルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基、フェニル基またはピリジル基であり、炭素原子は酸素原子に置換されていてもよく、構造中にエーテル結合、カルボニル基、またはエステル結合を含んでいてもよい。mは３～８の整数、nは０～９の整数、pは０または１であり、Yは架橋基である。）

[請求項2] Yがそれぞれ独立に構造式（２）～（１２）で表される基からなる群から選ばれた架橋基である、請求項１に記載のシロキサン化合物。

[化17]



- [請求項3] $R^1 \sim R^8$ が全てメチル基であり、 n および p が1である、請求項1または請求項2に記載のシロキサン化合物。
- [請求項4] 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載のシロキサン化合物の架橋基が反応して得られた硬化物。
- [請求項5] 請求項4に記載の硬化物を含む封止材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07F7/21(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i, C08F38/00(2006.01)i, C08G77/04(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)

C07F7/21, C08F30/08, C08F38/00, C08G77/04

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

CAplus (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.
X A	QIU, W. et al., Preparation and electrochemical properties of an inorganic-organic hybrid polymer electrolyte, Gaofenzi Xuebao, 2005, No.4, p.496-500	1, 4 2, 3, 5
A	JP 2010-195751 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), (Family: none)	1-5
A	US 2009/0171058 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.), 02 July 2009 (02.07.2009), & WO 2009/088470 A2	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
18 June, 2012 (18.06.12)Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060314

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 2007-23163 A (Fujifilm Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), (Family: none)	1-5
A	JP 2003-511465 A (University of Southern California), 25 March 2003 (25.03.2003), & US 6284906 B1 & EP 1237986 A1 & WO 2001/027187 A1	1-5
A	JP 8-53622 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 27 February 1996 (27.02.1996), & US 5599894 A	1-5
A	ZHANG,X. et al., Three-dimensional configurations of organic/inorganic hybrid nanostructural blocks (I). A quantum mechanical investigation for ladder-like structure of vinylsilsesquioxane, Science in China, Series B: Chemistry, 2004, Vol.47, No.5, p.388-395	1-5
A	CAI,G. et al., Preparation and reactivity of polyfunctional six- and eight-membered cyclic silicates, Journal of Organometallic Chemistry, 2004, Vol.689, No.3, p.689-693	1-5
A	SHCHEGOLIKHINA,O.I. et al., Synthesis and Properties of Stereoregular Cyclic Polysilanol: cis-[PhSi(O)OH] ₄ , cis-[PhSi(O) OH] ₆ , and Tris-cis-tris-trans-[PhSi(O)OH] ₁₂ , Inorganic Chemistry, 2002, Vol.41, No.25, p.6892-6904	1-5
A	PAULASAARI,J.K. and WEBER,W.P., Synthesis of Hyperbranched Polysiloxanes by Base-Catalyzed Proton-Transfer Polymerization. Comparison of Hyperbranched Polymer Microstructure and Properties to Those of Linear Analogues Prepared by Cationic or Anionic Ring-Opening Polymerization, Macromolecules, 2000, Vol.33, No.6, p.2005-2010	1-5
A	PAULASAARI,J.K. and WEBER,W.P., Preparation and Orthogonal Polymerizations of 1-Hydrido-1-vinyldimethylsiloxo-3,3,5,5- tetramethylcyclotrisiloxane, Macromolecules, 1999, Vol.32, No.16, p.5217-5221	1-5
A	ANDRIANOV,K.A. et al., Conversion of alkoxy derivatives of methylphenylsiloxanes, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1975, No.3, p.703-706	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060314

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BILOW, N. et al., Synthesis and polymerization of 1,3-bis-(2,3-epoxypropylphenyl) tetramethyldisiloxanes and related compounds, Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 1967, Vol.5, No.10, p.2595-615	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060314

The invention of claims 1-5 of this international application relates to a siloxane compound that is represented by formula (1) and has at least one X1 group having a crosslinking group Y, and is considered to include compounds having crosslinking groups of various structures. Only crosslinking groups represented by formulae (2)-(12) set forth in claim 2 are, however, specifically disclosed within the meaning of PCT Article 5, and the structures of the other crosslinking groups are not specifically disclosed. Consequently, the invention of claims 1-5 is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

This international search report therefore covers those supported and disclosed by the description, namely compounds that have the crosslinking groups represented by formulae (2)-(12), said crosslinking groups being specifically set forth in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07F7/21(2006.01)i, C08F30/08(2006.01)i, C08F38/00(2006.01)i, C08G77/04(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. C07F7/21, C08F30/08, C08F38/00, C08G77/04

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

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(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
X A	QIU, W. et al., Preparation and electrochemical properties of an inorganic-organic hybrid polymer electrolyte, Gaofenzi Xuebao, 2005, No. 4, p. 496-500	1, 4 2, 3, 5
A	JP 2010-195751 A (信越化学工業株式会社) 2010.09.09, (ファミリーなし)	1-5
A	US 2009/0171058 A1 (MOMENTIVE PERFORMANCE MATERIALS INC.) 2009.07.02, & WO 2009/088470 A2	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

1 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

上村 直子

4 H

4 5 0 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-23163 A (富士フイルム株式会社) 2007.02.01, (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-511465 A (ユニバーシティ オブ サザン カリフォルニア) 2003.03.25, & US 6284906 B1 & EP 1237986 A1 & WO 2001/027187 A1	1-5
A	JP 8-53622 A (信越化学工業株式会社) 1996.02.27, & US 5599894 A	1-5
A	ZHANG, X. et al., Three-dimensional configurations of organic/inorganic hybrid nanostructural blocks (I). A quantum mechanical investigation for ladder-like structure of vinylsilsesquioxane, Science in China, Series B: Chemistry, 2004, Vol.47, No.5, p.388-395	1-5
A	CAI, G. et al., Preparation and reactivity of polyfunctional six- and eight-membered cyclic silicates, Journal of Organometallic Chemistry, 2004, Vol.689, No.3, p.689-693	1-5
A	SHCHEGOLIKHINA, O. I. et al., Synthesis and Properties of Stereoregular Cyclic Polysilanol: cis-[PhSi(O)OH] ₄ , cis-[PhSi(O)OH] ₆ , and Tris-cis-tris-trans-[PhSi(O)OH] ₁₂ , Inorganic Chemistry, 2002, Vol.41, No.25, p.6892-6904	1-5
A	PAULASAARI, J. K. and WEBER, W. P., Synthesis of Hyperbranched Polysiloxanes by Base-Catalyzed Proton-Transfer Polymerization. Comparison of Hyperbranched Polymer Microstructure and Properties to Those of Linear Analogues Prepared by Cationic or Anionic Ring-Opening Polymerization, Macromolecules, 2000, Vol.33, No.6, p.2005-2010	1-5
A	PAULASAARI, J. K. and WEBER, W. P., Preparation and Orthogonal Polymerizations of 1-Hydrido-1-vinyldimethylsiloxy-3,3,5,5-tetramethylcyclotrisiloxane, Macromolecules, 1999, Vol.32, No.16, p.5217-5221	1-5
A	ANDRIANOV, K. A. et al., Conversion of alkoxy derivatives of methylphenylsiloxanes, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1975, No.3, p.703-706	1-5
A	BILOW, N. et al., Synthesis and polymerization of 1,3-bis-(2,3-	1-5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	epoxypropylphenyl) tetramethyldisiloxanes and related compounds, Journal of Polymer Science, Part A-1: Polymer Chemistry, 1967, Vol.5, No.10, p.2595-615	

本願請求項1－5に係る発明は、架橋基Yを有するX1基を少なくとも1つ有する式(1)で表されるシロキサン化合物に関するものであり、様々な構造の架橋基を有する化合物が包含されていると認められるところ、PCT第5条の意味において開示されているのは、請求項2に記載の式(2)～(12)で示される架橋基が具体的に示されているのみで、その他の架橋基についてはその構造が具体的に示されておらず、このためPCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている式(2)～(12)で示される架橋基を有する化合物について行った。