

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
G 0 2 B 1/04		G 0 2 B 1/04	2 H 0 9 0
C 0 8 K 5/00		C 0 8 K 5/00	2 H 0 9 1
C 0 8 L 47/00		C 0 8 L 47/00	4 J 0 0 2
83/05		83/05	5 F 0 4 1
101/02		101/02	
審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 24数) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2002 - 45381(P2002 - 45381)	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成14年2月21日(2002.2.21)	(74)上記 1 名の代理人	100086586 弁理士 安富 康男 (外 1 名)
(31)優先権主張番号	特願2001 - 48551(P2001 - 48551)	(71)出願人	000226057 日亜化学工業株式会社 徳島県阿南市上中町岡491番地100
(32)優先日	平成13年2月23日(2001.2.23)	(74)上記 1 名の代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(33)優先権主張国	日本(JP)	(72)発明者	大内 克哉 大阪府摂津市鳥飼西5丁目5 - 35 - 505
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 光学材料用組成物、光学材料、その製造方法、並びにそれを用いた液晶表示装置および発光ダイオード

(57)【要約】

【課題】 光学的透明性が高く、光劣化が少なく、強靱性を有する光学材料用組成物、光学材料、その製造方法、並びにそれを用いた液晶表示装置および発光ダイオードを提供することである。

【解決手段】 (A) S i H基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の S i H基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、及び(D) S i H基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物を必須成分として光学材料用組成物とすること。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、及び (D) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物、を必須成分として含有することを特徴とする光学材料用組成物。

【請求項 2】 (A) 成分が、SiH 基と反応性を有するビニル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物。

【請求項 3】 (A) 成分が、SiH 基と反応性を有するアリル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物。

【請求項 4】 (A) 成分が、1, 2 - ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、またはビスフェノール A ジアリルエーテルであることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物。

【請求項 5】 (A) 成分が、トリアリルイソシアヌレート、またはトリビニルシクロヘキサンであることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物。

【請求項 6】 (D) 成分の 90 における蒸気圧が 100 kPa 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 7】 (D) 成分の数平均分子量が 500 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 8】 光学材料が液晶用フィルムである請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 9】 光学材料が液晶用プラスチックセルである請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 10】 光学材料が発光ダイオードの封止材である請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 11】 請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる光学材料。

【請求項 12】 請求項 1 乃至 10 にいずれか一項に記載の光学材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部を反応させることによる請求項 11 に記載の光学材料を製造する方法。

【請求項 13】 請求項 11 に記載の光学材料を用いた液晶表示装置。

【請求項 14】 請求項 11 に記載の光学材料を用いた発光ダイオード。

【請求項 15】 (A) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、及び (D) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子が被覆された発光ダイオード。

【請求項 16】 (A) 成分は、SiH 基と反応性を有するビニル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 15 記の発光ダイオード。

【請求項 17】 (A) 成分は、SiH 基と反応性を有するアリル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 15 記載の発光ダイオード。

【請求項 18】 (A) 成分は、1, 2 - ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、またはビスフェノール A ジアリルエーテルであることを特徴とする請求項 15 記載の発光ダイオード。

【請求項 19】 (A) 成分は、トリアリルイソシアヌレート、またはトリビニルシクロヘキサンであることを特徴とする請求項 15 記載の発光ダイオード。

【請求項 20】 (D) 成分の 90 における蒸気圧は、100 kPa 以下であることを特徴とする請求項 15 乃至 19 のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項 21】 (D) 成分の数平均分子量は、500 以下であることを特徴とする請求項 15 乃至 20 のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項 22】 前記硬化性組成物は、前記発光素子が被覆する前にあらかじめ混合されて組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部が反応していることを特徴とする請求項 15 乃至 21 のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項 23】 前記硬化性組成物から得られる透光性封止材は、前記発光素子から発光される光の一部を吸収しより長波長の蛍光を発光することが可能な蛍光体を含む第一の層と、該第一の層より透光性の高い第二の層とからなることを特徴とする請求項 15 乃至 22 のいずれか一項に記載の発光ダイオード。

【請求項 24】 前記発光素子は少なくとも発光層が可視光を発光する窒化物半導体であると共に、前記蛍光体は、Y、Lu、Sc、La、Gd 及び Sm からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素と、Al、Ga 及び In からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素とを有するセリウムで付活されたガーネット系蛍光体であることを特徴とする請求項 23 に記載の発光ダイオード。

ド。

【請求項 25】 (A) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、及び (D) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子が被覆された発光ダイオードの製造方法であって、前記硬化性組成物は、前記発光素子を被覆する前にあらかじめ混合されて組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部が反応していることを特徴とする発光ダイオードの製造方法。

【請求項 26】 前記硬化性組成物に、前記発光素子から発光される光の一部を吸収してより長波長の蛍光を発光することが可能な蛍光体を添加し混合分散したもので、前記発光素子を封止することを特徴とする請求項 25 に記載の発光ダイオードの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光学材料に関するものであり、更に詳しくは光学の透明性が高く、強靱性を有する光学材料用組成物、光学材料、その製造方法、並びにそれを用いた液晶表示装置および発光ダイオードに関するものである。

【0002】

【従来の技術】液晶表示装置用をはじめとする光学材料としては、複屈折率が低く、光弾性係数が小さく、光学の透明性の高い材料が使用される。また、液晶表示装置用等の材料の場合には、製造プロセス上使用する材料には高い耐熱性が必要である。こういった要求を満足する材料として従来ガラス等が使用されてきた。

【0003】液晶表示装置用をはじめとする光学材料は薄いフィルム状あるいは細いチューブやロッド状で多く使用されるが、近年の市場要求に従い、より薄いフィルム状、あるいはより細いチューブまたはロッド状での使用が必要になってきている。しかし、従来使用されてきたガラスは強度的に脆い性質を有しているため、使用範囲に限界が生じてきている。

【0004】強靱性のある材料としては高分子材料があるが、例えば熱可塑性樹脂の場合は、一般に高い耐熱性を発現させるために芳香族骨格を導入すると、複屈折率が高くなり光弾性係数が大きくなるため、高い耐熱性と光学的性能の両立が困難である。

【0005】熱硬化性樹脂の場合は、従来知られている熱硬化性樹脂は一般に着色しており、光学材料用途には向かない。さらに、一般に極性を有しており光学的性能発現にも不利である。そこで、例えば発光ダイオードの封止材用途では、特殊な熱硬化性樹脂として、酸無水物系硬化剤を用いる透明エポキシ樹脂が広く用いられてき

た。しかし、かかる透明エポキシ樹脂においても、樹脂の吸水率が高いために耐湿耐久性が低い、あるいは、特に低波長の光に対する光線透過性が低いために耐光耐久性が低い、あるいは光劣化により着色するという欠点を有していた。

【0006】また、熱硬化性樹脂は一般に脆く、硬化物あるいは硬化物を用いて作成した製品に熱衝撃を加えた場合に割れ、はがれなどが生じるといった問題があった。一方、耐光耐久性が高く、柔軟性がある被覆材として、シリコン樹脂が使用されているが、一般に軟質であり表面タック性を有しているため、実装する際に発光面に異物が付着したり実装用器具により発光面が損傷を受けるという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、光学の透明性が高く、光劣化が少なく、強靱性を有し、実装する際に発光面に異物が付着したり実装用器具により発光面が損傷を受けるという問題が生じない、光学材料用組成物、光学材料、その製造方法、およびそれを用いた液晶表示装置および発光ダイオードを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と、1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物と、ヒドロシリル化触媒と、SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物とを必須成分として光学材料用組成物とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0009】すなわち、本発明は、(A) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、及び (D) SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物、を必須成分として含有することを特徴とする光学材料用組成物（請求項 1）であり、(A) 成分が、SiH 基と反応性を有するビニル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物（請求項 2）であり、(A) 成分が、SiH 基と反応性を有するアリル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物（請求項 3）であり、(A) 成分が、1, 2 - ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルピフェニル、またはビスフェノール A ジアリルエーテルであることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物（請求項 4）であり、(A) 成分が、

トリアリルイソシアヌレート、またはトリビニルシクロヘキサンであることを特徴とする請求項 1 記載の光学材料用組成物（請求項 5）であり、（D）成分の 90 における蒸気圧が 100 kPa 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項 6）であり、（D）成分の数平均分子量が 500 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項 7）であり、光学材料が液晶用フィルムである請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項 8）であり、光学材料が液晶用プラスチックセルである請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項 9）であり、光学材料が発光ダイオードの封止材である請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物（請求項 10）であり、請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部を反応させることによって硬化させてなる光学材料（請求項 11）であり、請求項 1 乃至 10 にいずれか一項に記載の光学材料用組成物をあらかじめ混合し、組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部を反応させることによる請求項 11 に記載の光学材料を製造する方法（請求項 12）であり、請求項 11 に記載の光学材料を用いた液晶表示装置（請求項 13）であり、請求項 11 に記載の光学材料を用いた発光ダイオード（請求項 14）である。

【0010】また、本発明は、（A）SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、（B）1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、（C）ヒドロシリル化触媒、及び（D）SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子が被覆された発光ダイオード（請求項 15）であり、（A）成分は、SiH 基と反応性を有するビニル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 15 記載の発光ダイオード（請求項 16）であり、（A）成分は、SiH 基と反応性を有するアリル基を 1 分子中に少なくとも 1 個含有する有機化合物であることを特徴とする請求項 15 記載の発光ダイオード（請求項 17）であり、（A）成分は、1, 2 - ポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルピフェニル、またはビスフェノール A ジアリルエーテルであることを特徴とする請求項 15 記載の発光ダイオード（請求項 18）であり、（A）成分は、トリアリルイソシアヌレート、またはトリビニルシクロヘキサンであることを特徴とする請求項 15 記載の発光ダイオード（請求項 19）であり、（D）成分の 90 における蒸気圧は、100

kPa 以下であることを特徴とする請求項 15 乃至 19 のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項 20）であり、（D）成分の数平均分子量は、500 以下であることを特徴とする請求項 15 乃至 20 のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項 21）であり、前記硬化性組成物は、前記発光素子を被覆する前にあらかじめ混合されて組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部が反応していることを特徴とする請求項 15 乃至 21 のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項 22）であり、前記硬化性組成物から得られる透光性封止材は、前記発光素子から発光される光の一部を吸収しより長波長の蛍光を発光することが可能な蛍光体を含有する第一の層と、該第一の層より透光性の高い第二の層とからなることを特徴とする請求項 15 乃至 22 のいずれか一項に記載の発光ダイオード（請求項 23）であり、前記発光素子は少なくとも発光層が可視光を発光する窒化物半導体であると共に、前記蛍光体は、Y、Lu、Sc、La、Gd 及び Sm からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素と、Al、Ga 及び In からなる群より選択される少なくとも 1 つの元素とを有するセリウムで付活されたガーネット系蛍光体であることを特徴とする請求項 23 に記載の発光ダイオード（請求項 24）であり、（A）SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、（B）1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を含有するケイ素化合物、（C）ヒドロシリル化触媒、及び（D）SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に 1 個含有する化合物、を必須成分として含有する硬化性組成物を用いて発光素子が被覆された発光ダイオードの製造方法であって、前記硬化性組成物は、前記発光素子を被覆する前にあらかじめ混合されて組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部が反応していることを特徴とする発光ダイオードの製造方法（請求項 25）であり、前記硬化性組成物に、前記発光素子から発光される光の一部を吸収してより長波長の蛍光を発光することが可能な蛍光体を添加し混合分散したものに、前記発光素子を封止することを特徴とする請求項 25 に記載の発光ダイオードの製造方法（請求項 26）である。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】まず、本発明における（A）成分について説明する。（A）成分は SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物であれば特に限定されない。有機化合物としてはポリシロキサン - 有機ブロックコポリマーやポリシロキサン - 有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位（Si - O - Si）を含むものではなく、構成元素として C、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものであ

ることが好ましい。シロキサン単位を含むもの場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

【0013】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0014】(A)成分の有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機単量体系化合物に分類できる。

【0015】有機重合体系化合物としては例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、
10 ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0016】また有機単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0017】(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(I)
20 一般式(I)

【0018】

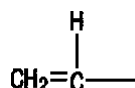
【化1】



【0019】(式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0020】

【化2】

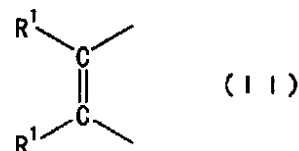


【0021】で示される基が特に好ましい。

【0022】(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式(II)

【0023】

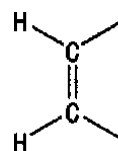
【化3】



【0024】(式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0025】

【化4】

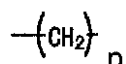
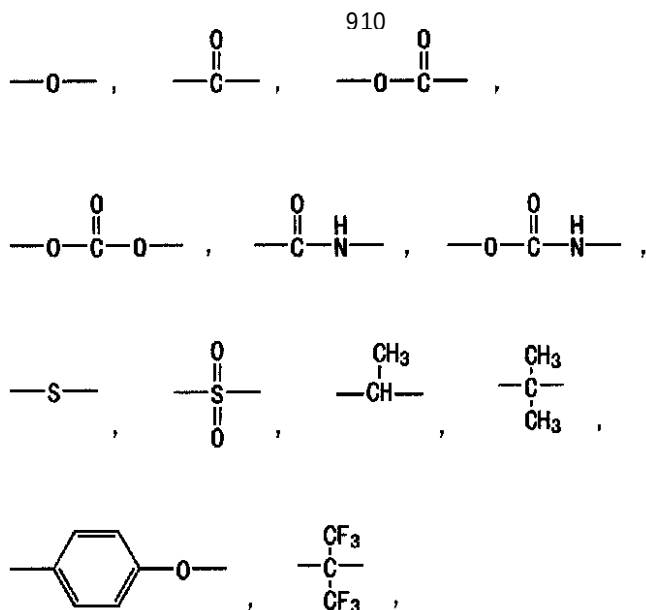


【0026】で示される脂環式の基が特に好ましい。

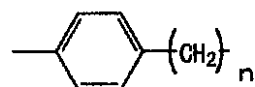
【0027】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(A)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に限定されないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

30 【0028】

【化5】



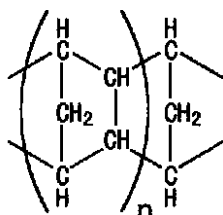
(nは1～10の数を表す。)



(nは0～4の数を表す。)

【0029】

【化6】



(nは0～4の数を表す。)

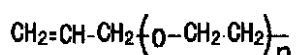
【0030】が挙げられる。また、これらの2個以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2個以上の置換基を構成していてもよい。

【0031】以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

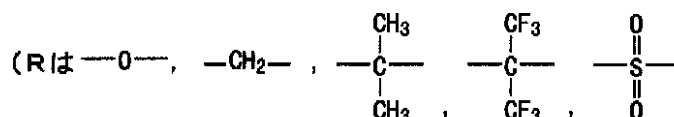
10

【0032】

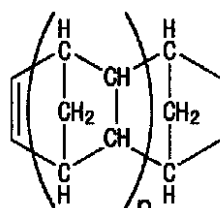
【化7】



(n は $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。)



から選ばれる 2 値の基を表す。)



(n は $0 \sim 4$ の数を表す。)

【0033】が挙げられる。

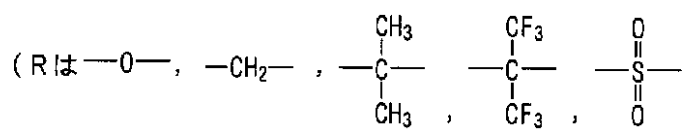
【0034】(A)成分の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1,1,2,2-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類(純度

50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、ジビニルビフェニル、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、1,2-ポリブタジエン

(1,2比率10~100%のもの、好ましくは1,2比率50~100%のもの)、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、

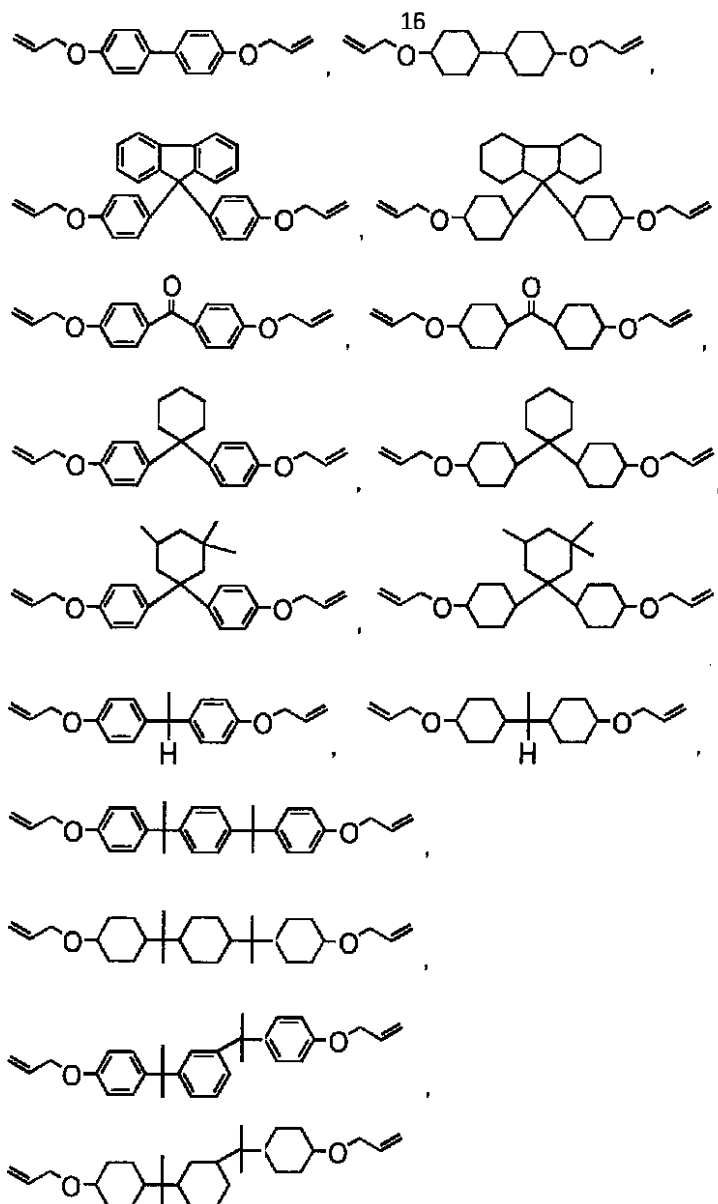
【0035】

【化8】

*C#CCOC(=O)c1ccc(cc1)C(=O)OCC2OC(C#C)OC2C(=O)c3ccc(cc3)C(=O)OCC4OC(C#C)OC4C#C* $(n \div 1)$

【 0 0 3 6 】

【化9】



【0037】の他、従来公知のエポキシ樹脂のグリシジル基をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

【0038】(A)成分としては、上記のように骨格部分と炭素-炭素二重結合とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

【0039】上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点から、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものであればよいが、さらに、1gあたり0.005mol以上含有するものが好まし

く、0.008mol以上含有するものが特に好ましい。

【0040】(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には2を超えることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子当たり1個以下の場合には、(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

【0041】(A)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには100以下の温度において流動性があるものが好ましく、線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、50~100,000の任意のものが好適に使用できる。分子量が100,000以上では一般に原料が高粘度となり作業性に劣るとともに、炭素-炭素二重結合とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。

【0042】また、(A)成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものがより好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子がメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0043】また複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0044】得られる硬化物の着色性および光学特性から、(A)成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、トリアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが好ましく、トリアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

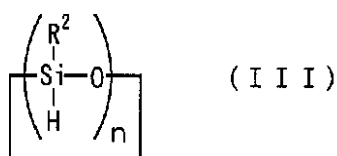
【0045】次に、(B)成分であるSiH基を有する化合物について説明する。

【0046】本発明に使用できるSiH基を有する化合物については特に制限がなく、例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するもの等が使用できる。

【0047】これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状、及び/又は、環状ポリオルガノシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点から、さらに、下記一般式(III)

【0048】

【化10】



【0049】(式中、R²は炭素数1~6の有機基を表し、nは3~10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。なお、一般式(III)で表さ

れる化合物中の置換基R²は、C、H、Oから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。

【0050】また、前記(A)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、鎖状、及び/又は、環状ポリオルガノシロキサンと、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物(以降(E)成分と称する)との反応物も好ましい。この場合、反応物の(A)成分との相溶性をさらに高めるために、反応物から未反応のシロキサン類等を脱揮等により除去したものをを用いることもできる。

【0051】(E)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個含有する有機化合物であって、前記(A)成分と同じ説明のものも使用できる。(E)成分の有機化合物は、(A)成分の有機化合物と同じであってもよく、異なってもよい。また単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。(B)成分の(A)成分に対する相溶性を高くしたい場合には、(E)成分は(A)成分と同一のものが好ましい。

【0052】(E)成分の有機化合物と反応させる鎖状、及び/又は、環状ポリオルガノシロキサンとしては、工業的入手性および反応させる場合の反応性が良好であるという観点からは、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンが好ましい。

【0053】(B)成分としても(A)成分と同様に、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものがより好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子がメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0054】また複屈折率が低い、光弾性係数が低い等のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(B)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0055】光学特性が良好であるという観点からより好ましい(B)成分としては、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビニルシクロヘキセンの反応物、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物、1,3,

5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートとの反応物、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンと2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルの反応物、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンと1, 2, 4 - トリビニルシクロヘキサンの反応物が挙げられ、特に好ましい(B)成分としては、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンとトリアリルイソシアヌレートとの反応物、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンと2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテルの反応物、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンと1, 2, 4 - トリビニルシクロヘキサンの反応物等が挙げられる。

【0056】上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、(B)成分中のSiH基の数(Y)の(A)成分中の炭素 - 炭素二重結合の数(X)に対する比が、 $2.0 \leq Y/X \leq 0.9$ であることが好ましく、 $1.8 \leq Y/X \leq 1.0$ がより好ましい。 $2.0 < Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、十分な強度が得られない場合があり、 $Y/X < 0.9$ の場合は炭素 - 炭素二重結合が過剰となり着色の原因となり得る。

【0057】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

【0058】ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金 - オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金 - ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$)、白金 - ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$)、白金 - ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金 - 炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金 - オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0059】また、白金化合物以外の触媒の例として

は、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

【0060】これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金 - オレフィン錯体、白金 - ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0061】触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるために、SiH基1モルに対して、 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-6} \sim 10^{-2}$ モルの範囲である。

【0062】また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレエート等の1, 2 - ジエステル系化合物、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - ブテン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、 $10^{-2} \sim 10^2$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10$ モルの範囲である。

【0063】さらに本発明の組成物の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパルギルアルコール類、エン - イン化合物類、マレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスホン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1 - 3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジ - t - ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸t - ブチル等が例示される。

【0064】これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレエート、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 - ブテンが好ましい。

【0065】硬化遅延剤の添加量は、使用するヒドロシ

21

リル化触媒1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^3$ モルの範囲が好ましく、より好ましくは1～50モルの範囲である。

【0066】次に、(D)成分について説明する。

【0067】(D)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する化合物であれば特に限定されないが、(A)成分及び/又は(B)成分との相溶性がよいという点においては、化合物としてはポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではない、有機化合物が好ましく、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものであることがより好ましい。

【0068】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0069】(D)成分の化合物は、重合体系の化合物と単量体系化合物に分類できる。

【0070】重合体系化合物としては例えば、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0071】また単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系；直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物、シリコン系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0072】(D)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(I)

【0073】

【化11】



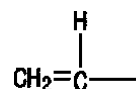
【0074】(式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適である。ま

22

た、原料の入手の容易さからは、

【0075】

【化12】

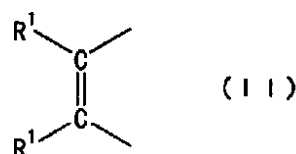


【0076】で示される基が特に好ましい。

【0077】(D)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては、下記一般式(II)

【0078】

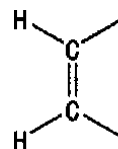
【化13】



【0079】(式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0080】

【化14】

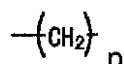


【0081】で示される脂環式の基が特に好ましい。

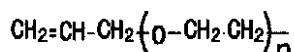
【0082】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合は(D)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2価以上の置換基としては炭素数0～10の置換基であれば特に限定されないが、(D)成分の(A)成分及び/又は(B)成分との相溶性がよくなりやすいという点においては、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0083】

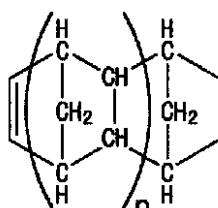
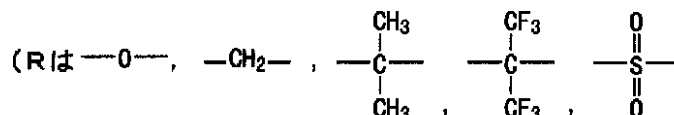
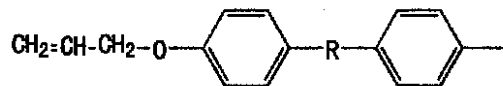
【化15】

*c1ccc(cc1)C(*)

【化 1 7】



(n は $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。)



(n は0~4の数を表す。)

【0088】が挙げられる。

【0089】(D)成分の具体的な例としては、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ドデセン、1-ウンデセン、出光石油化学社製リニアレンなどのような直鎖状脂肪族炭化水素系 α オレフィン類；ノルボルネンなどのような環状脂肪族炭化水素系化合物類；スチレン、 α メチルスチレン、インデンなどのような芳香族炭化水素系化合物；アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテルなどのアリルエーテル類；モノアリルジベンジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートなどの置換イソシアヌレート類；ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェニルシランなどのシリコン化合物などが挙げられる。さらに、片末端アリル化ポリエチレンオキサイド、片末端アリル化ポリプロピレンオキサイドなどのポリエーテル系樹脂；片末端アリル化ポリイソブチレンなどの炭化水素系樹脂；片末端アリル化ポリブチルアクリレート、片末端アリル化ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂；などの片末端にアリル基を有するポリマーあるいはオリゴマー類なども挙げることができる。

【0090】(D)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには100以下の温度において流動性があるものが好ましい。

【0091】構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制約はないが、得られる硬化物が強靱になりやすいという点においては、数平均分子量が300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ま

しく、1000以上であることがさらに好ましく、5000以上であることが最も好ましい。逆に組成物の粘度が低くなりやすく成形性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量は10000以下であることが好ましく、1000以下であることがより好ましく、500以下であることがさらに好ましく、100以下であることが最も好ましい。分子量分布も特に制限ないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。数平均分子量及び分子量分布はゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)を用いて、屈折率(RI)により検出を行い、得られたデータをポリスチレン標準品のデータを基準として解析したポリスチレン換算分子量として求めることができる。

【0092】また、(D)成分としては、着色特に黄変の抑制の観点からフェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものがより好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子がメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

【0093】また複屈折率が低い、光弾性係数が低い等

のように光学特性が良好であるとともに耐候性が良好であるという観点からは、芳香環の(D)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0094】(D)成分のガラス転移温度が存在する場合はこれについても特に限定はなく種々のものが用いられるが、得られる硬化物が強靱となりやすいという点においては、ガラス点転移温度は100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、0以下であることがさらに好ましい。好ましい樹脂の例としてはポリブチルアクリレート樹脂などが挙げられる。逆に得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、ガラス転移温度は100以上であることが好ましく、120以上であることがより好ましく、150以上であることがさらに好ましく、170以上であることが最も好ましい。ガラス転移温度は粘弾性測定において $\tan \delta$ が極大を示す温度として求めることができる。

【0095】(D)成分としてはその他の架橋性基を有していてもよい。この場合の架橋性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基などが挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、架橋性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

【0096】上記のような(D)成分としては単一のものをを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

【0097】(D)成分の配合量としては特に限定はないが、組成物全体の5~50重量%が好ましく、5~20重量%がさらに好ましい。少ないと得られる硬化物が脆くなりやすいし、多いと耐熱性(高温での弾性率)が低くなりやすい。官能基数で言うと、(A)成分中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数をM、(D)成分中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数をNとしたとき、 $0.01 < (N/M) < 0.5$ であることが好ましく、 $0.01 < (N/M) < 0.2$ であることがより好ましい。少ないと得られる硬化物が脆くなりやすいし、多いと耐熱性(高温での弾性率)が低くなりやすい。

【0098】(D)成分としては目的とする光の透過率が80%以上であるものが好ましい。この場合目的とする光とは用途によって異なるが、例えば用途が液晶表示装置のような表示装置の場合は目的とする光は可視光であり、用途が発光ダイオードの場合は発光素子から発せられる光である。(D)成分の光の透過率は厚さ1mm相当での光の透過率であり、分光光度計などの従来公知の方法によって測定することによって求められる。

【0099】(D)成分の屈折率としては、(A)成分、(B)成分、および(C)成分からなる硬化性組成物を硬化させた硬化物の屈折率との差が ± 0.05 以下であることが好ましい。屈折率はアッペ屈折計によって測定することによって求められる。

【0100】(D)成分は(A)成分及び/又は(B)成分に溶かして均一な状態として混合してもよいが、(A)成分に混合するほうが好ましい。(B)成分と混合すると貯蔵安定性が低下しやすい。

【0101】成形時のボイドの問題が少なく成形性が良好となりやすいという点においては、(D)成分としては、90における蒸気圧が100kPa以下であることが好ましく、50kPa以下であることがより好ましく、10kPa以下であることがさらに好ましく、1kPa以下であることが最も好ましい。蒸気圧はオスマーの気液平衡測定装置を用いて測定することができる。

【0102】本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点から、組成物を硬化させて得られる硬化物のTgが50以上となるものが好ましく、100以上となるものがさらに好ましく、150以上となるものが特に好ましい。

【0103】本発明の組成物をそのままフィルムなどに成形することも可能であるが、該組成物を有機溶剤に溶解してワニスとすることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる(A)成分1gに対し、0~10mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5mLの範囲で用いるのがさらに好ましく、1~3mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化などの溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラックなどの問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0104】本発明の組成物には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、カップリング剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。な

お、カップリング剤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としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。好ましいシランカップリング剤としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【0105】本発明の組成物には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、組成物の流動性の防止、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては光学特性を低下させない、微粒子状のものが好ましく、アルミナ、水酸化アルミニウム、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカや疎水性超微粉シリカ、タルク、硫酸バリウム等を挙げることができる。

【0106】フィラーを添加する方法としては、例えばアルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマーあるいはオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で無機フィラーを生成させる方法も挙げることができる。

【0107】また更に、本発明の組成物の特性を改質する目的で、種々の熱硬化性樹脂を添加することも可能である。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアネート樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂等が例示されるがこれに限定されるものではない。これらのうち、透明性が高く接着性等の実用特性に優れるという観点から、透明エポキシ樹脂が好ましい。

【0108】透明エポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAジグリシジルエーテル、2,2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノール-3,4-エポキシシクロヘキサノール、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スピロ-(3,4-エポキシシクロヘキサノール)-1,3-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1,2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジレイソシアヌレート、モノアリルジグリシジレイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジレイソシアヌレート等のエポキシ樹脂を、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物等の脂肪族酸無水物で硬化させるものが挙げられる。これらのエポキシ樹脂あるいは硬化剤はそれぞれ単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

【0109】さらに、本発明の組成物には種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体や、特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤、光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、シリカ、石英ガラス等の酸化ケイ素、タルク、炭酸カルシウム、メラミン樹脂、CTUGアナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のような各種無機あるいは有機拡散材、ガラス、アルミノシリケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化ボロン等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

【0110】発光ダイオード特性改善のための添加剤は均一に含有させても良いし、含有量に傾斜を付けて含有させてもよい。この様なフィラー含有樹脂部は発光面前面のモールド部材用の樹脂を型に流した後、引き続いて、フィラーを含有させた樹脂を流し発光面後方のモールド部材として形成させることができる。また、モールド部材形成後リード端子を表裏両面からテープを張り付けることによって覆い、この状態でリードフレーム全体をフィラー含有樹脂を溜めたタンク内に発光ダイオードのモールド部材の下半分を浸漬した後、引き上げて乾燥させフィラー含有樹脂部を形成させても良い。

【0111】本発明で言う光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。

【0112】より具体的には、液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどの液晶表示装置周辺材料である。また、次世代フラットパネルディスプレイとし

て期待されるカラー PDP (プラズマディスプレイ) の封止材、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤; また発光ダイオード表示装置に使用される発光素子のモールド材、発光ダイオードの封止材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤; またプラズマアドレス液晶 (PALC) ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム; また有機 EL (エレクトロルミネッセンス) ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤; またフィールドエミッションディスプレイ (FED) における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤である。

【0113】光記録分野では、VD (ビデオディスク)、CD / CD-ROM、CD-R / RW、DVD-R / DVD-RAM、MO / MD、PD (相変化ディスク)、光カード用のディスク基板材料、ピックアップレンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。

【0114】光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、ファインダプリズム、ターゲットプリズム、ファインダーカバー、受光センサー部である。また、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止材、接着剤、フィルムなどである。

【0115】光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止材、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルルル、封止材、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、発光素子の封止材、接着剤などである。光電子集積回路 (OEIC) 周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。

【0116】光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。

【0117】半導体集積回路周辺材料では、LSI、超 LSI 材料用のマイクロリソグラフィー用のレジスト材料である。

【0118】自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、

エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーネス、耐蝕コートである。

【0119】建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。

【0120】次世代の光・電子機能有機材料としては、有機 EL 素子周辺材料、有機フォトリソグラフィ素子、光 - 光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。

【0121】本発明の光学材料用組成物は、あらかじめ混合し、組成物中の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と SiH 基の一部または全部を反応させることによって硬化させて光学材料とすることができる。

【0122】(A) 成分、(B) 成分、(C) 成分の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(A) 成分に (C) 成分を混合したものと、(B) 成分を混合する方法が好ましい。(A) 成分、(B) 成分の混合物に (C) 成分を混合する方法だと反応の制御が困難である。(B) 成分に (C) 成分を混合したものに (A) 成分を混合する方法をとる場合は、(C) 成分の存在下では (B) 成分が環境中の水分と反応性を有するため、貯蔵中などに変質することもある。なお、(D) 成分については (A) 成分、(B) 成分のいずれか又は両方に混合しておいてもよいが、(B) 成分と混合すると貯蔵安定性が低下しやすいため (A) 成分に混合するほうが好ましい。具体的には、(A) 成分に (C) 成分、(D) 成分を混合したものと、(B) 成分を混合することが好ましい。

【0123】組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)、(D) 各成分の必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応 (B ステージ化) させてから成形などの処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0124】硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0125】反応温度としては種々設定できるが、例えば 30 ~ 300 の温度が適用でき、100 ~ 250 がより好ましく、150 ~ 200 がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0126】反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。一定の温度で行うより多段階的あるいは連続的に温度を上昇させながら反応させた方が、歪のない均一な硬化物が得られやすいので好ましい。

【0127】反応時間も種々設定できるが、高温短時間で反応させるより、比較的低温長時間で反応させた方が、歪のない均一な硬化物が得られやすいので好ましい。

【0128】反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。発生する揮発分を除きやすいという点においては、減圧状態で反応させることが好ましい。

【0129】硬化させて得られる光学材料の形状も用途に応じて種々と異なるので特に限定されないが、例えばフィルム状、シート状、チューブ状、ロッド状、塗膜状、バルク状などの形状とすることができる。

【0130】成形する方法も従来の熱硬化性樹脂の成形方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、キャスト法、プレス法、注型法、トランスファー成形法、コーティング法、RIM法などの成形方法を適用することができる。成形型は研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテフタレート板、ポリメチルメタクリレート板等を適用することができる。また、成形型との離型性を向上させるためポリエチレンテフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリイミドフィルム等を適用することができる。

【0131】成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために組成物あるいは一部反応させた組成物を遠心、減圧などにより脱泡する処理、プレス時に一旦圧力を開放する処理などを適用することもできる。

【0132】本発明の光学材料を用いて液晶表示装置を製造することができる。

【0133】この場合、本発明の光学材料を液晶用プラスチックセル、偏光板、位相差板、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムとして使用し、通常の方法によって液晶表示装置を製造すればよい。

【0134】本発明の光学材料を用いて発光ダイオードを製造することができる。この場合、発光ダイオードは上記したような硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができる。

【0135】この場合発光素子とは、特に限定なく従来公知の発光ダイオードに用いられる発光素子を用いることができる。このような発光素子としては、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法といった各種方法によって、必要に応じてGaN、AlN等のバッファ

層を設けた基板上に半導体材料を積層して作成したものが挙げられる。この場合の基板としては、各種材料を用いることができるが、例えばサファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN単結晶等が挙げられる。これらのうち、結晶性の良好なGaNを容易に形成でき、工業的利用価値が高いという観点からは、サファイアを用いることが好ましい。

【0136】積層される半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaIn、InGaAlN、SiC等が挙げられる。これらのうち、高輝度が得られるという観点からは、窒化物系化合物半導体($\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$)が好ましい。このような材料には付活剤等を含んでいてもよい。

【0137】発光素子の構造としては、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合やダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一あるいは多重量子井戸構造とすることもできる。

【0138】発光素子はパッシベーション層を設けていてもよいし、設けなくてもよい。

【0139】発光素子には従来知られている方法によって電極を形成することができる。

【0140】発光素子上の電極は種々の方法でリード端子等と電気接続できる。電気接続部材としては、発光素子の電極とのオーミック性機械的接続性等が良いものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウムやそれらの合金等を用いたボンディングワイヤーが挙げられる。また、銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂で充填した導電性接着剤等を用いることもできる。これらのうち、作業性が良好であるという観点からは、アルミニウム線或いは金線を用いることが好ましい。

【0141】上記のようにして発光素子が得られるが、本発明の発光ダイオードにおいては発光素子の光度としては垂直方向の光度が1cd以上であれば任意のものを用いることができるが、垂直方向の光度が2cd以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、3cd以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

【0142】発光素子の発光出力としては特に限定なく任意のものを用いることができるが、20mAにおいて1mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて4mW以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

【0143】発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで種々のものを用いることができるが、主発光ピーク波長が550nm以下のものを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。

【0144】用いる発光素子は一種類で単色発光させて

も良いし、複数用いて単色或いは多色発光させても良い。

【0145】本発明の発光ダイオードに用いられるリード端子としては、ボンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なものが好ましく、リード端子の電気抵抗としては、 $300\mu\Omega - \text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\mu\Omega - \text{cm}$ 以下である。これらのリード端子材料としては、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅や、これらに銀、ニッケル等をメッキしたものが挙げられる。これらのリード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

【0146】本発明の発光ダイオードは上記したような硬化性組成物によって発光素子を被覆することによって製造することができるが、この場合被覆とは、上記発光素子を直接封止するものに限らず、間接的に被覆する場合も含む。具体的には、発光素子を本発明の硬化性組成物で直接従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等の封止樹脂やガラスで発光素子を封止した後に、その上あるいは周囲を本発明の硬化性組成物で被覆してもよい。また、発光素子を本発明の硬化性組成物で封止した後、従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールドングしてもよい。以上のような方法によって屈折率や比重の差によりレンズ効果等の種々の効果をもたせることも可能である。

【0147】封止の方法としても各種方法を適用することができる。例えば、底部に発光素子を配置させたカップ、キャビティ、パッケージ凹部等に液状の硬化性組成物をディスペンサーその他の方法にて注入して加熱等により硬化させてもよいし、固体状あるいは高粘度液状の硬化性組成物を加熱する等して流動させ同様にパッケージ凹部等に注入してさらに加熱する等して硬化させてもよい。この場合のパッケージは種々の材料を用いて作成することができ、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ABS樹脂等を挙げることができる。また、モールド型枠中に硬化性組成物をあらかじめ注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後硬化させる方法も適用することができるし、発光素子を挿入した型枠中にディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等により硬化性組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。さらに、単に液状または流動状態とした硬化性組成物を発光素子上に滴下あるいはコーティングして硬化させてもよい。あるいは、発光素子上に孔版印刷、スクリーン印刷、あるいはマスクを介して塗布すること等により硬化性組成物を成形させて硬化させることもできる。その他、あらかじめ板状、あるいはレンズ形状等に部分硬化あるいは硬化させた硬化性組成物を発光素子上に固定する方法に

よってもよい。さらには、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド剤として用いることもできるし、発光素子上のパッシベーション膜として用いることもできる。また、パッケージ基板として用いることもできる。

【0148】被覆部分の形状も特に限定されず種々の形状をとることができる。例えば、レンズ形状、板状、薄膜状、特開平6-244458記載の形状等が挙げられる。これらの形状は硬化性組成物を成形硬化させることによって形成してもよいし、硬化性組成物を硬化した後に後加工により形成してもよい。

【0149】本発明の発光ダイオードは、種々のタイプとすることができ、例えば、ランプタイプ、SMDタイプ、チップタイプ等いずれのタイプでもよい。SMDタイプ、チップタイプのパッケージ基板としては、種々のものが用いられ、例えば、エポキシ樹脂、BTレジン、セラミック等が挙げられる。

【0150】その他、本発明の発光ダイオードには従来公知の種々の方式が適用できる。例えば、発光素子背面に光を反射あるいは集光する層を設ける方式、封止樹脂の黄変に対応して補色着色部を底部に形成させる方式、主発光ピークより短波長の光を吸収する薄膜を発光素子上に設ける方式、発光素子を軟質あるいは液状の封止材で封止した後周囲を硬質材料でモールドングする方式、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す蛍光体を含む材料で発光素子を封止した後周囲をモールドングする方式、蛍光体を含む材料をあらかじめ成形してから発光素子とともにモールドする方式、特開平6-244458に記載のとおりモールドング材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減させるためにパッケージを2段階の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式、等を挙げることができる。

【0151】本発明の発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的には、例えばバックライト、照明、センサー光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができる。

【0152】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1) 200mLの二口フラスコに、磁気攪拌子、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン50g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)11.3μL、トリアリルイソシアヌレート5.0g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン37.04gを加えて、90のオ

イルバス中で30分加温、攪拌した。さらに130の
オイルバス中で2時間加熱還流させた。1-エチニル-
1-シクロヘキサノール176mgを加えた。未反応の
1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン
およびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこ
のものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシ
ロキサンのSiH基の一部がトリアリルイソシアヌレー
トと反応したもの(部分反応物Aと称す)であることが
わかった。

(実施例1) トリアリルイソシアヌレート2.5gと、
合成例1で合成した部分反応物A3.0gと、数平均分
子量2500で、90において1kPa以下の蒸気圧
を有する片末端アリル化ポリブチルアクリレート1.1
gとをカップ中で混合し、硬化性組成物とした。合成例
1で示したように部分反応物Aは本発明の(C)成分と
しての白金ビニルシロキサン錯体を含有している。この
ものを、2枚のガラス板に0.5mm厚みのシリコン
ゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセル
に流し、90/16時間、100/1時間、120/1時間、150/10時間加熱を行い無色透明
のシート状硬化物を得た。得られた硬化物は硬質で表面
タックを有しないものであった。

(比較例) ポリブチルアクリレートを用いなかった以外
は実施例と同様にして無色透明のシート状硬化物を得
た。得られた硬化物は硬質で表面タックを有しないもの
であった。

(測定例1) 実施例1および比較例で作成した硬化物
を用いてJISK6911に準じた方法で曲げ試験を行っ
たところ、比較例で作成した硬化物は試験中に破断した
が、実施例で作成した硬化物は破断しなかった。実施例
の硬化物が強靱性が高いことがわかる。

(測定例2) 実施例1で作成した硬化物をスガ試験機S
X120型キセノンウェザーメーター(ブラックパネル
温度63、照射2時間中降雨18分)にて70時間照
射して硬化物の状態を目視で観察した。硬化物は黄変が
みられず、無色透明の状態を保った。

(実施例2) 実施例1のようにして作成したシート状硬
化物を適当な形状に切断し、キャンタイプ用の金属キャ
ップに設けた光透過用窓の部分に固定する。一方で、M
OCVD(有機金属気相成長)法によりサファイア基板
上に形成した、SiとZnがドーブされたInGa活性層をn型とp型のAlGa
Nクラッド層で挟んだダブルヘテロ構造の発光素子を用意する。続いて、この発
光素子をキャンタイプ用の金属のステムに載置した後、p
電極、n電極をそれぞれのリードにAu線でワイヤーボ
ンディングする。これを上記のキャンタイプ用の金属キャ
ップで気密封止する。この様にしてキャンタイプの発
光ダイオードを作成することができる。

(実施例3) 洗浄したサファイア基板上にMOCVD
(有機金属気相成長)法により、アンドープの窒化物半

導体であるn型GaN層、Siドーブのn型電極が形成
されn型コンタクト層となるGaN層、アンドープの窒
化物半導体であるn型GaN層、次に発光層を構成する
バリア層となるGaN層、井戸層を構成するInGa
N層、バリア層となるGaN層(量子井戸構造)、発光層
上にMgがドーブされたp型クラッド層としてAlGa
N層、Mgがドーブされたp型コンタクト層であるGaN
層を順次積層させる。エッチングによりサファイア基
板上の窒化物半導体に同一面側で、pn各コンタクト層
表面を露出させる。各コンタクト層上に、スパッタリ
ング法を用いてAlを蒸着し、正負各電極をそれぞれ形成
させる。出来上がった半導体ウェハーをスクライブラ
インを引いた後、外力により分割させ発光素子を形成さ
せる。

【0153】表面に銀でメッキされた鉄入り銅から構成
されるマウントリードのカップ底面上に、ダイボンド樹
脂としてエポキシ樹脂組成物を利用して上記発光素子を
ダイボンドする。これを170で75分加熱しエポキ
シ樹脂組成物を硬化させ発光素子を固定する。次に、発
光素子の正負各電極と、マウントリード及びインナーリ
ードとをAu線によりワイヤーボンディングさせ電氣的
導通を取る。

【0154】実施例1と同様にして調製した硬化性組成
物を砲弾型の型枠であるキャストケース内に注入
させる。上記の発光素子がカップ内に配置されたマウン
トリード及びインナーリードの一部をキャストケース
内に挿入し1001時間の初期硬化を行う。キャ
スティングケースから発光ダイオードを抜き出し、窒
素雰囲気下において1201時間で硬化を行う。これ
により砲弾型等のランプタイプの発光ダイオードを作成
することができる。

(実施例4) 実施例3に記載の方法で硬化性組成物およ
び発光素子を作成する。

【0155】エッチングにより一対の銅箔パターンをガ
ラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード
電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂
を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発
光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線で
ワイヤーボンディングし電氣的導通を取る。基板上にマスク
兼側壁として貫通孔があいたガラスエポキシ樹脂をエ
ポキシ樹脂により固定配置させる。この状態で真空装置内
に配置させると共に発光素子が配置されたガラスエ
ポキシ樹脂基板上に硬化性組成物をディスペンスし、貫
通孔を利用したキャビティ内に硬化性組成物を充填する。
この状態で、1001時間、さらに1501時間硬化
させる。各発光ダイオードチップごとに分割させるこ
とでチップタイプ発光ダイオードを作成することができ
る。

(実施例5) 実施例3に記載の方法で硬化性組成物およ
び発光素子を作成する。

【0156】インサート成形によりPPS樹脂を用いてチップタイプ発光ダイオードのパッケージを形成させる。パッケージ内は、発光素子が配される開口部を備え、銀メッキした銅板を外部電極として配置させる。パッケージ内部で発光素子をエポキシ樹脂を用いてダイボンドして固定する。導電性ワイヤーであるAu線を発光素子の各電極とパッケージに設けられた各外部電極とにそれぞれワイヤーボンディングし電氣的に接続させる。パッケージ開口部内にモールド部材として硬化性組成物を充填する。この状態で、100 1時間、さらに15 10 0 1時間硬化させる。この様にして、チップタイプ発光ダイオードを作成することができる。

(実施例6) 実施例3に記載の方法で硬化性組成物および発光素子を作成する。

【0157】硬化性組成物を90 30分加熱してBステージ化する。

【0158】エッチングにより一対の銅箔パターンをガラスエポキシ樹脂上に形成させることによって、リード電極を持った基板を形成する。発光素子をエポキシ樹脂を用いてガラスエポキシ樹脂上にダイボンドする。発光素子の各電極と、各リード電極とをそれぞれAu線でワイヤボンディングし電氣的導通を取る。上記Bステージ化した硬化性組成物を用いてトランスファー成形により発光素子およびリード電極の一部を封止する。SMDタイプの発光ダイオードを作成することができる。

【0159】(実施例7) 実施例2と同様に順次積層された窒化物半導体において、RIE(反応性イオンエッチング)装置でp型窒化物半導体層側からエッチングを行い、負電極が形成されるn型コンタクト層の表面を露出させる。次に、最上層にあるp型コンタクト層上のほぼ全面にリフトオフ法によりNi/Auを膜厚60/200 にて積層し、オーミック接触が良好で且つ優れた透過性を有する第一の正電極を形成する。また、上記透光性第一の正電極上の一部にAuを膜厚1μm積層し、正極側ボンディング部となる第二の正電極を形成する。

【0160】一方、エッチングにより露出されたn型コンタクト層の表面にそれぞれターゲットを変えてスパッタリングによりW/Al/W/Auを膜厚200/2000/2000/3000 となるよう積層し、不要なレジスト膜を除去させ負電極を形成し、LED素子とする。これにより、アニーリングを行わなくとも良好なオーミック接触を有する負電極が形成される。また、負電極はボンディング部となるが、上記構成により強い機械的強度を有するため、安定して駆動することが可能なLED素子が得られる。

【0161】次に、パターニングにより、各電極のボンディング部のみを露出させ素子表面全体に接してSiO₂からなる絶縁性無機化合物層を連続的に形成し、LED素子とする。上記絶縁性無機化合物層は少なくとも短絡を防止できるように形成されていればよく、上記正電

極と上記負電極の間の半導体層上面に設けられていればよい。このように絶縁性無機化合物層を設けることは、小型化された発光素子を信頼性高く実装するにあたり非常に重要である。絶縁性無機化合物層の材料は、少なくとも絶縁性であれば良く、例えばSiO₂、TiO₂、Al₂O₃、Si₃N₄等からなる単層又は複数層を用いることができる。

【0162】また、本実施例では、上記絶縁性無機化合物層を発光素子の端面まで連続して設けている。これにより、基板の削られた端面及び露出面を高温高湿から保護することができ、厳しい環境条件下での長期間使用に際しても高い信頼性を維持することが可能な発光素子が得られる。また、サファイア基板や窒化ガリウムと直接接して設けられる絶縁性無機化合物層は、それぞれ接する部材と近い熱膨張係数を有することが好ましく、これにより更に信頼性を高めることができる。ちなみに、各材料の熱膨張係数は、サファイア基板が7.5~8.5×10⁻⁶/K、窒化ガリウムが3.2~5.6×10⁻⁶/K、二酸化珪素が0.3~0.5×10⁻⁶/K、窒化シリコンが2.5~3.0×10⁻⁶/Kである。

【0163】本実施例で使用する発光素子は、発光層で発光された光の多くは上下の層との境界面にて全反射され、発光端部から光密度高く発光する傾向にある。このような発光素子を直接樹脂にて被覆すると、これらに発光素子からの光や熱が集中するため、隣接する樹脂部が局部的に著しく劣化される。これが起因となり、発光ダイオードに色調変化や信頼性低下が生じると考えられる。そこで本実施例では、絶縁性無機化合物層を表面に有する発光素子を、上記絶縁性無機化合物層と比較的密着性が高い傾向にあり且つ耐光性及び耐熱性に優れた本発明の硬化性組成物にて直接被覆することにより、上記発光領域端部から発光される光を効率よく外部へ取り出し、界面における劣化を抑制し、信頼性の高い発光装置を提供する。

【0164】また、上記発光端部とは、発光層及びn型コンタクト層端部を示す。そこで、これらの端部に設けられる絶縁性無機化合物層は、n型コンタクト層としてよく用いられるGaNよりも屈折率が小さい無機物にて構成することが好ましい。これにより、硬化性組成物の劣化を抑制することができる。更に、前記絶縁性無機化合物を、例えば、発光素子の発光端部に直接接する第一の層としてSiO₂を、該第一の層に接して該第一の層よりも屈折率の大きい第二の層としてTiO₂を積層したTiO₂/SiO₂や、TiO₂/MgF₂等の2層構造や、SiO₂/Al/SiO₂のように絶縁膜と金属の積層によって形成した3層構造からなる光学多層膜を設けることにより、反射性を持たせることもできる。複数層の場合、膜厚は5000 以上5μm以下が好ましく、1μm以上3μm以下がより好ましい。

【0165】また、無機化合物層を表面に有する発光素子を直接本発明の硬化性組成物にて被覆する場合、光屈折や熱膨張を考慮し、上記無機化合物層は珪素を含有するものが好ましい。珪素を含有する無機化合物層とは、前記無機化合物中に少なくとも珪素が含有されていれば特に限定されず、具体的には、 SiO_2 、 SiN 、 SiON 、及び SiH_4 等からなる無機化合物層が挙げられる。また、珪素を含有する無機化合物層を設けこの無機化合物層を本発明の硬化性組成物にて直接被覆すると、他の無機化合物層を設けた場合と比較して信頼性が向上し、高温高湿等の環境条件下においても高い信頼性及び光学特性を維持することができる傾向にある。この理由は定かでないが、珪素を含有する無機化合物層が本発明の硬化性組成物と親和性が良く密着性の高い界面を形成し、水分や外気の侵入が抑制されているためだと考えられる。

【0166】上記のように形成されたLED素子を有するウエハをスクライブ可能な基板厚まで研磨工程によって削り、基板面が粘着シートに接触するように粘着シート上に載置し、スクライブ工程によってチップ状に分割する。分割されたLEDチップを実施例5と同様のパッケージ内部に同様の方法にて固定し、Au線によりワイヤーボンディングさせ電氣的に接続させる。

【0167】また、蛍光体は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蓚酸で共沈させた。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムを混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アルミニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400の温度で3時間焼成して焼成品を得る。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して形成させる。形成された $(\text{Y}_{0.6}\text{Gd}_{0.4})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ：Ce蛍光物質25重量部、実施例1記載の方法にて得られた硬化性組成物100重量部を十分攪拌させてなる混合溶液にて、上記パッケージ内の発光素子を被覆し第一の層を形成する。次に、実施例1記載の方法にて得られた硬化性組成物よりも(D)成分の少ない第二の硬化性組成物にて前記第一の層上に第二の層を形成する。このようにして得られた発光ダイオードは、前記発光素子上に、前記蛍光体を含有する第一の層と前記蛍光体を含まない第二の層とが順に積層された封止材を有している。

【0168】一般に、蛍光体を含有する第一の層上に、該第一の層より透光性の高い第二の層(第一の層より蛍光体の含有量が少ない、又は、蛍光体を含有しない層)を積層する場合、これらの界面に熱応力が集中する傾向にある。そこで本実施例では、本発明の硬化性組成物が上記(D)成分を調整することで容易に架橋密度を調整することが可能であることに着目し、蛍光体を含有する第一の層に使用する硬化性組成物の(D)成分含有量を、蛍光体を含有しない第二の層に使用する硬化性組成

物における(D)成分含有量よりも多くすることにより、第一の層に蛍光体を配合することによる剛性化を和らげることができる。(D)成分の含有量は、前記第一の層の蛍光体含有後の塗布液と前記第二の層の塗布液とが同様の柔軟性を有する程度にそれぞれ調整されることが好ましい。これにより、表面の機械的強度を維持しつつ耐熱性に優れた発光ダイオードを形成することができる。このように、本発明は、光学特性に影響を与えることなく信頼性を高めることができる。

【0169】また本発明の発光ダイオードは、Pbを有していない、高融点値を有する導電部材にて実装しても、色度変動や信頼性低下を生じないため、環境に優しい表示装置を実現することができる。

【0170】また、本発明の封止材は、熱応力における柔軟性を有する硬化物である。従来、熱応力に柔軟性を有する樹脂として、ゴム状弾性樹脂、ゲル樹脂等が知られているが、これらの樹脂は架橋密度が低い又は架橋構造を有さないで機械的強度が弱く、またタック性を有するため異物が付着しやすい等の問題点を有しており、最表面部となる発光面として形成するには不向きであった。これに対し本発明の硬化性組成物は、異物を付着したり実装器具にて損傷を受ける恐れがない。このように本発明は、本発明の硬化性組成物を用いることにより、発光素子及びワイヤ部分の被覆部材と発光装置の表面部となる発光面の部材を一体成形することができ、量産性及び作業性に優れた発光ダイオードを得ることができる。また、太陽光に対しても優れた耐光性を有するため、屋外用表示基板に実装されても発光面は変色されず良好な信頼性を維持することができる。

【0171】本発明では、各構成部材に無機蛍光物質や有機蛍光物質等、種々の蛍光物質を含有させることが出来る。このような蛍光物質の一例として、無機蛍光体である希土類元素を含有する蛍光体がある。希土類元素含有蛍光体として、具体的には、Y、Lu、Sc、La、Gd及びSmからなる群より選択される少なくとも1つの元素と、Al、Ga及びInからなる群より選択される少なくとも1つの元素とを有するざくろ石型蛍光体が挙げられる。特に、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物系蛍光体が好ましく、所望に応じてCeに加えTb、Cu、Ag、Au、Fe、Cr、Nd、Dy、Ni、Ti、Eu、及びPr等を含有させることも可能である。また、本発明の封止部材に、上記発光素子の光の一部を吸収し他の波長の光を発光することが可能で且つ表面に上記硬化性組成物と共通な無機元素が含有する物質をコーティングされた無機蛍光物質を添加すると、これらの界面は化学結合等により良好な密着性を有する傾向にある。また、上記蛍光物質は上記構成とすることにより上記硬化性組成物中にて良好に分散した状態で固着される。これにより、上記無機蛍光物質の光吸収率及び光取り出し効率が向上され高輝度で均一に

発光することが可能な色変換型発光ダイオードが得られる。

【０１７２】（実施例８）実施例７と同様の方法にて、パッケージ内に発光素子を載置しワイヤにて電氣的接続を取る。ここでパッケージの開口部を除く表面にレジスト膜を形成する。このようにＬＥＤチップが載置されたパッケージを純水が入った容器内に配置させる。

【0173】他方、粒子状蛍光体は、Y、Gd、Ceの希土類元素を化学量論比で酸に溶解した溶解液を蔭酸で共沈させる。これを焼成して得られる共沈酸化物と、酸化アルミニウムと混合して混合原料を得る。これにフラックスとしてフッ化アルミニウムを混合して坩堝に詰め、空气中1400の温度で3時間焼成して焼成品を得る。焼成品を水中でボールミルして、洗浄、分離、乾燥、最後に篩を通して $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$ ：Ce蛍光体を形成する。こうして得られた蛍光物質を SiO_2 ゾル中に分散させてなる混合溶液を形成する。

【0174】次に、酢酸でpHを5.0に調整した後、直ちにパッケージが配置された容器中に上記混合溶液を20一挙に注入する。静置後 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}$:Ce蛍光体はパッケージの開口部及び発光素子上に沈降する。容器内の廃液を除去しLEDチップ上*

*に粒子状蛍光体が堆積したパッケージを120℃で乾燥させる。

【 0 1 7 5 】次に、容器から発光ダイオードを取り出して発光ダイオードの非発光部に付着した粒子状蛍光体をレジストマスクごとと除去する。こうして得られた発光ダイオードは、LEDチップ上とパッケージ底面との膜厚が共に約40 μmと略等しい無機化合物層を有する。さらに、LEDチップや粒子状蛍光体を外部応力、太陽光、水分及び塵埃などから保護する目的で、無機化合物層が形成されたパッケージ開口部内にモールド部材として実施例1と同様に調製された硬化性組成物を充填し、150℃にて5時間硬化させる。

【0176】こうして得られた発光ダイオードは、耐久性に優れ且つ他の部材との線膨張係数差が緩和された封止部材にて構成されているため、厳しい環境下での使用や長時間の使用に際しても色ズレや色むらが生じることなく、優れた信頼性を有している。

【０１７７】
【発明の効果】本発明の組成物から製造した材料は、光学的透明性が高く、光劣化が少なく、強靱性を有し、かつ、硬質であり表面タック性を有さない光学材料に適した材料である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
G 0 2 F 1/1333	5 0 0	G 0 2 F 1/1333	5 0 0
1/1335		1/1335	
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N

(72)発明者 津村 学
大阪府摂津市鳥飼西5丁目2-23浩然寮A
101

(72)発明者 坂本 晴美
大阪府摂津市鳥飼和道1丁目8-28サニ
コート401号室

(72)発明者 藤田 雅幸
大阪府摂津市鳥飼西5丁目5-32-102

(72)発明者 蔵本 雅史
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日垂化
学工業株式会社内

(72)発明者 三木 倫英
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化
学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H090 JB03 JB05
2H091 FA08X FA08Z FA11X FB02
GA16 LA12 LA20
4J002 AC04X BB20Y BC01X BG04X
BG04Y CC03X CC03Y CC09X
CF00X CF00Y CF16X CF16Y
CG00X CG00Y CH00X CH00Y
CH05Y CH07X CL00X CL00Y
CM04X CM04Y CP03Y CP04W
DA116 DD006 DD076 DE016
EA017 EA019 EA027 EA029
EA047 EA049 ED027 ED029
ED057 EH007 EH147 EJ019
EJ027 EJ037 EU187 EU197
EU199 EW016 EW066 EX019
EX038 EX039 EZ006 FB296
FD010 FD150 FD156 FD200
GJ01 GJ02 GL00 GN00 GP00
GQ00
5F041 AA34 AA43 AA44 CA40 DA43
EE25

专利名称(译)	用于光学材料的组合物，光学材料，其制造方法，液晶显示装置和使用其的发光二极管		
公开(公告)号	JP2002341101A	公开(公告)日	2002-11-27
申请号	JP2002045381	申请日	2002-02-21
[标]申请(专利权)人(译)	钟渊化学工业株式会社		
申请(专利权)人(译)	钟渊化学工业株式会社 日亜化学工业株式会社		
[标]发明人	大内克哉 津村学 坂本晴美 藤田雅幸 藏本雅史 三木倫英		
发明人	大内 克哉 津村 学 坂本 晴美 藤田 雅幸 藏本 雅史 三木 倫英		
IPC分类号	G02F1/1333 C08K5/00 C08L47/00 C08L83/05 C08L101/02 G02B1/04 G02F1/1335 H01L33/32 H01L33/50 H01L33/56 H01L33/00		
FI分类号	G02B1/04 C08K5/00 C08L47/00 C08L83/05 C08L101/02 G02F1/1333.500 G02F1/1335 H01L33/00.N H01L23/30.F H01L33/00.186 H01L33/00.410 H01L33/00.424 H01L33/32 H01L33/50 H01L33/56		
F-TERM分类号	2H090/JB03 2H090/JB05 2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FB02 2H091/GA16 2H091/LA12 2H091/LA20 4J002/AC04X 4J002/BB20Y 4J002/BC01X 4J002/BG04X 4J002/BG04Y 4J002/CC03X 4J002/CC03Y 4J002/CC09X 4J002/CF00X 4J002/CF00Y 4J002/CF16X 4J002/CF16Y 4J002/CG00X 4J002/CG00Y 4J002/CH00X 4J002/CH00Y 4J002/CH05Y 4J002/CH07X 4J002/CL00X 4J002/CL00Y 4J002/CM04X 4J002/CM04Y 4J002/CP03Y 4J002/CP04W 4J002/DA116 4J002/DD006 4J002/DD076 4J002/DE016 4J002/EA017 4J002/EA019 4J002/EA027 4J002/EA029 4J002/EA047 4J002/EA049 4J002/ED027 4J002/ED029 4J002/ED057 4J002/EH007 4J002/EH147 4J002/EJ019 4J002/EJ027 4J002/EJ037 4J002/EU187 4J002/EU197 4J002/EU199 4J002/EW016 4J002/EW066 4J002/EX019 4J002/EX038 4J002/EX039 4J002/EZ006 4J002/FB296 4J002/FD010 4J002/FD150 4J002/FD156 4J002/FD200 4J002/GJ01 4J002/GJ02 4J002/GL00 4J002/GN00 4J002/GP00 4J002/GQ00 5F041/AA34 5F041/AA43 5F041/AA44 5F041/CA40 5F041/DA43 5F041/EE25 2H190/JB03 2H190/JB05 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA54X 2H191/FA54Z 2H191/FA71X 2H191/FA71Z 2H191/FA83Z 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FA95X 2H191/FA95Z 2H191/FA96X 2H191/FA96Z 2H191/FB02 2H191/FC01 2H191/GA01 2H191/LA01 2H191/PA81 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA54X 2H291/FA54Z 2H291/FA71X 2H291/FA71Z 2H291/FA83Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FA95X 2H291/FA95Z 2H291/FA96X 2H291/FA96Z 2H291/FB02 2H291/FC01 2H291/GA01 2H291/LA01 2H291/PA81 4M109/AA01 4M109/BA01 4M109/CA01 4M109/CA02 4M109/CA05 4M109/CA07 4M109/CA12 4M109/CA21 4M109/EA02 4M109/EA07 4M109/EA10 4M109/EB03 4M109/EB04 4M109/EB06 4M109/EB08 4M109/EB12 4M109/EB18 4M109/EC04 4M109/EC11 4M109/EC15 4M109/EE12 4M109/GA01 5F141/AA34 5F141/AA43 5F141/AA44 5F141/CA40 5F142/AA63 5F142/AA76 5F142/AA77 5F142/BA02 5F142/BA13 5F142/BA14 5F142/BA23 5F142/BA32 5F142/CA02 5F142/CC26 5F142/CD13 5F142/CD17 5F142/CG03 5F142/CG13 5F142/CG26 5F142/DA12 5F142/DA14 5F142/DA45 5F142/DA54 5F142/DB03 5F142/FA16 5F142/GA01 5F142/GA10 5F142/GA11 5F142/GA21 5F241/AA34 5F241/AA43 5F241/AA44 5F241/CA40		

优先权	2001048551 2001-02-23 JP
其他公开文献	JP4280449B2 JP2002341101A5
外部链接	Espacenet

摘要(译)

为了提供具有高光学透明性，光降解和韧性的光学材料用组合物，光学材料，其制造方法，液晶显示装置和使用该组合物的发光二极管。 解决方案：（ A ）在一个分子中包含至少两个与SiH基反应的碳-碳双键的有机化合物，（ B ）在一个分子中包含至少两个SiH基的硅。 为了提供一种光学材料用组合物，其包含作为基本成分的化合物，（ C ）氢化硅烷化催化剂和（ D ）在一个分子中含有一个与SiH基反应的碳-碳双键的化合物。

