

(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 G 77/38		C 0 8 G 77/38	2 H 0 9 1
G 0 2 F 1/1333	500	G 0 2 F 1/1333	4 J 0 3 5
	505		5 F 0 4 1
1/1335		1/1335	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21数) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2002 - 63121(P2002 - 63121)	(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3月8日(2002.3.8)	(72)発明者	大内 克哉 大阪府摂津市鳥飼西5丁目5 - 35 - 505
		(72)発明者	井手 正仁 大阪府摂津市鳥飼西5丁目2 - 23浩然寮D202
		最終頁に続く	

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

(57)【要約】

【課題】ヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂において、熱衝撃試験でのクラックの発生が抑制された光学材料用組成物、光学材料、それを用いた液晶表示装置、発光ダイオードおよびそれらの製造方法を提供することである。

【解決手段】(A) アリロキシ基あるいはノおよびメタリロキシ基をあわせて1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) アリルグリシジルエーテルあるいはノおよびメタリルグリシジルエーテル(α) と、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する鎖状及びノ又は環状のポリオルガノシロキサン(β) とをヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であって、かつ1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として光学材料用組成物とすること。

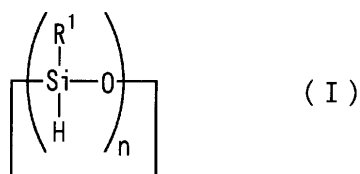
【特許請求の範囲】

【請求項 1】(A) アリロキシ基あるいは / およびメタリロキシ基をあわせて 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、(B) アリルグリシジルエーテルあるいは / およびメタリルグリシジルエーテル (α) と、1 分子中に少なくとも 3 個の Si H 基を有する鎖状及び / 又は環状のポリオルガノシロキサン (β) とをヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であって、かつ 1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する光学材料用組成物。

【請求項 2】(A) 成分がアリル化フェノール系化合物あるいは / およびメタリル化フェノール系化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学材料用組成物。

【請求項 3】(β) 成分が下記一般式 (I)

【化 1】



(式中、 R^1 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 3 個の Si H 基を有する環状ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の光学材料用組成物。

【請求項 4】請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物を用いた光学材料。

【請求項 5】請求項 4 に記載の光学材料を用いた液晶表示装置。

【請求項 6】請求項 4 に記載の光学材料を用いた発光ダイオード。

【請求項 7】請求項 4 に記載の光学材料を用いた液晶表示装置の製造方法。

【請求項 8】請求項 4 に記載の光学材料を用いた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】本発明は光学材料用組成物に関するものであり、更に詳しくは耐光性および耐熱衝撃性が高い光学材料用組成物、光学材料、それを用いた液晶表示装置、発光ダイオードおよびそれらの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、光学材料用に用いられる熱硬化性樹脂として透明エポキシ樹脂が用いられているが、高温下において経時的に着色するため、その使用には制限があった。

【0003】新しい熱硬化性樹脂としてヒドロシリル化

反応を硬化反応として用いる光学材料用組成物が提案されている(国際公開 WO 01 - 81475)。これらにおいても、特定の条件下での耐熱衝撃性が十分でなく、クラックの発生が問題になる場合があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、ヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂において、熱衝撃試験でのクラックの発生が抑制された光学材料用組成物、光学材料、それを用いた液晶表示装置、発光ダイオードおよびそれらの製造方法を提供することである。

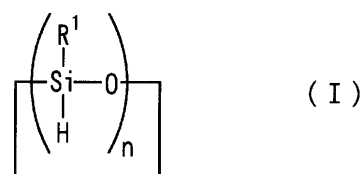
【0005】

【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、ヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂において、特定の構成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。

【0006】すなわち、本発明は、(A) アリロキシ基あるいは / およびメタリロキシ基をあわせて 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、(B) アリルグリシジルエーテルあるいは / およびメタリルグリシジルエーテル (α) と、1 分子中に少なくとも 3 個の Si H 基を有する鎖状及び / 又は環状のポリオルガノシロキサン (β) とをヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であって、かつ 1 分子中に少なくとも 2 個の Si H 基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する光学材料用組成物(請求項 1)であり、(A) 成分がアリル化フェノール系化合物あるいは / およびメタリル化フェノール系化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学材料用組成物(請求項 2)であり、(β) 成分が下記一般式 (I)

【0007】

【化 2】



(式中、 R^1 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 3 個の Si H 基を有する環状ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする請求項 1 あるいは 2 に記載の光学材料用組成物(請求項 3)であり、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物を用いた光学材料(請求項 4)であり、請求項 4 に記載の光学材料を用いた液晶表示装置(請求項 5)であり、請求項 4 に記載の光学材料を用いた発光ダイオード(請求項 6)であり、請求項 4 に記載の光学材料を用いた液晶表示装置の製造方法(請求項 7)であり、請求項 4 に記載の光学材料を

用いた発光ダイオードの製造方法（請求項8）である。

【0008】

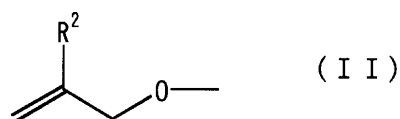
【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。
（（A）成分）まず、本発明における（A）成分について説明する。

【0009】（A）成分はアリロキシ基あるいは／およびメタリロキシ基をあわせて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。

【0010】（A）成分におけるアリロキシ基あるいは／およびメタリロキシ基は、下記一般式（I I）

【0011】

【化3】



（式中R²は水素原子あるいはメチル基を表す。）で示される。

【0012】（A）成分としては、得られる組成物の硬化性が良好であるという点からは、アリロキシ基を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であることが好ましい。

【0013】（A）成分の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の場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

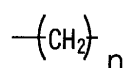
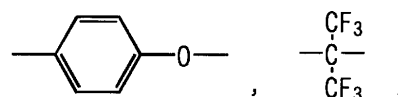
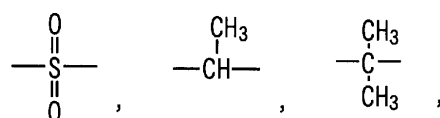
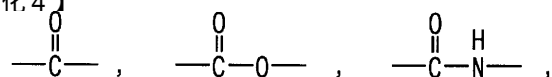
【0014】（A）成分においてアリロキシ基あるいは／およびメタリロキシ基の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0015】（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。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、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。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。

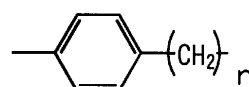
【0016】（A）成分のアリロキシ基あるいは／およびメタリロキシ基は（A）成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していてもよい。2価以上の置換基としては炭素数0～10の置換基であれば特に限定されないが、構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0017】

【化4】



（nは1～10の数を表す。）



（nは0～4の数を表す。）

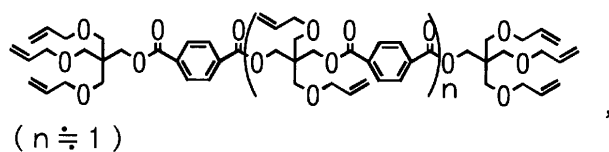
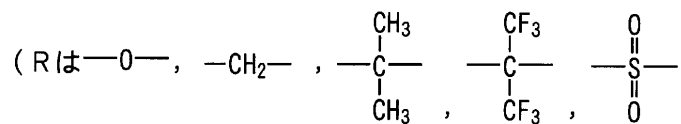
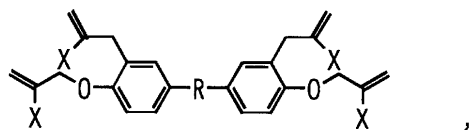
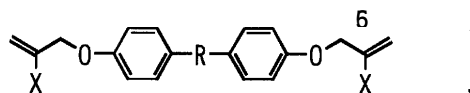
が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

【0018】（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、ノボラックフェノールのアリルエーテル、ノボラックフェノールのメタリルエーテル、

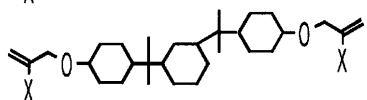
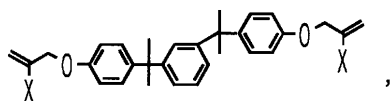
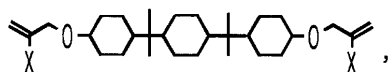
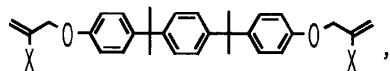
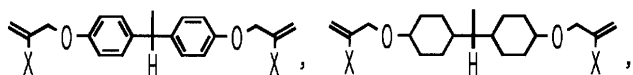
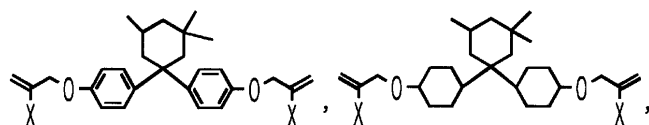
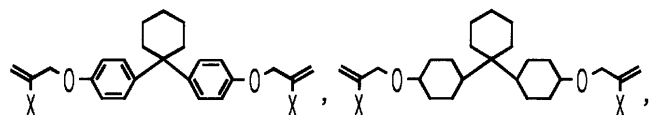
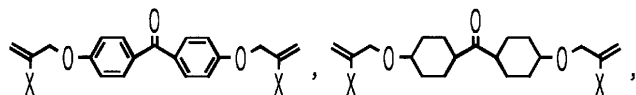
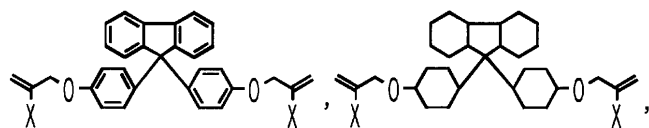
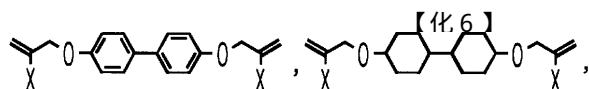
【0019】

【化5】

(4)



【0020】



(X は水素原子あるいはメチル基から選ばれる基を表す。)

の他、従来公知のエポキシ樹脂のグリシジロキシ基をアリロキシ基あるいはノボビメタリロキシ基に置き換えたもの等が挙げられる。

【0021】(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、ジアリルエーテル、ジアリルカーボネート等が挙げられる。

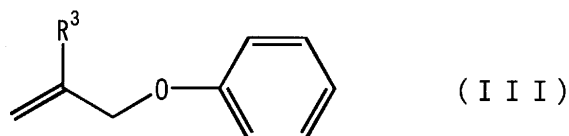
【0022】(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点からは、アリロキシ基あるいはノボビメタリロキシ基を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものが好ましく、1gあたり0.005mol以上含有するものがより好ましく、0.007mol以上含有するものがさらに好ましい。

【0023】(A)成分のアリロキシ基あるいはノボビメタリロキシ基の数は、平均してあわせて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あわせて2を越えることが好ましく、あわせて3個以上であることがより好ましい。(A)成分のアリロキシ基あるいはノボビメタリロキシ基があわせて1分子内当たり1個以下の場合、(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。

【0024】(A)成分としては、耐熱性がより高いという点においては、アリル化フェノール系化合物あるいはノボビメタリル化フェノール系化合物であることが好ましい。アリル化フェノール系化合物あるいはノボビメタリル化フェノール系化合物とは下記一般式(II I)

【0025】

【化7】



(式中R³は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される構造を有する化合物である。

【0026】(A)成分としては、力学的耐熱性が高いという観点および原料液の糸引き性が少なく成形性、取扱い性が良好であるという観点からは、分子量が900 40

未満のものが好ましく、700未満のものがより好ましく、500未満のものがさらに好ましい。

【0027】(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い。粘度としては23において1000ポイズ未満のものが好ましく、300ポイズ未満のものがより好ましく、30ポイズ未満のものがさらに好ましい。

【0028】上記したような(A)成分の化合物は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

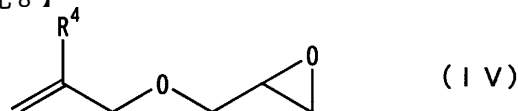
((B)成分)次に、(B)成分について説明する。

【0029】本発明の(B)成分は、アリルグリシジルエーテルあるいはノボビメタリルグリシジルエーテル(α)と、1分子中に少なくとも3個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン(β)とをヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であって、かつ1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物である。

((α)成分)(α)成分はアリルグリシジルエーテルあるいはノボビメタリルグリシジルエーテルであり、下記一般式(IV)

【0030】

【化8】



(式中R⁴は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される構造を有する化合物である。

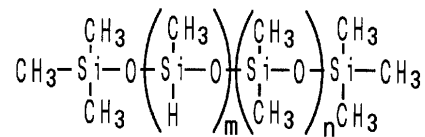
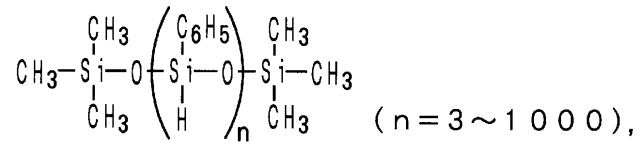
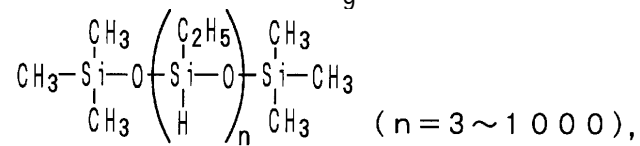
【0031】(α)成分としては、(β)成分との反応性が良好であるという点においては、アリルグリシジルエーテルであることが好ましい。

((β)成分)(β)成分は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンである。

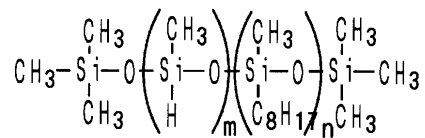
【0032】具体的には、例えば

【0033】

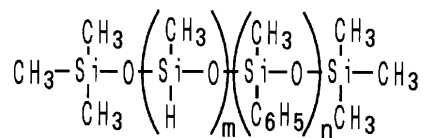
【化9】



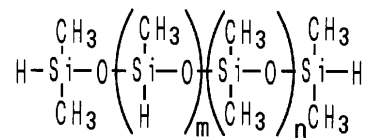
($m=3\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$),



($m=3\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$),



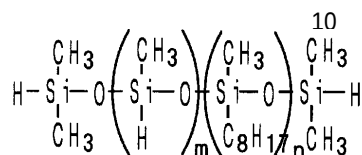
($m=3\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$),



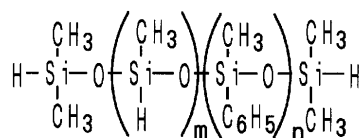
($m=1\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$),

【0034】

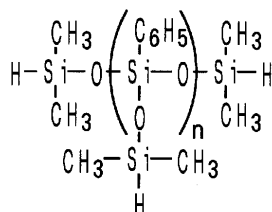
【化10】



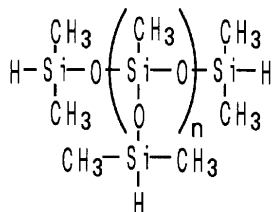
($m=1\sim1000$ 、 $n=0\sim1000$),



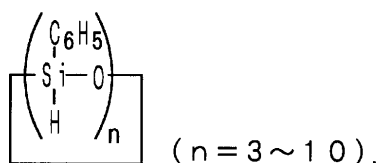
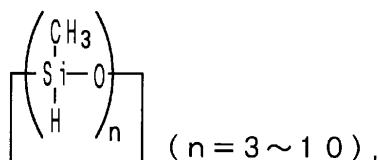
($m=1\sim1000$ 、 $n=0\sim1000$),



($n=1\sim1000$),



($n=1\sim1000$),

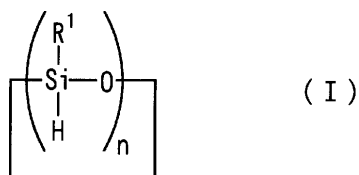


が挙げられる。

【0035】ここで、(α)成分との相溶性が良く、かつ得られる(B)成分が(A)成分と相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式(I)

【0036】

【化11】



(式中、 R^1 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3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。

11

【0037】一般式(I)で表される化合物中の置換基 R^1 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く、メチル基であることがさらに好ましい。

【0038】(β)成分としては入手容易性等から、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。

【0039】上記したような各種(β)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

10

((α)成分と(β)成分の反応)本発明の(B)成分は、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物である。

【0040】尚、(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の(B)成分を含む複数の化合物の混合物が得られることがあるが、そこから(B)成分を分離することなく混合物のまま用いて本発明の硬化性組成物を作成することもできる。

20

【0041】(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合の(α)成分と(β)成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる(B)成分と(A)成分とのヒドロシリル化による硬化物の強度を考えた場合、(B)成分のSiH基が多い方が好ましいため、一般に前記(α)成分中のSiH基との反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(β)成分中のSiH基の数(Y)との比が、 $Y/X \geq 2$ であることが好ましく、 $Y/X \geq 3$ であることがより好ましい。また(B)成分の(A)成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、 $10 \leq Y/X$ であることが好ましく、 $5 \leq Y/X$ であることがより好ましい。

30

【0042】(α)成分と(β)成分をヒドロシリル化反応させる場合には適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。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、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2$ 、 $(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $\text{Pt}[\text{P(OPh)}_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P(OBu)}_3]_4$) (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号及び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

50

許第3220972号明細書中に記載された白金アルコール触媒が挙げられる。更に、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。

【0043】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。

【0044】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。

【0045】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低く抑えるため好ましい添加量の下限は、(β)成分のSiH基1モルに対して 10^{-8} モル、より好ましくは 10^{-6} モルであり、好ましい添加量の上限は(β)成分のSiH基1モルに対して 10^{-3} モル、より好ましくは 10^{-5} モルである。ここからまた、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 - プ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、ヒドロシリル化触媒1モルに対しての好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは10モルである。

【0046】反応させる場合の(α)成分、(β)成分、触媒の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(α)成分に触媒を混合したものを、(β)成分にを混合する方法が好ましい。(α)成分、(β)成分の混合物に触媒を混合する方法だと反応の制御が困難である。(β)成分と触媒を混合したものに(α)成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下(β)成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

【0047】反応温度としては種々設定できるが、この場合好ましい温度範囲の下限は30、より好ましくは50であり、好ましい温度範囲の上限は200、より好ましくは150である。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、反応温度が高いと実用的でない。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。

【0048】反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

【0049】ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り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、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン等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、1, 3 - ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

【0050】その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

【0051】(α)成分と(β)成分を反応させた後に、溶媒あるいは/および未反応の(α)成分あるいは/および(β)成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる(B)成分が揮発分を有さないため(A)成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるポイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては例えば、減圧脱揮の他、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリカゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は100であり、より好ましくは60である。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。(C)成分次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

【0052】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ール触媒が挙げられる。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。

【0053】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 、等が挙げられる。

【0054】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 10

てもよく、2種以上併用してもよい。
【0055】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低く抑えるため好ましい添加量の下限は、(B)成分のSiH基1モルに対して 10^{-8} モル、より好ましくは 10^{-6} モルであり、好ましい添加量の上限は(β)成分のSiH基1モルに対して 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-2} モルである。

【0056】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 - ブチ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、ヒドロシリル化触媒1モルに対する好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは10モルである。

(混合)上記したような(A)成分と(B)成分の混合 30
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)に対する比において、好ましい範囲の下限は $Y/X \geq 0.3$ 、より好ましくは $Y/X \geq 0.5$ 、さらに好ましくは $Y/X \geq 0.7$ であり、好ましい範囲の上限は $3 \leq Y/X$ 、より好ましくは $2 \leq Y/X$ 、さらに好ましくは $1.5 \leq Y/X$ である。好ましい範囲からはずれた場合には十分な強度が得られなかったり、熱劣化しやすくなる場合がある。

【0057】(A)成分、(B)成分、(C)成分の混合 40
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)成分に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(B)成分が環境中の水分と反応性を有するため、貯蔵中等に変質することもある。

(添加剤)

(硬化遅延剤)本発明の硬化性組成物にはの保存安定性 50

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、有機過酸化化合物等が挙げられ、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、オルガノフォスフィン類、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。

【0058】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、ジメチルマレート、3 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 1 - ブチンが好ましい。

【0059】硬化遅延剤の添加量は種々設定できるが、使用するヒドロシリル化触媒1molに対する好ましい添加量の下限は 10^{-1} モル、より好ましくは1モルであり、好ましい添加量の上限は 10^3 モル、より好ましくは50モルである。

【0060】また、これらの硬化遅延剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(接着性改良剤)本発明の硬化性組成物には、接着性改良剤を添加することもできる。接着性改良剤としては一般に用いられている接着剤の他、例えば種々のカップリング剤、エポキシ化合物、フェノール樹脂、クマロン - インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン - フェノール樹脂、α - メチルスチレン - ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、芳香族ポリイソシアネート等を挙げることができる。

【0061】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。

【0062】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。

【0063】シランカップリング剤の添加量としては種々設定できるが、[(A)成分+(B)成分]100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは0.5重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0064】エポキシ化合物としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、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ンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、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ン)-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を挙げることができ

【0065】エポキシ化合物の添加量としては種々設定できるが、[(A)成分+(B)成分]100重量部に対しての好ましい添加量の下限は1重量部、より好ましくは3重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0066】また、これらのカップリング剤、シランカップリング剤、エポキシ化合物等は単独で使用してもよ

く、2種以上併用してもよい。

【0067】また、本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果をも高めるために、さらにシラノール縮合触媒を用いることができ、接着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなシラノール縮合触媒としては特に限定されないが、アルミニウム系化合物および/あるいはチタン系化合物が好ましい。シラノール縮合触媒となるアルミニウム系化合物としては、アルミニウムトリイソプロポキシド、sec-ブトキシアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド類、エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミキレートM(川研ファインケミカル製、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)等のアルミニウムキレート類等が例示でき、取扱い性の点からアルミニウムキレート類がより好ましい。シラノール縮合触媒となるチタン系化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類：チタンテトラアセチルアセトネート等のチタンキレート類：オキシ酢酸やエチレングリコール等の残基を有する一般的なチタネートカップリング剤が例示できる。

【0068】シラノール縮合触媒を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは/およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0069】また、これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

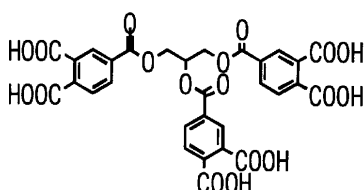
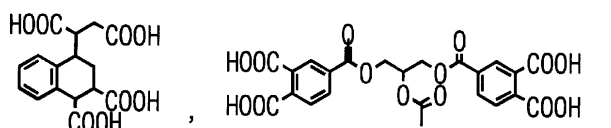
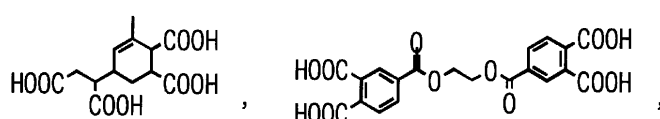
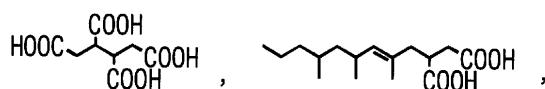
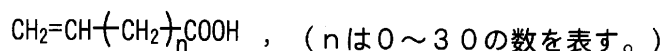
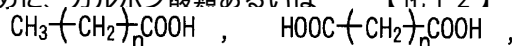
【0070】また、本発明においては接着性改良効果をさらに高めるために、さらにシラノール源化合物を用いることができ、接着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなシラノール源としては、例えばトリフェニルシラノール、ジフェニルジヒドロキシシラン等のシラノール化合物、ジフェニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類等を挙げることができる。

【0071】シラノール源化合物を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは/およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪

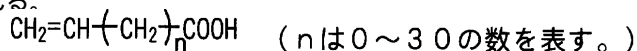
影響を及ぼす場合がある。

【0072】また、これらのシラノール源化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0073】本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果を高めるために、カルボン酸類あるいは*



2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、メチルシクロヘキサジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ノルボルネンジカルボン酸、水素化メチルナジック酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、桂皮酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの単独あるいは複合酸無水物が挙げられる。



テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸およびそれらの単独あるいは複合酸無水物等が挙げられる。

【0077】カルボン酸類あるいは/および酸無水物類を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは/およびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは10重量部である。添加量が少なくと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

* / および酸無水物類を用いることができ、接着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなカルボン酸類、酸無水物類としては特に限定されないが、

【0074】

【化12】

【0075】これらのカルボン酸類あるいは/および酸無水物類のうち、ヒドロシリル化反応性を有し硬化物からの染み出しの可能性が少なく得られる硬化物の物性を損ない難いという点においては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を含有するものが好ましい。好ましいカルボン酸類あるいは/および酸無水物類としては、例えば、

【0076】

【化13】

【0078】また、これらのカルボン酸類あるいは/および酸無水物類は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(無機フィラー) 本発明の硬化性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、低線膨張化等に効果がある。無機フィラーとしては石英、ヒュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ、疎水性超微粉シリカ、球状シリカ等のシリカ類、窒化ケイ素、銀粉、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化チタン、ガラス繊維

維、炭素繊維、マイカ、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、無機パルーン等を挙げることができる。これらのうち硬化反応を阻害し難く、線膨張係数の低減化効果が大きいという観点からシリカ類が好ましく、添加した場合の粘度が低くなるという観点から球状シリカがさらに好ましい。

【0079】これらの無機フィラーは適宜表面処理してもよい。表面処理としては、アルキル化処理、トリメチルシリル化処理、シリコーン処理等が挙げられる。

【0080】その他の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。

【0081】これらの無機フィラーは低放射線性であることが好ましい。

【0082】無機フィラーの添加量は特に限定されないが、好ましい添加量の下限は硬化性組成物全体の20重量%、より好ましくは30重量%であり、好ましい添加量の上限は硬化性組成物中の80重量%、より好ましくは50重量%である。添加量が少ないと目的とする効果が得られにくく、添加量が多いと脆くなりやすい。

【0083】また、これらの無機フィラーは単独で使用するでもよく、2種以上併用してもよい。

(熱硬化性樹脂) 本発明の硬化性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、シアナート樹脂、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、接着性等の実用特性に優れるという観点から、エポキシ樹脂が好ましい。

【0084】エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、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ンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、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ン)-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、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂を、

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、トリアルキルトetra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酸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。

【0085】熱硬化性樹脂の添加量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量が少ないと、接着性等目的とする効果が得られにくいし、添加量が多いと脆くなりやすい。

【0086】これらの熱硬化性樹脂は単独で用いても、複数のものを組み合わせてもよい。

【0087】熱硬化樹脂は樹脂原料あるいは/および硬化させたものを、(A)成分あるいは/および(B)成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、(A)成分あるいは/および(B)成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱硬化性樹脂を(A)成分あるいは/および(B)成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは/および混合状態としてもよい。

【0088】熱硬化性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持っていたとしてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

(熱可塑性樹脂) 本発明の硬化性組成物の特性を改質する目的で、種々の熱可塑性樹脂を添加することも可能である。熱可塑性樹脂としては種々のものを用いることができるが、例えば、メチルメタクリレート単独重合体あるいはメチルメタクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリメチルメタクリレート系樹脂(例えば日立化成社製オプトレックス等)、ブチルアクリレート単独重合体あるいはブチルアクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリブチルアクリレート系樹脂等に代表されるアクリル系樹脂、ビスフェノールA、3,3',5'-トリメチルシクロヘキシリデンビスフェノール等をモノマー構造として含有するポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート系樹脂(例えば帝人社製APEC等)、ノルボルネン誘導体、ビニルモノマー等

を単独あるいは共重合した樹脂、ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合させた樹脂、あるいはその水素添加物等のシクロオレフィン系樹脂（例えば、三井化学社製APEL、日本ゼオン社製ZEONOR、ZEONEX、JSR社製ARTON等）、エチレンとマレイミドの共重合体等のオレフィン-マレイミド系樹脂（例えば東ソー社製TI-PAS等）、ビスフェノールA、ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン等のビスフェノール類やジエチレングリコール等のジオール類とテレフタル酸、イソフタル酸、等のフタル酸

【0089】熱可塑性樹脂としては、分子中にSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合あるいは／およびSiH基を有していてもよい。得られる硬化物がより強靱となりやすいという点においては、分子中にSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合あるいは／およびSiH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。

【0090】熱可塑性樹脂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、カルボキシ基、イソシアネート基、ヒドロキシ基、アルコキシシリル基等が挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が

【0091】熱可塑性樹脂の分子量としては、特に限定はないが、（A）成分や（B）成分との相溶性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量が1000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましい。逆に、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、数平均分子量が10000以上であることが好ましく、100000以上であることがより好ましい。分子量分布についても特に限定はないが、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。

【0092】熱可塑性樹脂の配合量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量が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。

【0093】熱可塑性樹脂としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせ用いてもよい。

【0094】熱可塑性樹脂は（A）成分あるいは／および（B）成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、（A）成分あるいは／および（B）成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱可塑性樹脂を（A）成分あるいは／および（B）成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは／および混合状態としてもよい。

【0095】熱可塑性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持っていたとしてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

（発光ダイオード封止剤用添加剤）本発明の硬化性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。これらの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。

【0096】また、これらの発光ダイオード封止剤用添加剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0097】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。

(老化防止剤) 本発明の硬化性組成物には老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤としては、一般に用いられている老化防止剤、たとえばクエン酸やリン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類や、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。

【0098】また、これらの老化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(ラジカル禁止剤) 本発明の硬化性組成物にはラジカル禁止剤を添加してもよい。ラジカル禁止剤としては、例えば、2, 6 - ジ - t - ブチル - 3 - メチルフェノール(BHT)、2, 2' - メチレン - ビス(4 - メチル - 6 - t - ブチルフェノール)、テトラキス(メチレン - 3(3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル - β - ナフチルアミン、α - ナフチルアミン、N, N' - 第二ブチル - p - フェニレンジアミン、フェノチアジン、N, N' - ジフェニル - p - フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

【0099】また、これらのラジカル禁止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(紫外線吸収剤) 本発明の硬化性組成物には紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば2, 2' - ヒドロキシ - 3, 5' - ジ - t - ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジン)セバケート等が挙げられる。

【0100】また、これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(その他添加剤) 本発明の硬化性組成物には、その他、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、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、熱伝導性付与剤、物性調整剤等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。

(溶剤) 本発明の硬化性組成物を溶剤に溶解して用い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、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。

ム、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。

【0101】溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。

【0102】使用する溶媒量は適宜設定できるが、用いる硬化性組成物1gに対しての好ましい使用量の下限は0.1mLであり、好ましい使用量の上限は10mLである。使用量が少ないと、低粘度化等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等の問題となり易く、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。

【0103】これらの、溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。

(硬化) 本発明の硬化性組成物は、あらかじめ混合し硬化性組成物中の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およびを反応させることによって硬化させて、半導体装置のための材料として用いることができる。

【0104】組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)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)させてから成形等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。

【0105】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。

【0106】硬化温度としては種々設定できるが、好ましい温度の下限は30℃、より好ましくは100℃であり、好ましい温度の上限は300℃、より好ましくは200℃である。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。

【0107】硬化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という点において好ましい。

【0108】硬化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という点において好ましい。

【0109】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。場合によって発生する揮発分を除きやすい、細部への充填性が良好であるという点においては、減圧状態で硬化させることが好ましい。

（成形方法）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およびを反応させることによって硬化させて光学材料として用いることができる。

【0110】硬化させて得られる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、バルク状等の形状とすることができる。

【0111】成形する方法も従来のエポキシ樹脂をはじめとする熱硬化性樹脂の成形に使用される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、ポッティング法、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法等の成形方法を適用することができる。成形型はガラス、ステンレス等の金属、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルペンテン、ポリブチレンテレフタレート、ポリフタルアミド等を適用することができる。また、成型型との離型性を向上させるためポリエチレンテレ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、各種離型剤等を適用することができる。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、減圧等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等を適用することもできる。

（性状）本発明の硬化性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、成形性が容易である、細部への充填性が良好であるという点においては、硬化性組成物の粘度としては、23において100Pa・s以下であることが好ましく、10Pa・s以下であることがより好ましく、1.0Pa・s以下であることがさらに好ましく、0.1以下であることが特に好ましい。また、同じ理由で、100において10Pa・s以下であることが好ましく、1.0Pa・s以下であることがより好ましく、0.1Pa・s以下であることがさらに好ましい。

【0112】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0以上となるものが好ましく、50以上となるものがより好ましい。逆に低応力で半導体装置の信頼性が高くなりやすいという点においては、組成物を硬化させて得られる硬化物のTgが100以下となるものが好ましく、70以下となるものがさらに好ましく、50以下となるものが特に好ましい。

【0113】また、低応力で半導体装置の信頼性が高くなりやすいという点においては、組成物を硬化させて得られる硬化物の弾性率としては、23において2GPa以下であることが好ましく、1.5GPa以下であることがより好ましく、1.0GPaであることがさらに好ましく、0.5GPa以下であることが特に好ましい。

（光学材料）本発明で言う光学材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザー等の光をその材料中を通して用途に用いる材料一般を示す。

【0114】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等の液晶用フィルム等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）の封止剤、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。

【0115】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、封止剤、接着剤等である。

【0116】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、封止剤、接着剤等である。光センシング機器のレンズ用材料、封止剤、接着剤、フィルム等である。

【0117】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、素子の封止剤、接着剤等である。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルル、封止剤、接着剤等である。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、発光素子の封止剤、接着剤等である。光電子集積回路（OEIC）周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止剤、接着剤等である。光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイド等、工業用途のセンサー類、表示・標

識類等、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。

【0118】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。

【0119】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、10 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。

【0120】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。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ック素子、光・10 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、素子の封止剤、接着剤等である。

【0121】光学材料としては発光ダイオードの封止材も含まれる。

【0122】また、各種透明フィルムとすることもできる。透明性フィルムの用途としては、例えば以下の各種のものが挙げられる。

表示装置分野：メンブレンスイッチ、液晶表示装置（位相差フィルム、偏光フィルム、プラスチック液晶セル）、エレクトロルミネッセンス、エレクトロクロミック、電気泳動表示、プラズマディスプレイパネル、フィールド・エミッションディスプレイ、バックライト用拡散フィルム、カラーフィルター、

記録分野：静電記録基板、OHP、第2原図、スライドフィルム、マイクロフィルム、X線フィルム、

光・磁気メモリー分野：サーモ・プラスチック・レコーディング、強誘電体メモリー、磁気テープ、IDカード、バーコード、

帯電防止分野：メータ類の窓、テレビのブラウン管、クリーンルーム窓、半導体包装材料、VTRテープ、フォトマスク用防塵フィルム、

電磁波遮蔽分野：計測器、医療機器、放射線検出器、IC部品、CRT、液晶表示装置、

光電変換素子分野：太陽電池の窓、光増幅器、光センサー、

熱線反射分野：窓（建築、自動車等）、白熱電球、調理オープン窓、炉の覗き窓、選択透過膜、

面状発熱体分野：デフロスタ、航空機、自動車、冷凍庫、保育器、ゴーグル、医療機器、液晶表示装置、

電子部品・回路材料分野：コンデンサー、抵抗体、薄膜複合回路、リードレスLSIチップキャリアの実装、

電極分野：ペーパーバッテリー用電極、

光透過フィルター分野：紫外線カットフィルター、紫外線透過フィルター、紫外線透過可視光吸収フィルター、色分解フィルター、色温度変換フィルター、ニュートラルデンシティフィルター、コントラストフィルター、波長校正フィルター、干渉フィルター、赤外線透過フィルター、赤外線カットフィルター、熱線吸収フィルター、10 熱線反射フィルター、

ガス選択透過性膜分野：酸素/窒素分離膜、二酸化炭素分離膜、水素分離膜、電気絶縁分野：絶縁粘着テープ、モーターのスロットライナ、変圧機の相間絶縁、

高分子センサー分野：光センサー、赤外線センサー、音波センサー、圧力センサー、

表面保護分野：液晶表示装置、CRT、家具、システムキッチン、自動車内外装、

その他分野：通電熱転写、プリンターリボン、電線ケーブルシールド、漏水防止フィルム。

【0123】また、透明導電性フィルムとすることもできる。透明導電性フィルムとは、上記透明フィルムの少なくとも一つの表面に透明導電層が設けられているフィルムであり、厚み・外観・形状等特に限定されるものではない。

【0124】透明導電性層は、透明性フィルムの少なくとも一つの表面に、金属薄膜、半導体薄膜、あるいは多層薄膜等の透明導電膜を被覆させることによって製造でき、全表面、片方の面等、特に限定されるものではない。

【0125】金属薄膜としては、ニッケル、チタン、クロム、銀、亜鉛、アルミニウム、銅、金、パラジウム等、半導体薄膜としては、例えばスズ、テルル、カドミウム、モリブデン、タンゲステン、フッ素等を不純物として添加した酸化インジウム、酸化カドミウム、及び酸化スズ、不純物としてアルミニウムを添加した酸化亜鉛、酸化チタン等の金属酸化物膜が挙げられる。特に、酸化スズを2～15重量%含有した酸化インジウム（ITO）の半導体薄膜が透明性、導電性に優れており、好ましく用いられる。誘電体/金属/誘電体に構成される多層薄膜としては、酸化チタン/金/酸化チタン等が例として挙げられる。

【0126】なお、透明導電層の厚みは5～200nmが好ましく、5nm未満では均一に膜を形成することが困難な場合があり、200nmを越えると透明性が低下したり、耐屈曲性が悪くなることがある。

【0127】また、これら透明導電膜を形成させる方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーディング法、イオンビームスパッタリング法等が挙げられる。

【0128】透明導電性フィルムの基材である透明性フ

ィルムの製造方法としては、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。

【0129】成形型の材質としては研磨ガラス、硬質ステンレス研磨板、ポリカーボネート板、ポリエチレンテレフタレート板、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レ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 10

【0130】透明導電性フィルムは、ガスバリアー性、耐傷つき性、耐薬品性等の機能を付与する目的にて、薄膜が塗工されたものであってもよい。すなわち、各種の熱可塑性樹脂、アミノ基、イミノ基、エポキシ基、シリル基等を有する熱硬化性樹脂、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基等を有する放射線硬化型樹脂、あるいはこれら樹脂の混合物に重合禁止剤、ワックス類、分散剤、顔料、溶剤、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、無機フィラー等を加えたものを、グラビアロールコーティング法、マイヤーバーコーティング法、リバースロールコーティング法、ディップコーティング法、エアナイフコーティング法、カレンダーコーティング法、スキーズコーティング法、キスコーティング法、ファンテンコーティング法、スプレーコーティング法、スピンコーティング法等の方法により塗工することができる。さらに、塗工後、必要に応じて放射線照射による硬化、または加熱による熱硬化を行わせて硬化薄膜層とすることができる。また、印刷を行う際にはグラビア方式、オフセット方式、フレキソ方式、シルクスクリン方式等の方法を用いることができる。また、ガスシール性等を付与する目的から、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム、亜鉛等を主成分とする金属酸化物層を有してもよく、金属酸化物層は真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法により形成される。

【0131】また、他のフィルムと積層化させることも可能である。積層化させる方法としては、公知公用的いかなる方法を用いてもよく、例えば、ヒートシール法、インパルスシール法、超音波接合法、高周波接合法等の熱接合法、押出ラミネート法、ホットメルトラミネート法、ドライラミネート法、ウェットラミネート法、無溶剤接着ラミネート法、サーマルラミネート法、共押出法等のラミネート加工方法等が挙げられる。積層化させるフィルムとしては、例えば、ポリエステル樹脂フィルム、ポリビニルアルコール樹脂フィルム、セルロース樹脂フィルム、ポリフッ化ビニル樹脂フィルム、ポリ塩化ビニリデン樹脂フィルム、ポリアクリロニトリル樹脂フィルム、ナイロン樹脂フィルム、ポリエチレン樹脂フィルム、ポリプロピレン樹脂フィルム、アセテート樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、ポリカーボネートフ 50

ィルム、ポリアクリレートフィルム等が挙げられる。
(液晶表示装置)本発明の光学材料用組成物を用いて液晶表示装置を製造することができる。

【0132】この場合、光学材料用組成物を基板材料、導光板、プリズムシート、偏光板、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等の液晶用フィルムあるいは、カラーフィルターの保護・平坦化膜(コーティング)、TFTの保護・平坦化膜(コーティング)等のコーティング剤等に使用し、通常の方法によって液晶表示装置を製造すればよい。

(発光ダイオード)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光学用材料用組成物を用い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。より具体的には、光学用材料用組成物を、例えば、封止剤、ダイボンド剤、チップのコーティング剤、発光ダイオードモジュールのモールド剤、レンズ材料、缶シールの窓材等に用いることによって発光ダイオードを製造することができる。

【0133】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、例えばサファイヤ、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、サファイヤを用いることが好ましい。

【0134】積層される半導体材料としては、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaN、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(InxGayAlzN)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。

【0135】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。

【0136】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。

【0137】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。

【0138】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。

【0139】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。

【0140】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。

【0141】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以下のものをを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。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。

【0142】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、 $300\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 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等が挙げられる。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。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、シリコーン樹脂、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、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等でモールドイングしてもよい。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。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、シリコーン樹脂、ABS樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリフタルアミド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状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樹脂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、発光素子上のバ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。

【0143】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。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。

【0144】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イングする方式、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イングする方式、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

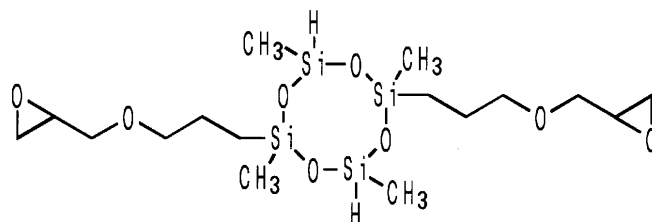
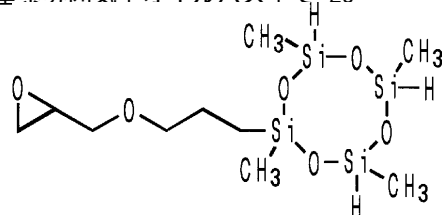
6-244458に記載のとおりモルディング材を特殊形状として発光効率を高める方式、輝度むらを低減させるためにパッケージを2段状の凹部とする方式、発光ダイオードを貫通孔に挿入して固定する方式、発光素子表面に主発光波長より短い波長の光を吸収する薄膜を形成する方式、発光素子をはんだバンプ等を用いたフリップチップ接続等によってリード部材等と接続して基板方向から光を取出す方式、等を挙げることができる。

【0145】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。

【0146】

【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) 1Lの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン200g、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン200gを入れ、窒素雰囲気下オイルバス中で



(合成例2) 2Lの四口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン600g、1、3、5、7-テトラメチルシクロテトラシロキサン600gを入れ、窒素雰囲気下オイルバス中で50に加熱、攪拌した。 α メチルスチレン295g、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)94.5 μ L、トルエン150gの混合物を滴下漏斗から、40分かけて滴下した。100に昇温し4時間加熱した後、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 α メチルスチレンとヒドロシリル化反応したものであることがわかった(反応物Bと称する)。また、1、2-ジプロモメタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSiH基の含有量を求めたところ、6.450

*50に加熱、攪拌した。アリルグリシジルエーテル95.0g、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)31.5 μ L、トルエン50gの混合物を滴下漏斗から、30分かけて滴下した。1時間同温で加熱した後、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基の一部がアリルグリシジルエーテルとヒドロシリル化反応したものであることがわかった(反応物Aと称する)。また、1、2-ジプロモメタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSiH基の含有量を求めたところ、6.63mmol/gのSiH基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

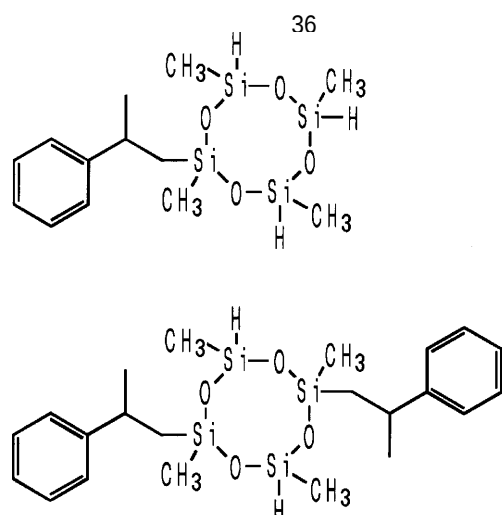
【0147】

【化14】

3mmol/gのSiH基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のものを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0148】

【化15】



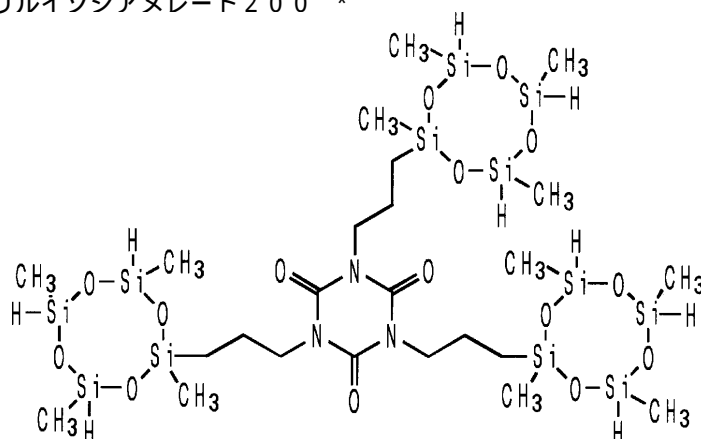
(合成例3) 5 Lの二口フラスコに、攪拌装置、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン1800 g、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン1440 gを入れ、120 のオイルバス中で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート200 *

10

* g、トルエン200 g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有) 1.44 mlの混合液を50分かけて滴下した。得られた溶液をそのまま6時間加温、攪拌した後、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及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であることがわかった(反応物Cと称する)。また、1, 2 - ジブロモメタンを内部標準に用いて¹H - NMRによりSiH基の含有量を求めたところ、8.08 mmol/gのSiH基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のもの主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0149】

【化16】



(実施例1~4、比較例1~3)(A)成分としてビスフェノールAのジアリルエーテルあるいはトリアリルイソシアヌレートを用い、(B)成分として合成例1~3で合成した反応物A~Cを用い、(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体を用いて表に示した配合で硬化性組成物を作成した。硬化性組成物を混合し、2枚のガラス板に3mm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、60 / 6時間、70 / 1時間、80 / 1時間、120 / 1時間、150 / 10時間の条件で段階的加熱を行い板状の硬化物を得た。この硬化物を用いて耐熱変色性および

耐熱衝撃性を調べた。(耐熱変色性は得られた3mm厚の試験片を120 の空気雰囲気熱風オーブン中で100時間保存して着色を目視で観察し、着色が見られないものを○、黄変しているものを×とした。耐熱衝撃性は3mm×5mm×30mmの角柱状試験片を用いて、250 に加熱したハンダ槽に10秒間浸漬した後すぐに20 の水浴に3秒間浸漬して試験片の状態を目視で観察し、クラックのないものを○、クラックのあるものを×とした。)

【0150】

【表1】

		実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	実施例2	実施例3	実施例4
配合	ビスフェノールAジアリルエーテル	10.0g	10.0g	10.0g		10.0g	10.0g	10.0g
	トリアリルイソシアヌレート				10.0g			
	反応物A	9.79g			18.2g	4.91g	4.98g	4.98g
	反応物B		10.1g					
	反応物C			8.04g		4.00g	4.07g	4.07g
	白金触媒溶液	4.0mg	10.0mg	3.6mg	84.6mg	11.3mg	11.4mg	11.4mg
	硬化遅延剤	67.8mg	60.3mg	54.1mg	84.6mg	18.9mg	19.0mg	19.0mg
	接着付与剤						189mg	189mg
	添加剤							576mg
硬化物	耐熱着色性	○	×	×	×	○	○	○
評価	耐熱衝撃性	○	○	○	○	○	○	○

白金触媒溶液: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)
硬化遅延剤:1-エチニルシクロヘキサノール
接着付与剤:ウンデシレン酸
添加剤:ポリブチルアクリレート樹脂

【0151】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物を用いることにより、ヒドロシリル化反応を硬化反応として用いる熱硬化性樹脂において、耐熱着色性が高く、熱衝撃試験でのク

ラックの発生が抑制される。従って、これを用いて信頼性の高い液晶表示装置、発光ダイオードを製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーム(参考)	
G 0 2 F 1/1335	5 1 0	G 0 2 F 1/1335	5 1 0	
	1/13357		1/13357	
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	N	

F ターム(参考) 2H090 HB07X HB13X JB03 JD13
JD17 LA06 LA09 LA11
2H091 FA08X FA08Z FA11X FA11Z
FC10 FC22 FC25 LA02 LA04
LA30
4J035 CA02U CA07M CA22M FB01
FB02 LB17 LB20
5F041 AA31 CA34 CA46 DA46 DA74
DA76 DA77 FF01 FF11 FF12

专利名称(译)	用于光学材料的组合物，光学材料，使用其的液晶显示装置，发光二极管及其制造方法		
公开(公告)号	JP2003262701A	公开(公告)日	2003-09-19
申请号	JP2002063121	申请日	2002-03-08
[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		
[标]发明人	大内克哉 井手正仁		
发明人	大内 克哉 井手 正仁		
IPC分类号	G02F1/1333 C08G77/38 G02B1/04 G02F1/1335 G02F1/13357 H01L33/30 H01L33/56 H01L33/58 H01L33/00		
FI分类号	G02B1/04 C08G77/38 G02F1/1333.500 G02F1/1333.505 G02F1/1335 G02F1/1335.510 G02F1/13357 H01L33/00.N H01L33/00.184 H01L33/00.424 H01L33/00.430 H01L33/30 H01L33/56 H01L33/58		
F-TERM分类号	2H090/HB07X 2H090/HB13X 2H090/JB03 2H090/JD13 2H090/JD17 2H090/LA06 2H090/LA09 2H090/LA11 2H091/FA08X 2H091/FA08Z 2H091/FA11X 2H091/FA11Z 2H091/FC10 2H091/FC22 2H091/FC25 2H091/LA02 2H091/LA04 2H091/LA30 4J035/CA02U 4J035/CA07M 4J035/CA22M 4J035/FB01 4J035/FB02 4J035/LB17 4J035/LB20 5F041/AA31 5F041/CA34 5F041/CA46 5F041/DA46 5F041/DA74 5F041/DA76 5F041/DA77 5F041/FF01 5F041/FF11 5F041/FF12 2H190/HB07 2H190/HB13 2H190/JB03 2H190/JD13 2H190/JD17 2H190/LA06 2H190/LA09 2H190/LA11 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA52X 2H191/FA52Z 2H191/FA71X 2H191/FA71Z 2H191/FA85X 2H191/FA85Z 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB02 2H191/GA01 2H191/GA23 2H191/LA02 2H191/LA04 2H191/LA05 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA52X 2H291/FA52Z 2H291/FA71X 2H291/FA71Z 2H291/FA85X 2H291/FA85Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB02 2H291/GA01 2H291/GA23 2H291/LA02 2H291/LA04 2H291/LA05 2H391/AA01 2H391/AB04 2H391/DA07 2H391/FA12 4J246 4J246/AA03 4J246/AB01 4J246/AB05 4J246/BA02X 4J246/BA020 4J246/BB02X 4J246/BB020 4J246/CA01E 4J246/CA01U 4J246/CA01X 4J246/CA010 4J246/CA24E 4J246/CA24X 4J246/CA240 4J246/CA27M 4J246/CA27X 4J246/CA39X 4J246/CA400 4J246/CA56M 4J246/CA56X 4J246/CA57M 4J246/CA57X 4J246/CA68M 4J246/CA68X 4J246/CA80M 4J246/CA80X 4J246/FA222 4J246/FA322 4J246/FA452 4J246/FC162 4J246/FE03 4J246/FE34 4J246/FE35 4J246/GC02 4J246/GC12 4J246/GC23 4J246/HA06 4J246/HA12 4J246/HA13 4J246/HA14 4J246/HA15 4J246/HA16 4J246/HA20 4J246/HA28 4J246/HA32 5F141/AA31 5F141/CA34 5F141/CA46 5F141/FF01 5F141/FF11 5F141/FF12 5F142/AA63 5F142/AA75 5F142/AA76 5F142/CG03 5F142/CG13 5F142/CG24 5F142/CG43 5F142/DA12 5F241/AA31 5F241/CA34 5F241/CA46 5F241/FF01 5F241/FF11 5F241/FF12		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

要解决的问题：提供一种用于抑制热固性树脂的热冲击试验中的裂缝的光学材料的组合物，其使用氢化硅烷化反应作为硬化反应，并提供光学材料，液晶显示装置和发光二极管通过使用该材料获得的，以及制造它们的方法。溶解：用于光学材料的组合物包含作为必要组分（A）在一个分子中总共具有至少两个基团的烯丙氧基和/或甲代烯丙氧基的有机化合物，（B）可通过氢化硅烷化制备的化合物烯丙基缩水甘油醚和/或甲基烯丙基缩水甘油醚（ α ）和在一个分子中具有至少三个SiH基团且在一个分子中含有至少两个SiH基团的链和/或环状聚有机硅氧烷（ β ），和（C）氢化硅烷化催化剂。Z

