

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2783

(P2004-2783A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/05	CO8L 83/05	2H090
CO8K 5/00	CO8K 5/00	2H091
CO8L 63/00	CO8L 63/00 A	4J002
GO2F 1/1333	GO2F 1/1333 500	5F041
GO2F 1/1335	GO2F 1/1335	

審査請求 未請求 請求項の数 23 O L (全 69 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2003-98521 (P2003-98521)	(71) 出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社
(22) 出願日	平成15年4月1日(2003.4.1)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(31) 優先権主張番号	特願2002-102117 (P2002-102117)	(71) 出願人	000226057 日亜化学工業株式会社
(32) 優先日	平成14年4月4日(2002.4.4)		徳島県阿南市上中町岡491番地100
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100115141 弁理士 野田 慎二
テフロン		(72) 発明者	大内 克哉 大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内

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、およびそれを用いた液晶表示装置及びLED

(57) 【要約】

【課題】優れた耐湿性及び高い接着性を有しかつ熱による着色が少ない実用性の高い光学材料用組成物、それを硬化してなる光学材料、その製造方法、並びに、それを用いた液晶表示装置及びLEDを提供すること。

【解決手段】(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基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒、(D) 1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を含有する化合物、及び、(E) 1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を含有する化合物を含有する光学材料用組成物。

【選択図】 なし

【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 基を含有する化合物、
 (C) ヒドロシリル化触媒、
 (D) 1 分子中に少なくとも 1 個のエポキシ基を含有する化合物、及び、
 (E) 1 分子中に少なくとも 1 個のカルボキシ基を含有する化合物
 を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炭素 - 炭素二重結合を (A) 成分 1 g あたり 0.001 mol 以上含有するものである、請求項 1 に記載の光学材料用組成物。

【請求項 3】

- (A) 成分が、構成元素として C、H、N、O、S 及びハロゲン以外の元素を含まない化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の光学材料用組成物。

【請求項 4】

- (A) 成分が、(イ) 1 分子中にビニル基を 1 ~ 6 個含有し、(ロ) 分子量が 900 未満であり、かつ(ハ) 23 における粘度が 100 Pa・s 未満のものである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

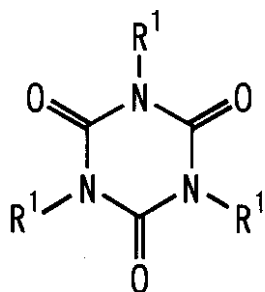
【請求項 5】

- (A) 成分が脂肪族系化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 6】

- (A) 成分が、下記一般式 (I)

【化 1】



(I)

- (式中、R¹ は炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基を表し、それぞれの R¹ は異なっても同一であってもよい。) で表される有機化合物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 7】

- (B) 成分の分子量が 50 ~ 700 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 8】

- (B) 成分が、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 個以上含有する有機化合物 () と、1 分子中に少なくとも 2 個の SiH 基を有する鎖状及び / 又は環状のポリオルガノシロキサン () 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、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 9】

- () 成分が脂肪族系化合物である、請求項 8 に記載の光学材料用組成物。

【請求項 10】

- () 成分が、下記一般式 (II)

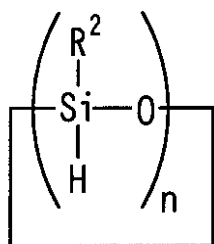
10

20

30

40

【化 2】



(I I)

10

(式中、 R^2 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、請求項 8 又は 9 に記載の光学材料用組成物。

【請求項 1 1】

(D) 成分がエポキシシラン類である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 1 2】

(D) 成分が、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合及び / 又は Si H 基をさらに含有する化合物である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 1 3】

(E) 成分が、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合及び / 又は Si H 基をさらに含有する化合物である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

20

【請求項 1 4】

光学材料用組成物全体のうちのエポキシ基の含有量が 0.5 mmol/g 以上である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 1 5】

アルミニウムアルコキシド類を含有しない、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

【請求項 1 6】

光学材料用組成物を硬化させて得られる硬化物を 120°C で 100 時間空气中で保管した後の波長 470 nm の光線の透過率が 80% 以上である、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物。

30

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物を硬化させて得られる光学材料。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 16 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 Si H 基との反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と Si H 基の一部又は全部を反応させることを特徴とする、請求項 17 に記載の光学材料を製造する方法。

【請求項 1 9】

請求項 17 記載の光学材料を含む液晶表示装置。

40

【請求項 2 0】

請求項 17 記載の光学材料を含む LED。

【請求項 2 1】

発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、前記パッケージは、前記開口部底面において外部電極の一端部が露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、前記開口部底面の面積を 100% とした場合において、前記開口部底面にて露出される前記外部電極の占有面積は 50% ~ 90% であり、

50

前記モールド部材は請求項 17 に記載の光学材料を含むことを特徴とする発光ダイオード。

【請求項 22】

パッケージは、開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部を有するものである、請求項 21 記載の発光ダイオード。

【請求項 23】

パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物である、請求項 21 又は 22 に記載の発光ダイオード。

10

【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、高い接着性を有しかつ熱による着色が少ない実用性の高い光学材料用組成物、それを硬化してなる光学材料、その製造方法、並びに、それを用いた液晶表示装置及び LED に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液晶表示装置に用いられる各種保護コーティング剤、LED のモールド部材やダイボンド剤、あるいは各種センサーのコーティング剤をはじめとした光学材料には、高い接着性ととも高い透明性が求められる。また、透明性については製造工程あるいは使用環境条件等でさらされる高い温度にも耐えられる透明性、および常温であっても長期にわたる透明性が求められる。このため、光学材料としては高い接着性および熱による着色のないものが求められる。

20

LED のモールド部材等には透明エポキシ樹脂が一般的に使用されており、このようなエポキシ樹脂に硬化促進剤としてカルボン酸亜鉛を添加すること（特許文献 1、特許文献 2 参照）が開示されている。

【0003】

【特許文献 1】

特開平 11 - 274571 号

30

【特許文献 2】

特開 2000 - 286458 号

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を含有する有機化合物と、SiH 基を含有する化合物と、ヒドロシリル化触媒とからなる光学材料用組成物において、優れた耐湿性及び高い接着性を有しかつ熱による着色が少ない実用性の高い光学材料用組成物、それを硬化してなる光学材料、その製造方法、並びに、それを用いた液晶表示装置及び LED を提供することである。

【0005】

40

【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、(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 基を含有する化合物及び (C) ヒドロシリル化触媒を含有する組成物に、(D) 1 分子中に少なくとも 1 個のエポキシ基を含有する化合物及び (E) 1 分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基を含有する化合物をさらに配合することにより、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) 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

50

る有機化合物、

(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の S i H 基を含有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、

(D) 1 分子中に少なくとも 1 個のエポキシ基を含有する化合物、及び、

(E) 1 分子中に少なくとも 1 個のカルボキシル基を含有する化合物

を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、 S i H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を (A) 成分 1 g あたり 0 . 0 0 1 m o l 以上含有するものである、請求項 1 に記載の光学材料用組成物 (請求項 2) であり、

(A) 成分が、構成元素として C、H、N、O、S 及びハロゲン以外の元素を含まない化合物である、請求項 1 又は 2 に記載の光学材料用組成物 (請求項 3) であり、 10

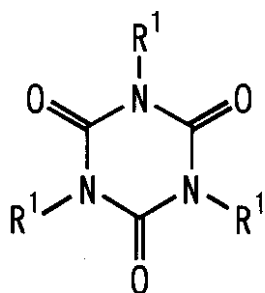
(A) 成分が、(イ) 1 分子中にビニル基を 1 ~ 6 個含有し、(ロ) 分子量が 9 0 0 未満であり、かつ(ハ) 2 3 における粘度が 1 0 0 P a · s 未満のものである、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 4) であり、

(A) 成分が脂肪族系化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 5) であり、

(A) 成分が、下記一般式 (I)

【 0 0 0 7 】

【 化 3 】



(I)

20

【 0 0 0 8 】

(式中、R¹ は炭素数 1 ~ 5 0 の一価の有機基を表し、それぞれの R¹ は異なっても 30 同一であってもよい。) で表される有機化合物である、請求項 1 ~ 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、

(B) 成分の分子量が 5 0 ~ 7 0 0 である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光学材料用組成物 (請求項 7) であり、

(B) 成分が、 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 個以上含有する有機化合物 () と、 1 分子中に少なくとも 2 個の S i 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 () 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、請求項 1 ~ 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、

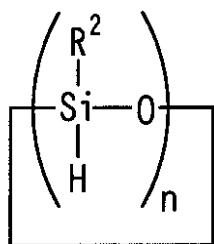
() 成分が脂肪族系化合物である、請求項 8 に記載の光学材料用組成物 (請求項 9) であり、

40

() 成分が、下記一般式 (I I)

【 0 0 0 9 】

【 化 4 】



(I I)

【 0 0 1 0 】

10

(式中、 R^2 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、請求項 8 又は 9 に記載の光学材料用組成物 (請求項 10) であり、

(D) 成分がエポキシシラン類である、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 11) であり、

(D) 成分が、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合及び / 又は Si H 基をさらに含有する化合物である、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 12) であり、

(E) 成分が、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合及び / 又は Si H 基をさらに含有する化合物である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 13) であり、

20

光学材料用組成物全体のうちのエポキシ基の含有量が $0.5 \text{ mmol} / \text{g}$ 以上である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 14) であり、

アルミニウムアルコキシド類を含有しない、請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 15) であり、

光学材料用組成物を硬化させて得られる硬化物を 120 で 100 時間空气中で保管した後の波長 470 nm の光線の透過率が 80% 以上である、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物 (請求項 16) であり、

請求項 1 ~ 16 のいずれか一項に記載の光学材料用組成物を硬化させて得られる光学材料 (請求項 17) であり、

30

請求項 1 ~ 16 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 Si H 基との反応性を有する炭素 - 炭素二重結合と Si H 基の一部又は全部を反応させることからなる、請求項 17 に記載の光学材料を製造する方法 (請求項 18) であり、

請求項 17 項記載の光学材料を含む液晶表示装置 (請求項 19) であり、

請求項 17 項記載の光学材料を含む LED (請求項 20) であり、

発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備える発光ダイオードであって、

前記パッケージは、前記開口部底面において外部電極の一端部が露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、

前記開口部底面の面積を 100% とした場合において、前記開口部底面にて露出される前記外部電極の占有面積は 50% ~ 90% であり、

40

前記モールド部材は請求項 17 に記載の光学材料を含むことを特徴とする発光ダイオード (請求項 21) であり、

パッケージは、開口部底面において正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出するように成形樹脂にて一体成形されてなるものであり、前記開口部底面において露出される各外部電極は、パッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一對の樹脂露出部を有するものである、請求項 21 記載の発光ダイオード (請求項 22) であり、

パッケージの成形樹脂は、半結晶性ポリマー樹脂を含有する組成物である、請求項 21 又は 22 に記載の発光ダイオード (請求項 23) である。

50

以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】

【発明の実施の形態】

(A)成分)

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。上記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等の、シロキサン単位(Si-O-Si)を含む化合物以外のものが好ましく、構成元素としてC、H、N、O、S及びハロゲン以外の元素を含まない化合物がより好ましい。シロキサン単位を含む化合物の場合は、ガス透過性やはじきの問題がある。

10

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。

(A)成分は、単独で用いても良いし、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

【0012】

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

有機重合体系化合物としては特に限定されないが、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等が挙げられる。

20

有機単量体系化合物としては特に限定されないが、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；鎖状、環状等の脂肪族炭化水素系；複素環系の化合物；これらの混合物等が挙げられる。

(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(III)

【0013】

【化5】



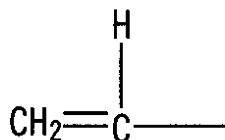
30

【0014】

(式中R³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。上記一般式(III)で示される基のうち、原料の入手の容易さから、

【0015】

【化6】



40

【0016】

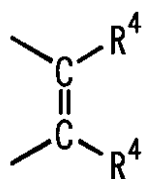
で示される基が特に好ましい。

さらに、(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(IV)で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。

50

【 0 0 1 7 】

【 化 7 】



(I V)

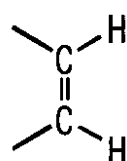
【 0 0 1 8 】

(式中R⁴は水素原子あるいはメチル基を表す。2つのR⁴は同じであってもよいし異なってもよい。)このうち、原料の入手の容易さから、下記式で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が好適である。

10

【 0 0 1 9 】

【 化 8 】



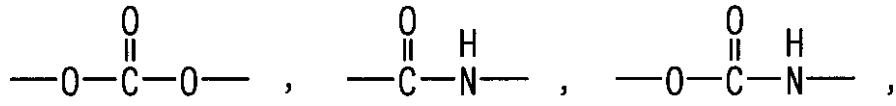
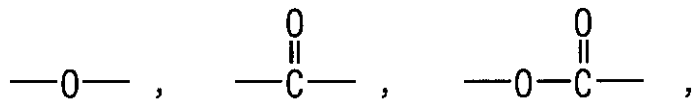
20

【 0 0 2 0 】

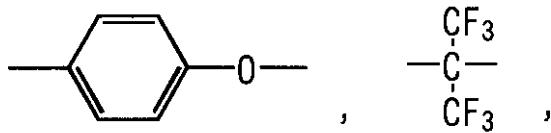
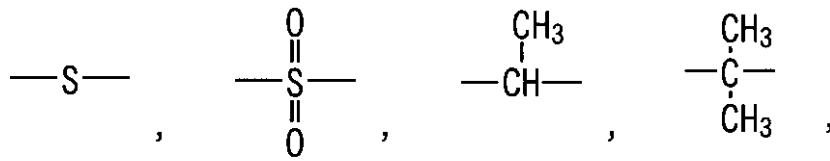
SiH基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合は(A)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していてもよい。上記2価以上の置換基としては特に限定されないが、炭素数0~10の置換基が好ましく、構成元素としてC、H、N、O、S及びハロゲン以外の元素を含まない置換基がより好ましい。上記2価以上の置換基の例としては、

【 0 0 2 1 】

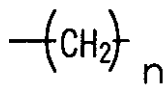
【 化 9 】



10

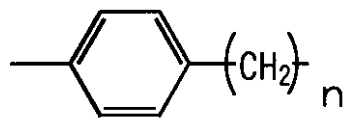


20



(nは1～10の数を表す。)

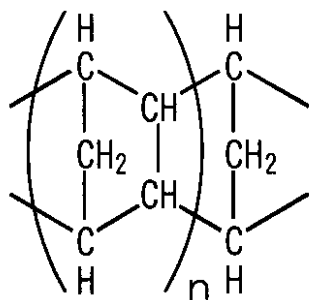
30



(nは0～4の数を表す。)

【 0 0 2 2 】

【 化 1 0 】



(n は0~4の数を表す。)

10

【0023】

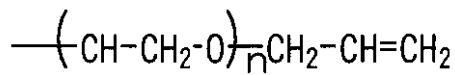
が挙げられる。また、例示した2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

(A)成分の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

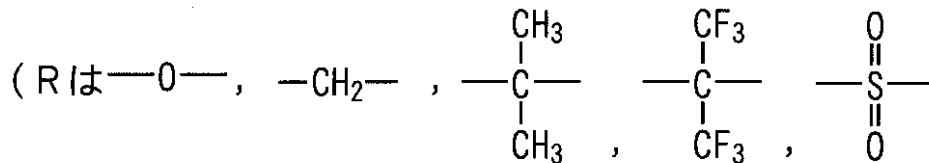
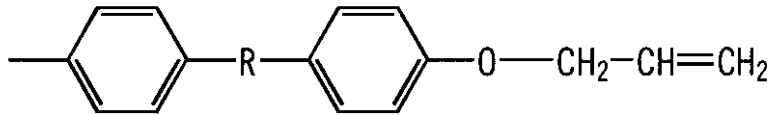
20

【0024】

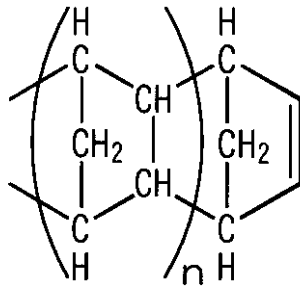
【化11】



(nは $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。),



から選ばれる 2 価の基を表す。),



(nは 0 ~ 4 の数を表す。)

10

20

30

40

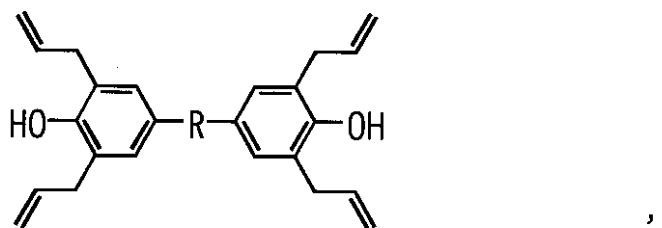
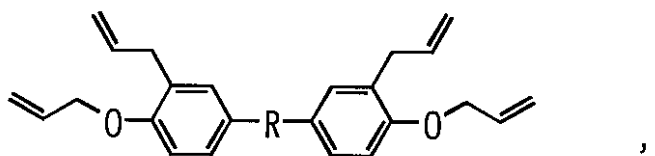
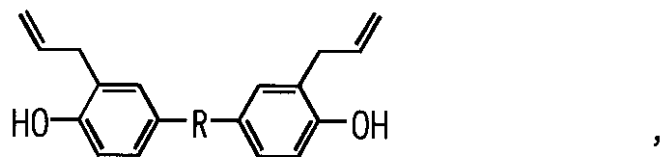
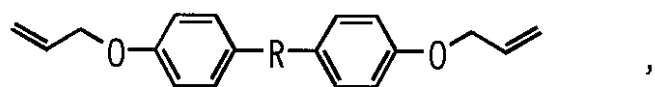
【 0 0 2 5 】

が挙げられる。

(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、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、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、それらのオリゴマー、1, 2 - ポリ

【 0 0 2 6 】

【化 1 2】

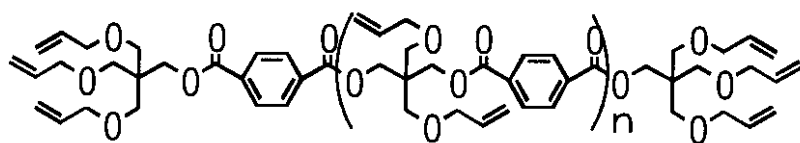


10

20

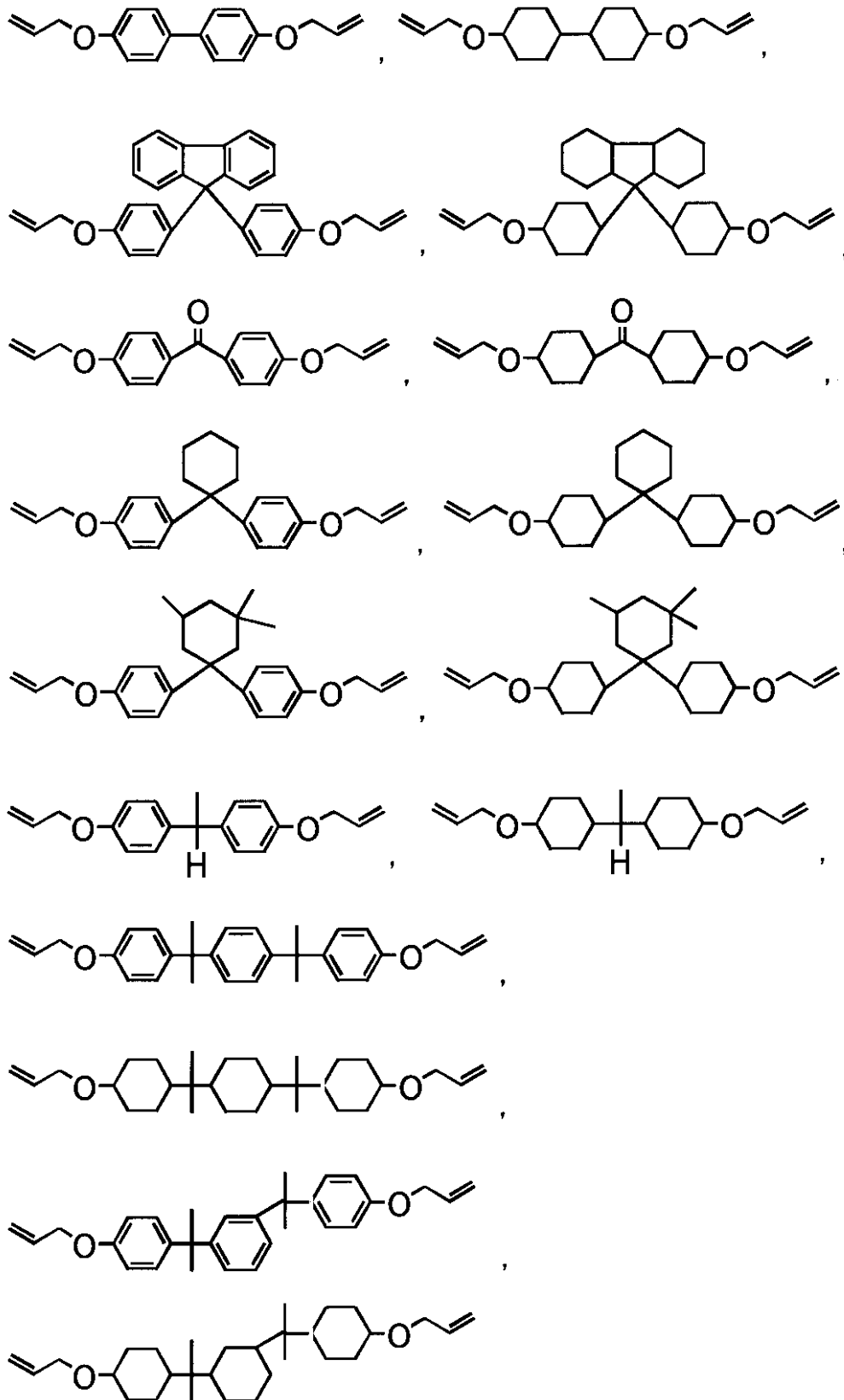
(R は $-O-$, $-CH_2-$, $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} CF_3 \\ | \\ -C- \\ | \\ CF_3 \end{matrix}$, $\begin{matrix} O \\ || \\ -S- \\ || \\ O \end{matrix}$ から選ばれる 2 価の基を表す。)

30



(n ≧ 1)

【 0 0 2 7 】
【 化 1 3 】



10

20

30

40

【0028】

、エポキシ樹脂のグリシジル基の一部あるいは全部をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

(A)成分としては、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。上記低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソ

50

ブレン、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。

【0029】

(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、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以上含有するものが好ましく、0.005mol以上含有するものがより好ましく、0.008mol以上含有するものがさらに好ましい。

【0030】

(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の個数は、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個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。ただし(A)成分が種々の化合物の混合物であり、各化合物の上記炭素-炭素二重結合の個数が同定できない場合には、上記混合物全体に関して1分子あたりの上記炭素-炭素二重結合の平均個数を求め、それを、(A)成分の上記炭素-炭素二重結合の個数とする。(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分子内当たり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。

【0031】

(A)成分としては反応性が良好であるという観点からは、1分子中にビニル基を1個以上含有していることが好ましく、1分子中にビニル基を2個以上含有していることがより好ましい。また貯蔵安定性が良好となりやすいという観点からは、1分子中にビニル基を6個以下含有していることが好ましく、1分子中にビニル基を4個以下含有していることがより好ましい。

【0032】

(A)成分としては、力学的耐熱性が高いという観点、並びに、原料液の糸引き性が少なく、成形性及び取扱い性が良好であるという観点からは、分子量が900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。

【0033】

(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、粘度が23において100Pa・s未満のものが好ましく、30Pa・s未満のものがより好ましく、3Pa・s未満のものがさらに好ましい。粘度はE型粘度計によって測定することができる。

【0034】

(A)成分としては、着色(特に黄変)の抑制の観点からは、フェノール性水酸基および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、アントラセン環等の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、上記フェノール性水酸基の水素原子をメチル基、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した基を示す。

【0035】

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、(A)成分は、脂肪族系化合物が好ましい。この場合、脂肪族系化合物とは、芳香環を含まないか又はその含有量が少ないものをいう。具体的には、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。

【0036】

得られる硬化物の着色が少なく、光学的透明性が高く、耐光性が高いという観点からは、

10

20

30

40

50

(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。

【0037】

(A)成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合以外の反応性を有していてもよい。上記反応性基としては特に限定されないが、例えば、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等が挙げられる。上記反応性基を有している場合には得られる光学材料用組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、上記反応性基のうちエポキシ基が好ましい。また、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、上記反応性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

10

【0038】

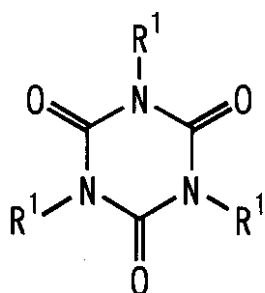
(一般式(I))

(A)成分としては、耐熱性および透明性が高いという観点から、下記一般式(I)で表される化合物が好ましい。

【0039】

【化14】

20



(I)

【0040】

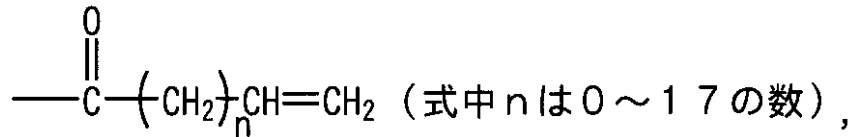
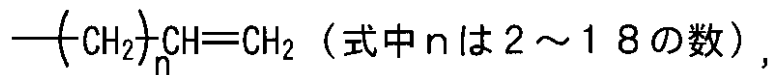
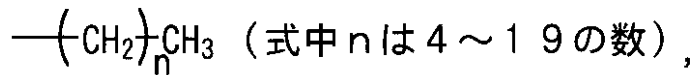
30

(式中R¹は炭素数1~50の一価の有機基を表し、それぞれのR¹は異なっても同一であってもよい。)

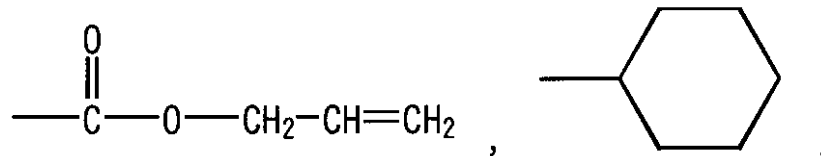
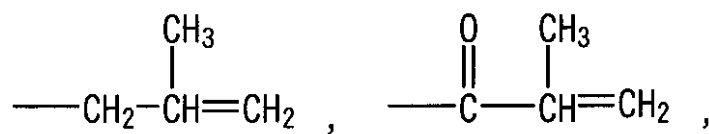
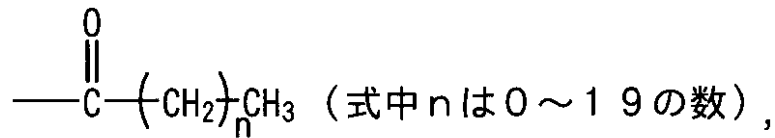
上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数1~20の一価の有機基が好ましく、炭素数1~10の一価の有機基がより好ましく、炭素数1~4の一価の有機基がさらに好ましい。好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0041】

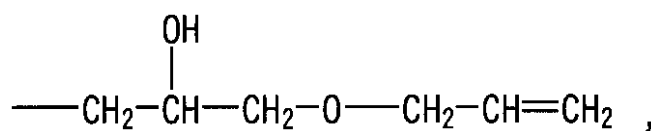
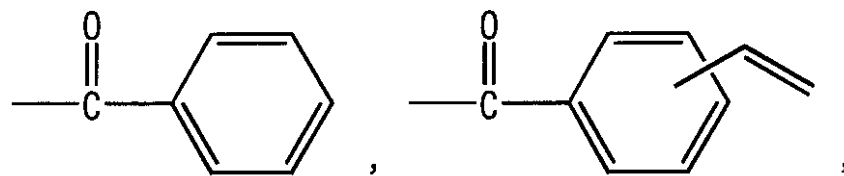
【化15】



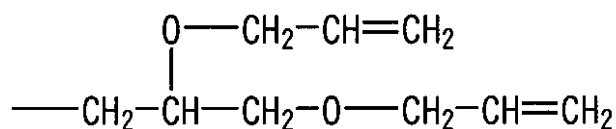
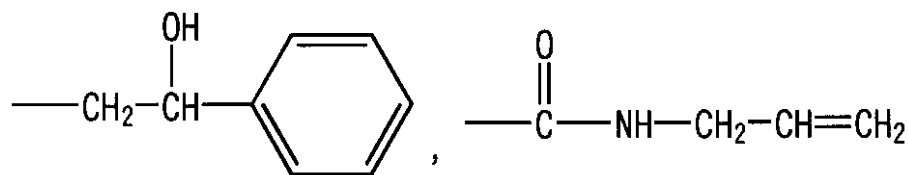
10



20



30



40

【0042】

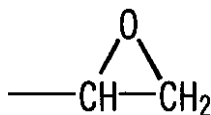
等が挙げられる。

得られる硬化物の各種材料との接着性が良好になりうるという観点からは、上記一般式(I)の3つのR¹のうち少なくとも1つが、エポキシ基を一つ以上含む炭素数1~50の一価の有機基であることが好ましく、

【0043】

【化16】

50



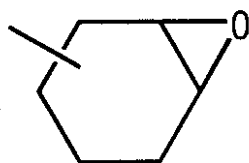
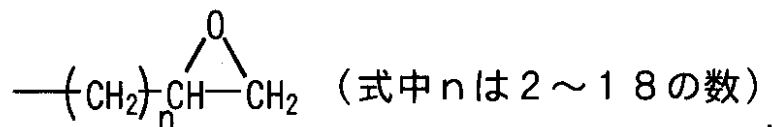
【 0 0 4 4 】

で表されるエポキシ基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましい。上記エポキシ基を一つ以上含む炭素数1～50の一価の有機基としては、グリシジル基、

【 0 0 4 5 】

10

【 化 1 7 】



20

【 0 0 4 6 】

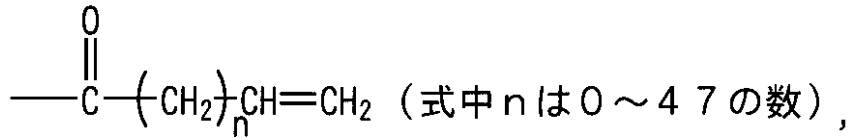
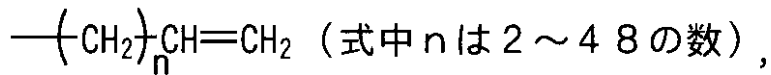
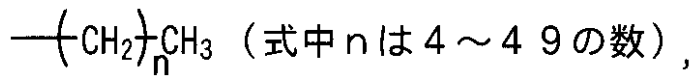
が好ましい。

上記一般式(I)のR¹としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、N及びO以外の元素を含まない炭素数1～50の一価の有機基が好ましく、2個以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H及びO以外の元素を含まない炭素数1～50の一価の有機基がより好ましく、炭素数1～50の一価の炭化水素基がさらに好ましい。これらの好ましいR¹の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

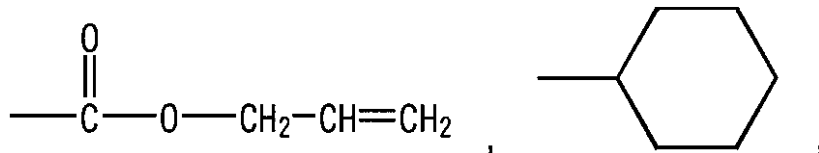
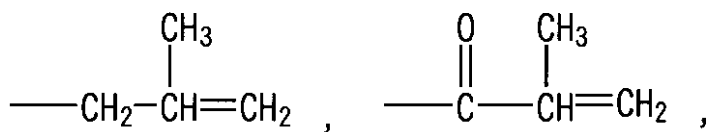
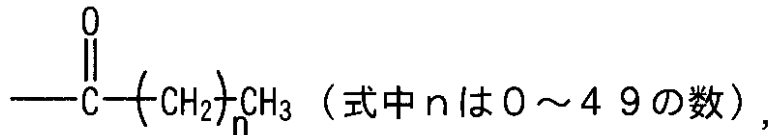
30

【 0 0 4 7 】

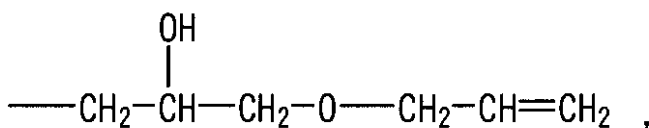
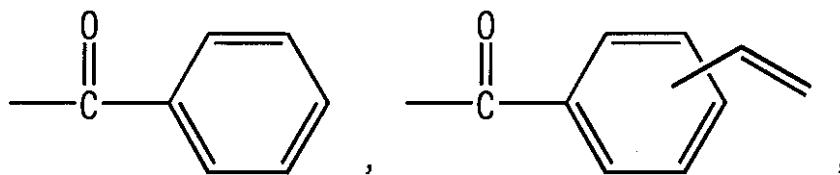
【 化 1 8 】



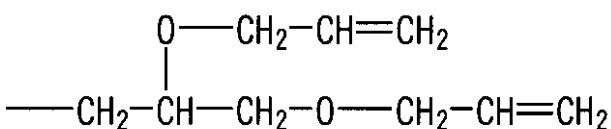
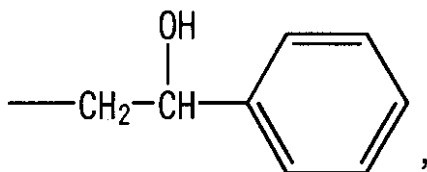
10



20



30



40

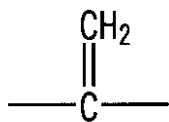
【0048】

等が挙げられる。

反応性が良好になるという観点からは、上記一般式(I)の3つのR¹のうち少なくとも1つが、

【0049】

【化19】



【0050】

で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることが好ましく、3つのR¹のうち少なくとも1つが、下記一般式(III)

【0051】

【化20】

10



【0052】

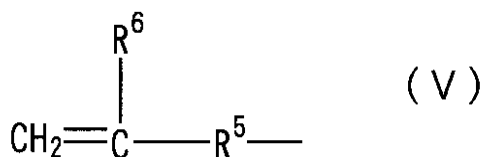
(式中R³は水素原子あるいはメチル基を表す。)で表される基を1個以上含む炭素数1～50の一価の有機基であることがより好ましく、3つのR¹のうち少なくとも2つが、

20

下記一般式(V)

【0053】

【化21】



【0054】

(式中R⁵は直接結合あるいは炭素数1～48の二価の有機基を表し、R⁶は水素原子あるいはメチル基を表す。複数のR⁵およびR⁶はそれぞれ異なっても同一であってもよい。)で表される有機基であることがさらに好ましい。

30

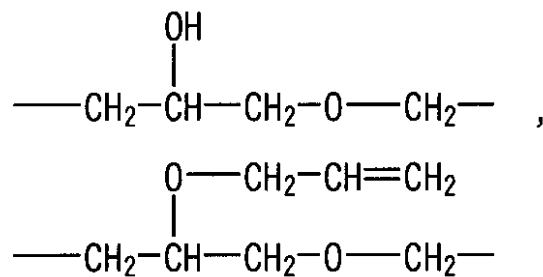
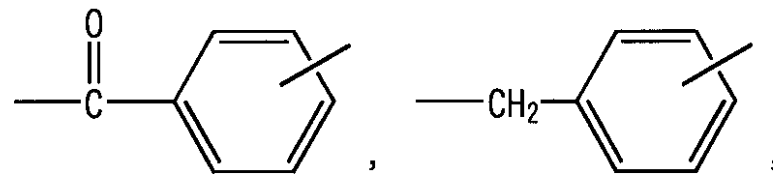
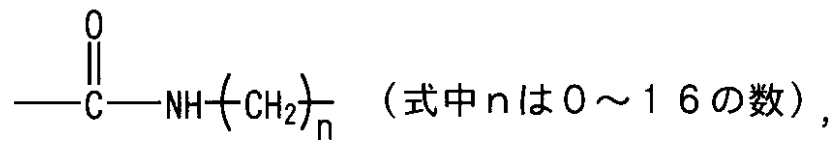
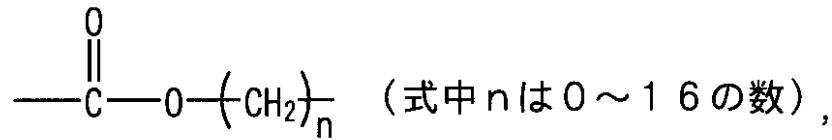
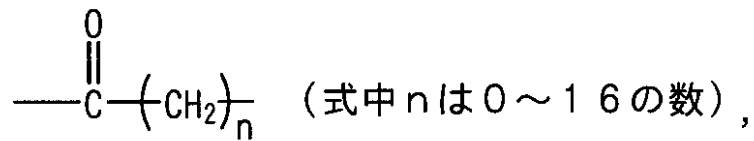
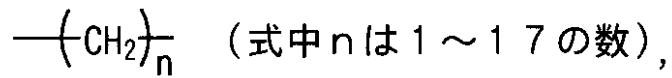
【0055】

上記一般式(V)のR⁵は、直接結合あるいは炭素数1～48の二価の有機基であるが、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合あるいは炭素数1～20の二価の有機基が好ましく、直接結合あるいは炭素数1～10の二価の有機基がより好ましく、直接結合あるいは炭素数1～4の二価の有機基がさらに好ましい。なかでも好ましいR⁵の例としては、

【0056】

【化22】

40



10

20

30

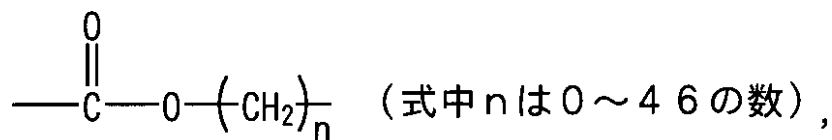
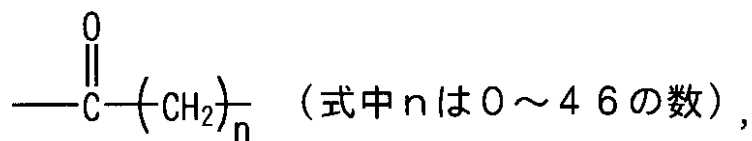
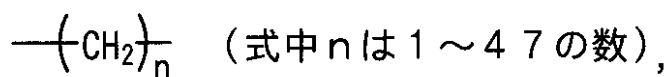
【 0 0 5 7 】

等が挙げられる。

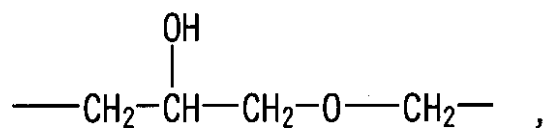
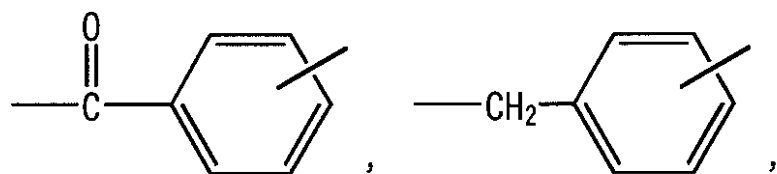
上記一般式(V)のR⁵としては、得られる硬化物の化学的な熱安定性が良好になりうるという観点からは、直接結合、あるいは、2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H及びO以外の元素を含まない炭素数1~48の二価の有機基が好ましく、直接結合あるいは炭素数1~48の二価の炭化水素基がより好ましい。なかでも好ましいR⁵の例としては、

【 0 0 5 8 】

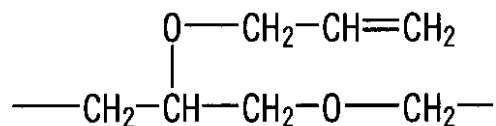
【 化 2 3 】



10



20



【0059】

が挙げられる。

上記一般式(V)のR⁶は、水素原子あるいはメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。

30

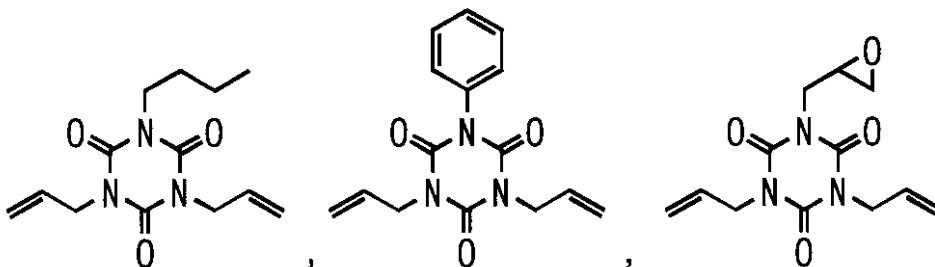
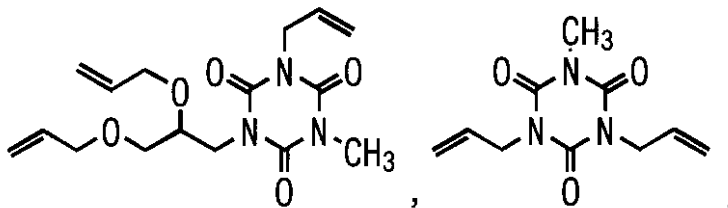
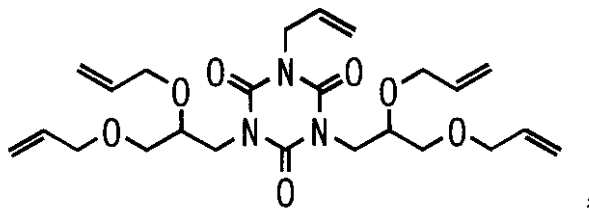
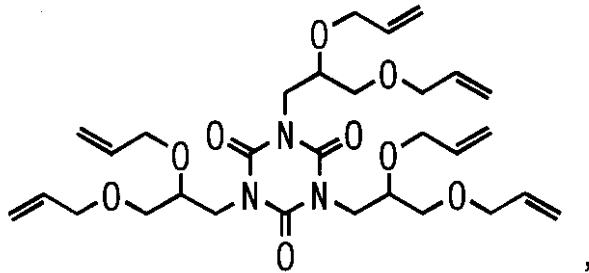
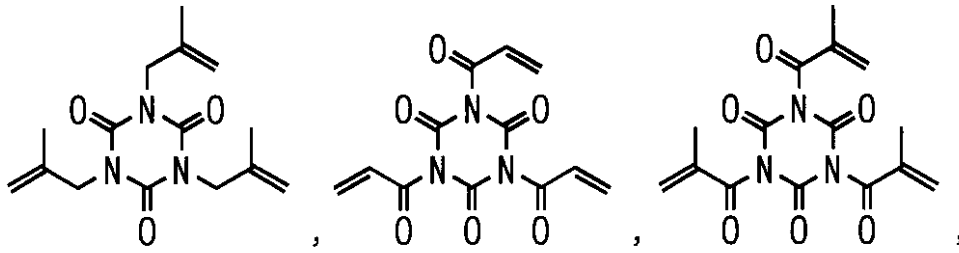
【0060】

ただし、上記一般式(I)で表される有機化合物においても、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個含有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上含有する有機化合物であることがより好ましい。

上記一般式(I)で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、

【0061】

【化24】



10

20

30

40

50

【0062】

等が挙げられる。接着性向上のためには、(A)成分としてはトリアリルイソシアヌレートが好ましい。

(B)成分と良好な相溶性を有するという観点、及び、(A)成分の揮発性が低くなり、得られる光学材料からのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、(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(1)と、SiH基を有する鎖状及び/又は環状オルガノポリシロキサン()を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物も好ましい。

(1)成分としては、上述した(A)成分が挙げられる。(1)成分は単独で用いてもよいし、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

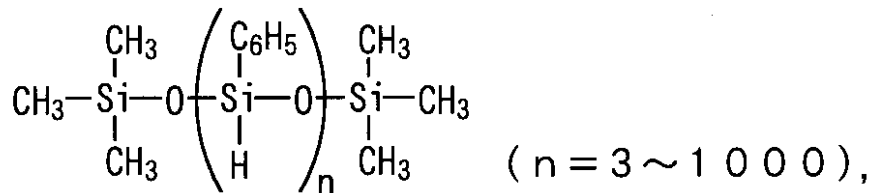
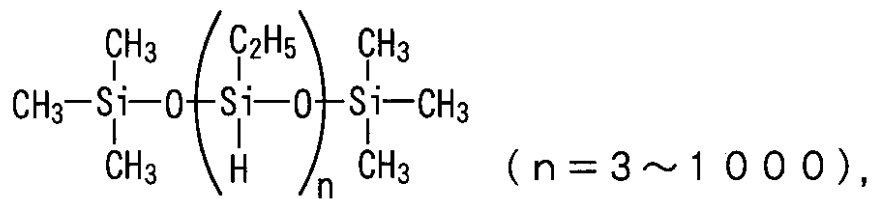
【0063】

()成分)

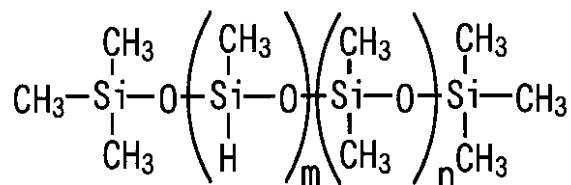
()成分は、SiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンである。具体的には、例えば

【 0 0 6 4 】

【 化 2 5 】

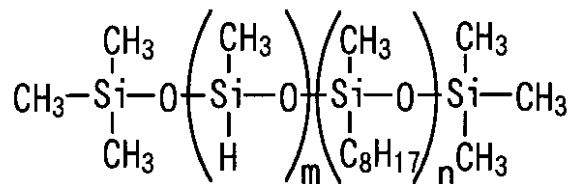


10



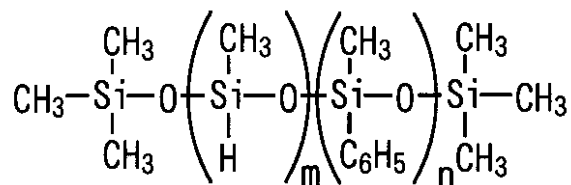
20

(m = 3 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),

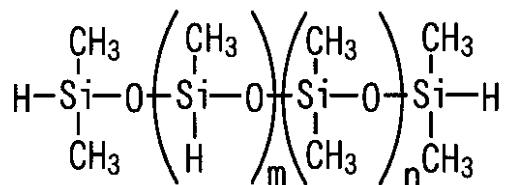


(m = 3 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),

30



(m = 3 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),

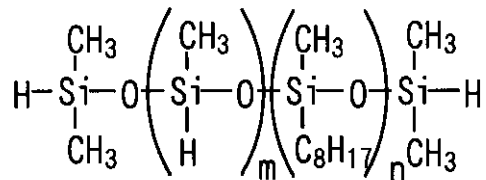


40

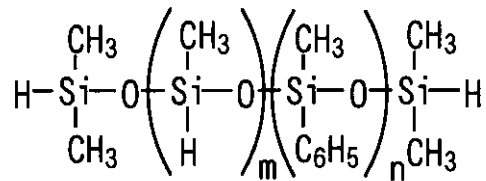
(m = 1 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),

【 0 0 6 5 】

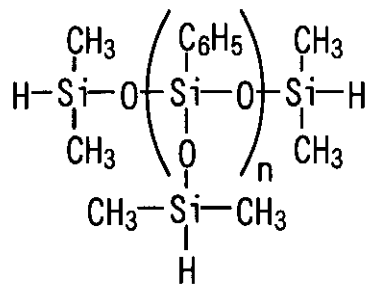
【 化 2 6 】



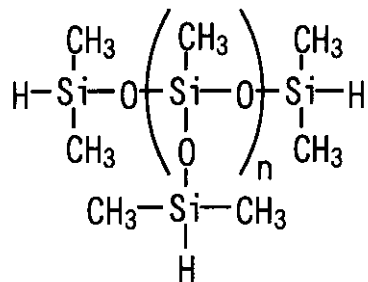
($m = 1 \sim 1000$ 、 $n = 0 \sim 1000$)



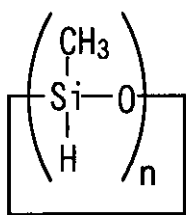
($m = 1 \sim 1000$ 、 $n = 0 \sim 1000$)



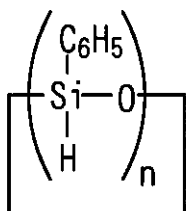
($n = 1 \sim 1000$),



($n = 1 \sim 1000$),



($n = 3 \sim 10$),



($n = 3 \sim 10$),

【0066】
が挙げられる。

(1) 成分との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式 (I I)

【0067】

【化27】

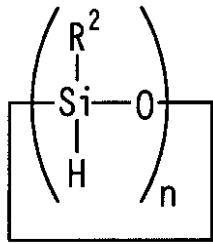
10

20

30

40

50



(I I)

【 0 0 6 8 】

(式中、 R^2 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が好ましい。一般式 (I I) で表される化合物中の置換基 R^2 は、構成元素として C、H 及び O 以外の元素を含まない置換基が好ましく、炭化水素基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

一般式 (I I) で表される化合物としては、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。

() 成分は単独で用いてもよいし、2 種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 6 9 】

((1) 成分と () 成分の反応)

(A) 成分として、(1) 成分と () 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を用いる場合の、(1) 成分と () 成分とのヒドロシリル化反応に関して説明する。

【 0 0 7 0 】

尚、(1) 成分と () 成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の (A) 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 (A) 成分を分離することなく混合物のままで用いて本発明の光学材料用組成物を作成することもできる。

【 0 0 7 1 】

(1) 成分と () 成分をヒドロシリル化反応させる場合の (1) 成分と () 成分の混合比率は、特に限定されないが、反応中のゲル化が抑制できるという点においては、一般に、混合する (1) 成分中の Si H 基との反応性を有する炭素 - 炭素二重結合の総数 (X) と、混合する () 成分中の Si H 基の総数 (Y) との比が、 $X / Y \geq 2$ であることが好ましく、 $X / Y \geq 3$ であることがより好ましい。また (A) 成分の (B) 成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、 $10 \leq X / Y$ であることが好ましく、 $5 \leq X / Y$ であることがより好ましい。

【 0 0 7 2 】

(1) 成分と () 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 (Karsstedt) 触媒、アシュビー (Ashby) の米国特許第 3 1 5 9 6 0 1 号及び 3 1 5 9 6 6 2 号明細書中に記載された白金 - 炭化水素複合体、ラモロー (Lamoreaux) の米国特許第 3 2 2 0 9 7 2 号明細書中に記載された白金アルコラート触媒等が挙げられる。更に、モディック (Modic) の米国特許

10

20

30

40

50

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。

【0073】

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。

【0074】

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。上記触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

【0075】

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、かつ光学材料用組成物のコストを比較的安く抑えるため、好ましい添加量の下限は、()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()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。

【0076】

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、上記触媒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。

20

【0077】

反応させる場合の(1)成分、()成分及び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、(1)成分に触媒を混合したものを、()成分に混合する方法が好ましい。(1)成分と()成分の混合物に触媒を混合する方法の場合、反応の制御が困難である。()成分と触媒を混合したものに(1)成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下()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。

30

【0078】

反応温度としては種々設定できるが、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。

反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

【0079】

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。

40

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。

【0080】

(1)成分と()成分を反応させた後に、溶媒、未反応の(1)成分及び/又は()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(A

50

)成分が揮発分を有さないため(B)成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるボイド、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。

【0081】

(1)成分と()成分の反応物である(A)成分の例としては、ビスフェノールAジアリルエーテルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビニルシクロヘキセンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジシクロペンタジエンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、トリアリルイソシアヌレートと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、等を挙げることができる。

10

【0082】

((B)成分)

次に本発明における(B)成分について説明する。

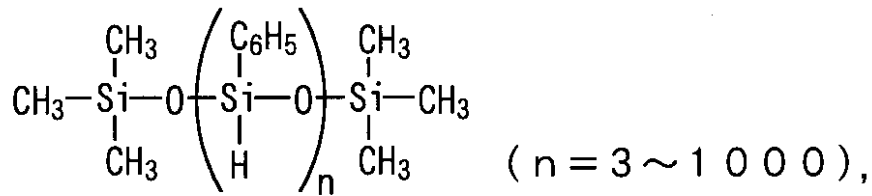
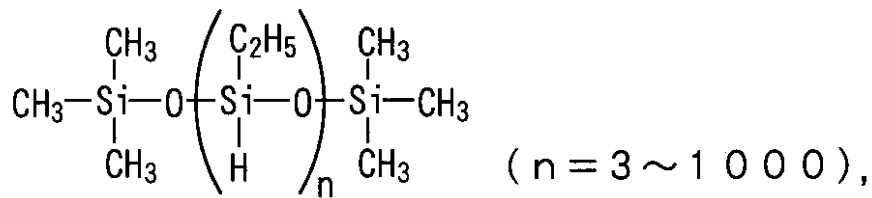
(B)成分は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物であれば特に限定されない。例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するもの等が使用できる。

20

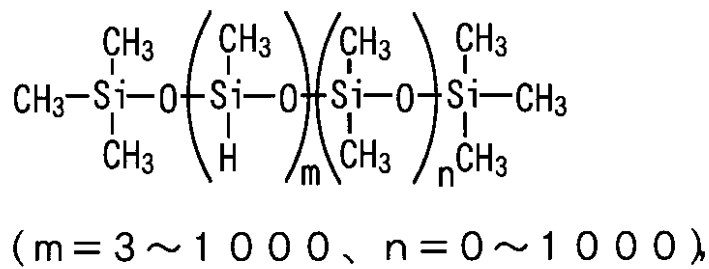
入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状オルガノポリシロキサンが好ましい。具体的には

【0083】

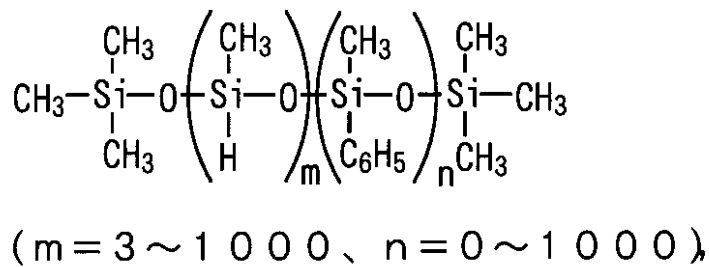
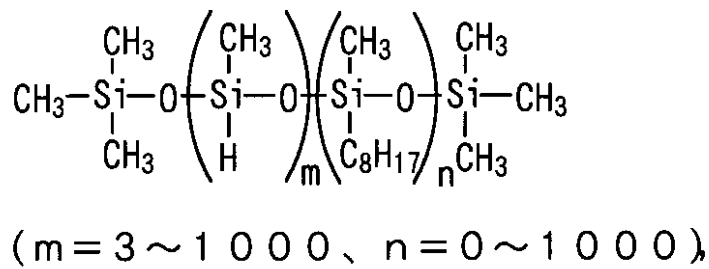
【化28】



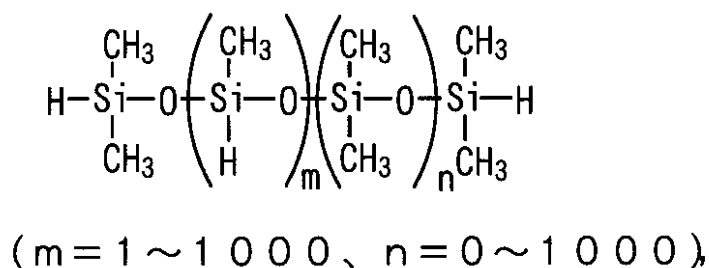
10



20



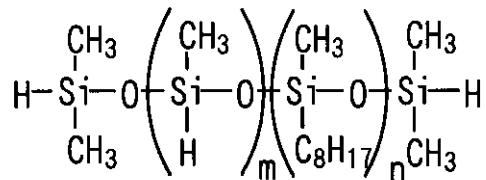
30



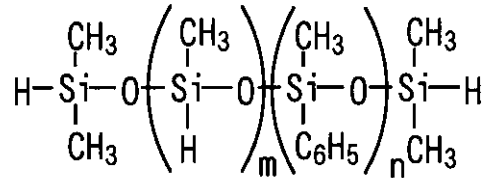
40

【 0 0 8 4 】

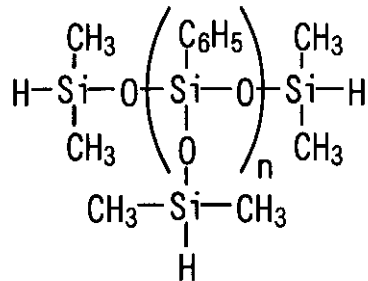
【 化 2 9 】



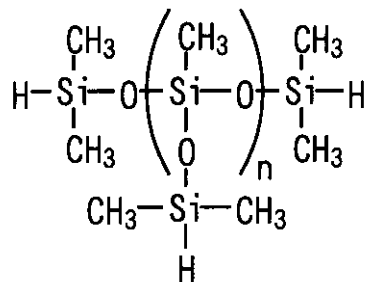
($m=1\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$)



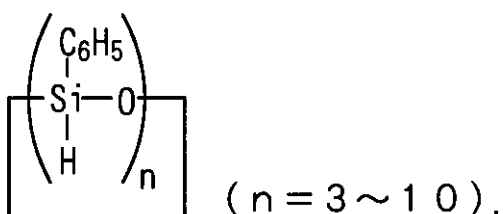
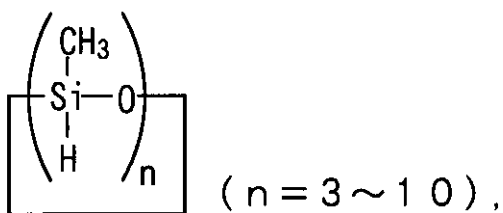
($m=1\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$)



($n=1\sim 1000$),



($n=1\sim 1000$),



10

20

30

40

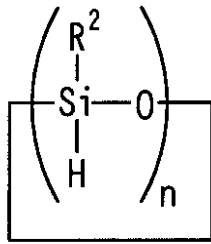
50

【0085】

が挙げられる。なかでも、(A)成分との相溶性がよいという観点からは、下記一般式(I I)

【0086】

【化30】



(I I)

【 0 0 8 7 】

(式中、 R^2 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 Si H 基を有する環状オルガノポリシロキサンがより好ましい。

10

【 0 0 8 8 】

一般式 (I I) で表される化合物中の置換基 R^2 は、構成元素として C、H 及び O 以外の元素を含まない置換基が好ましく、炭化水素基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

一般式 (I I) で表される化合物としては、入手容易性の観点からは、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【 0 0 8 9 】

(B) 成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、より流動性を発現しやすいという観点から、低分子量のものが好ましく用いられる。この場合、好ましい分子量の下限は 50 であり、好ましい分子量の上限は 100, 000、より好ましくは 1, 000、さらに好ましくは 700 である。

20

(B) 成分は単独で用いてもよいし、2 種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 9 0 】

(A) 成分と良好な相溶性を有するという観点、及び、(B) 成分の揮発性が低くなり、得られる組成物からのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、

(B) 成分は、Si 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 個以上含有する有機化合物 () と、1 分子中に少なくとも 2 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 () を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物が好ましい。

30

【 0 0 9 1 】

(() 成分)

() 成分としては、上記した (A) 成分である、Si 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 (1) を用いることもできる。(1) 成分を用いると、得られる硬化物の架橋密度が高くなり、力学強度が高く信頼性の高い光学材料となりやすい。

【 0 0 9 2 】

また () 成分としては、Si 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 (2) を用いることもできる。(2) 成分を用いると、得られる硬化物が低弾性となりやすく、低応力により信頼性の高い光学材料となりやすい。

40

【 0 0 9 3 】

((2) 成分)

(2) 成分としては、Si 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 個含有する化合物であれば特に限定されないが、(B) 成分が (A) 成分と相溶性がよくなるという点においては、有機化合物が好ましく、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等の、シロキサン単位 (Si - O - Si) を含む化合物以外のものがより好ましく、構成元素として C、H、N、O、S 及びハロゲン以外の元素を含まない化合物がさらに好ましい。

50

【0094】

(2) 成分の S i H 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。

(2) 成分の化合物は、重合体系の化合物と単量体系の化合物に分類できる。

【0095】

重合体系化合物としては特に限定されないが、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等が挙げられる。

【0096】

単量体系化合物としては特に限定されないが、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；鎖状、環状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；これらの混合物等が挙げられる。

(2) 成分の S i H 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 I I)

【0097】

【化31】



10

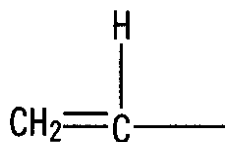
20

【0098】

(式中 R^3 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。上記一般式 (I I I) で示される基のうち、原料の入手の容易さから、

【0099】

【化32】



30

【0100】

で示される基が特に好ましい。

さらに、(2) 成分の S i H 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 (I V) で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。

【0101】

【化33】



40

【0102】

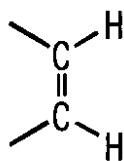
(式中 R^4 は水素原子あるいはメチル基を表す。2つの R^4 は同じであってもよいし異なる

50

っていてもよい。)このうち、原料の入手の容易さからは、下記式で表される部分構造を環内に有する脂環式の基が好適である。

【0103】

【化34】



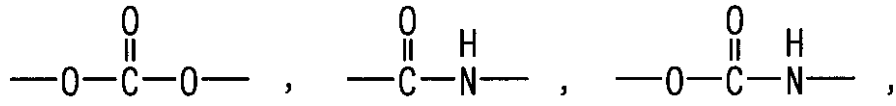
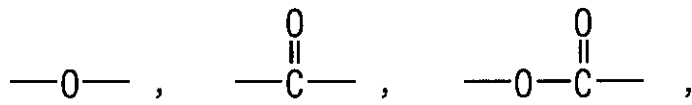
10

【0104】

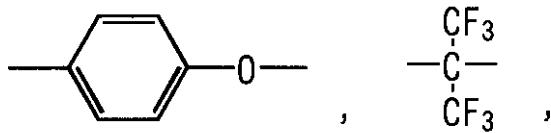
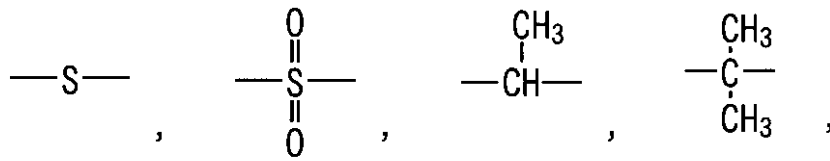
S i H基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合は(2)成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2価以上の置換基を介して共有結合していてもよい。上記2価以上の置換基としては特に限定されないが、炭素数0 ~ 10の置換基が好ましく、(B)成分が(A)成分と相溶性がよくなりやすいという点においては、構成元素としてC、H、N、O、S及びハロゲン以外の元素を含まない置換基がより好ましい。上記2価以上の置換基の例としては、

【0105】

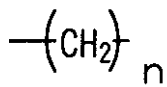
【化35】



10

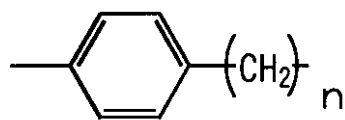


20



(nは1～10の数を表す。)

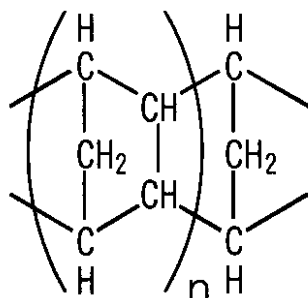
30



(nは0～4の数を表す。)

【0106】

【化36】



(n は0～4の数を表す。)

10

【0107】

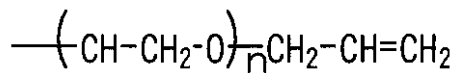
が挙げられる。また、例示した2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

(2) 成分の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

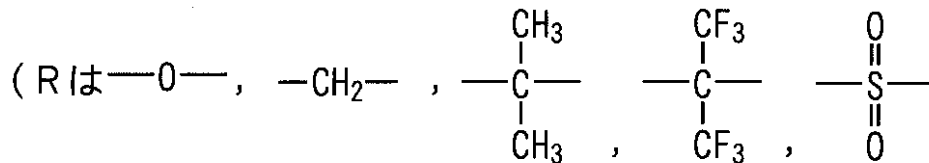
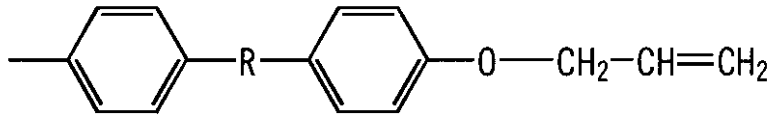
20

【0108】

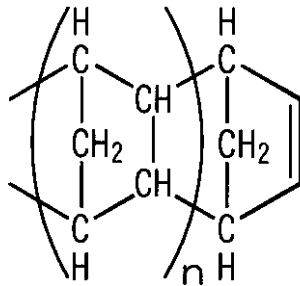
【化37】



(nは $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。),



から選ばれる 2 価の基を表す。),



(nは 0 ~ 4 の数を表す。)

10

20

30

40

50

【0109】

が挙げられる。

(2) 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、4, 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、2 - メチル - 1 - ヘキセン、2, 3, 3 - トリメチル - 1 - ブテン、2, 4, 4 - トリメチル - 1 - ペンテン等の鎖状脂肪族炭化水素系化合物類、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、ノルボルニレン、エチリデンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、カンフェン、カレン、 α - ピネン、 β - ピネン等の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、アリルベンゼン、4 - フェニル - 1 - ブテン等の芳香族炭化水素系化合物類、アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、グリセリンモノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン等の脂肪族系化合物類、1, 2 - ジメトキシ - 4 - アリルベンゼン、*o* - アリルフェノール等の芳香族系化合物類、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等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等のシリコン化合物等が挙げられる。

【0110】

さらに、(2) 成分として、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等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等

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等のアクリル系樹脂；等の片末端にビニル基を有するポリマーあるいはオリゴマー類等も挙げることができる。

【0111】

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く種々のものを用いることができる。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。

【0112】

(2) 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転移温度は100以下が好ましく、50以下がより好ましく、0以下がさらに好ましい。好ましいポリマー又はオリゴマーの例としてはポリブチルアクリレート等が挙げられる。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以上が好ましく、120以上がより好ましく、150以上がさらに好ましく、170以上が最も好ましい。ガラス転移温度は動的粘弾性測定においてtan δ が極大を示す温度として求めることができる。

10

【0113】

(2) 成分としては、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、炭化水素化合物であることが好ましい。この場合好ましい炭素数の下限は7であり、好ましい炭素数の上限は10である。

20

【0114】

(2) 成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合以外の反応性基を有していてもよい。上記反応性基としては特に限定されないが、例えば、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等が挙げられる。上記反応性基を有している場合には、得られる光学材料用組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、上記反応性基のうちエポキシ基が好ましい。また、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、上記反応性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。具体的にはモノアリルジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、アリロキシエチルメタクリレート、アリロキシエチルアクリレート、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

30

【0115】

() 成分は単独で用いてもよいし、2種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

【0116】

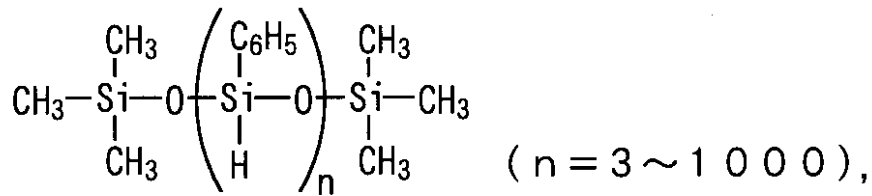
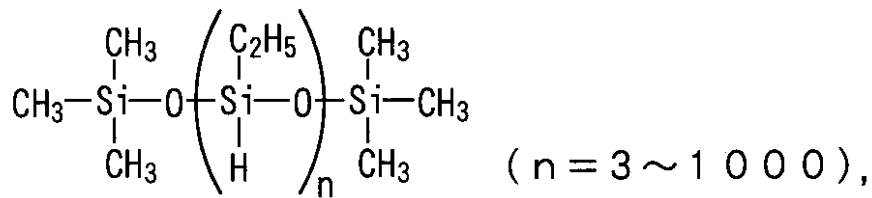
(() 成分)

() 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。具体的には、

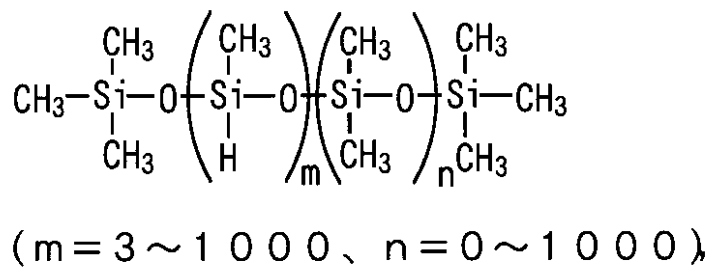
【0117】

【化38】

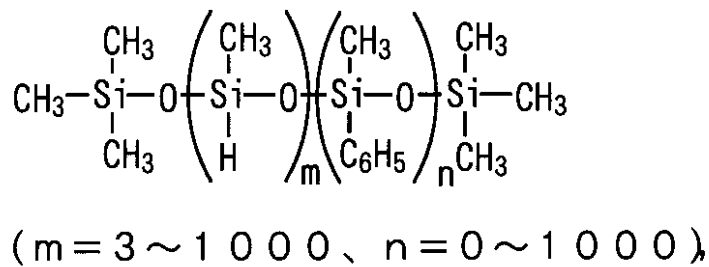
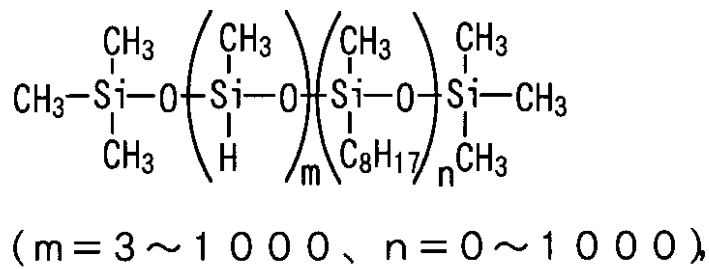
40



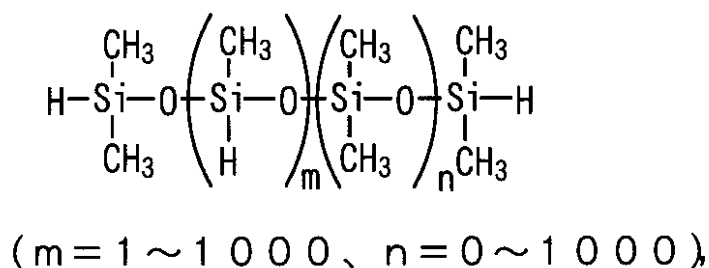
10



20



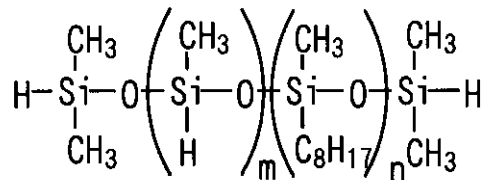
30



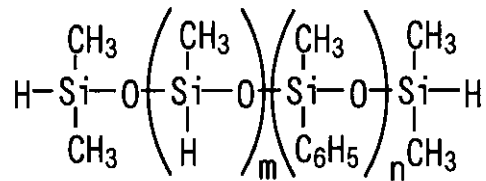
40

【 0 1 1 8 】

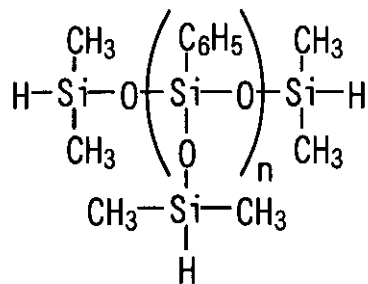
【 化 3 9 】



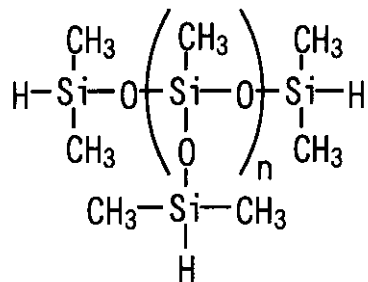
($m=1\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$)



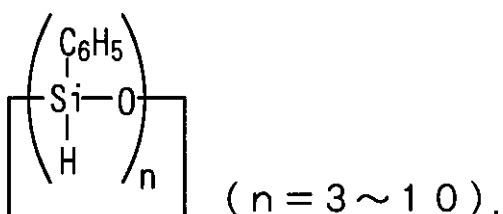
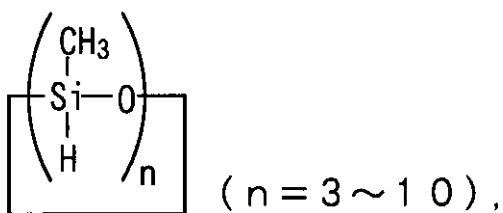
($m=1\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$)



($n=1\sim 1000$),



($n=1\sim 1000$),



【0119】
が挙げられる。

()成分との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式(II)

【0120】

【化40】

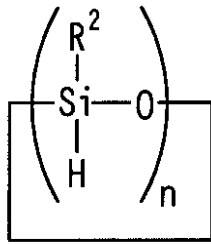
10

20

30

40

50



(I I)

【 0 1 2 1 】

10

(式中、 R^2 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が好ましい。

【 0 1 2 2 】

一般式 (I I) で表される化合物中の置換基 R^2 は、構成元素として C、H 及び O 以外の元素を含まない置換基が好ましく、炭化水素基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

一般式 (I I) で表される化合物としては、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。

() 成分は単独で用いてもよいし、2 種以上のものを組み合わせて用いてもよい。

【 0 1 2 3 】

20

(() 成分と () 成分の反応)

(B) 成分として、() 成分と () 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を用いる場合の、() 成分と () 成分とのヒドロシリル化反応に関して説明する。

【 0 1 2 4 】

尚、() 成分と () 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で用いて本発明の光学材料用組成物を作成することもできる。

【 0 1 2 5 】

() 成分と () 成分をヒドロシリル化反応させる場合の () 成分と () 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 Si H 基が多い方が好ましいため、混合する () 成分中の Si H 基との反応性を有する炭素 - 炭素二重結合の総数 (X) と、混合する () 成分中の Si H 基の総数 (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

【 0 1 2 6 】

() 成分と () 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 (Karsstedt) 触媒、アシュビー (Ashby) の米国特許第 3 1 5 9 6 0 1 号及び 3 1 5 9 6 6 2 号明細書中に記載された白金 - 炭化水素複合

40

50

体、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等が挙げられる。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。

【0127】

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。

【0128】

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。上記触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0129】

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、かつ光学材料用組成物のコストを比較的安く抑えるため、好ましい添加量の下限は、() 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 () 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。

【0130】

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、上記触媒 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。

【0131】

反応させる場合の () 成分、() 成分及び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、() 成分に触媒を混合したものを、() 成分に混合する方法が好ましい。() 成分と () 成分の混合物に触媒を混合する方法の場合、反応の制御が困難である。() 成分と触媒を混合したものに () 成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下 () 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。

【0132】

反応温度としては種々設定できるが、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。

反応時間、反応時の圧力も必要に応じて種々設定できる。

【0133】

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。

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。

【0134】

10

20

30

40

50

()成分と()成分を反応させた後に、溶媒、未反応の()成分及び/又は()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ボイド、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。

【0135】

()成分と()成分の反応物である(B)成分の例としては、ビスフェノールAジアリルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビニルシクロヘキセンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジシクロペンタジエンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、トリアリルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、アリルグリシジルエーテルと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、メチルスチレンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、等を挙げることができる。

【0136】

((A)成分と(B)成分の混合)

(A)成分と(B)成分の組み合わせについては、(A)成分の例として挙げたもの及びそれらの各種混合物/(B)成分の例として挙げたもの及びそれらの各種混合物、の各種組み合わせを挙げることができる。

【0137】

(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 $3 \geq Y/X$ 、より好ましくは $2 \geq Y/X$ 、さらに好ましくは $1.5 \geq Y/X$ 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。

【0138】

((C)成分)

次に本発明における(C)成分について説明する。

(C)成分である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、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、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等が挙げられる。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。

【0139】

10

20

30

40

50

白金化合物以外のヒドロシリル化触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。

【0140】

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。上記ヒドロシリル化触媒は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0141】

ヒドロシリル化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、かつ光学材料用組成物のコストを比較的安く抑えるため、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(B)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。

10

【0142】

(D)成分)

次に、本発明における(D)成分について説明する。

(D)成分としては、1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を含有する化合物であれば特に限定なく種々のものを用いることができる。このような(D)成分の例としては、エポキシシラン類、エポキシ化合物、エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0143】

(D)成分の例であるエポキシシラン類とは、分子中にエポキシ基と加水分解性ケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物のことである。加水分解性ケイ素基としては特に限定されないが、例えば、クロロシリル基、アシルシリル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。取扱い性がよいという点で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。

20

【0144】

(D)成分の例であるエポキシシラン類としては、例えば、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が挙げられる。

30

【0145】

(D)成分の例であるエポキシ化合物としては、例えば、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、4-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、4-ビニルシクロヘキセン1,2-エポキシサイド、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、4-ビニルシクロヘキセン1,2-エポキシサイドと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物等を挙げることができる。

40

【0146】

(D)成分の例であるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビ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、グリシジルメタクリレートを共重合成分として含むオレフィン重合体等を挙げることができる。

【0147】

これらの1分子中に少なくとも1個のエポキシ基を含有する化合物の内、接着性がより高

50

くなりやすいという観点から、(D)成分としてはエポキシシラン類が好ましい。

【0148】

ヒドロシリル化反応により主鎖骨格に組み込まれることにより、接着性が高くなりやすく、あるいは硬化中の揮発が抑制されやすいという点において、(D)成分としては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合及び/又はSiH基を含有する化合物が好ましい。

【0149】

(D)成分の添加量は種々設定できるが、全組成物中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80重量部、より好ましくは50重量部、さらに好ましくは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にくく、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。また、光学材料用組成物全体のうちのエポキシ基の含有量が高い方が本発明の効果がより顕著に表れる。この点において光学材料用組成物全体のうちのエポキシ基の含有量が0.5 mmol/g以上、より好ましくは0.8 mmol/g以上となるように(D)成分を添加することが好ましい。

10

(D)成分は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0150】

((E)成分)

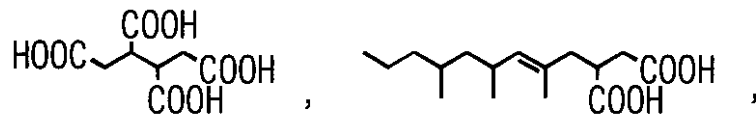
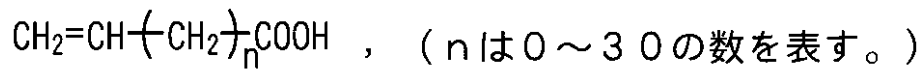
次に本発明における(E)成分について説明する。

(E)成分としては、1分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を含有する化合物であれば特に制限なく種々のものを用いることができる。このような(E)成分の例としては

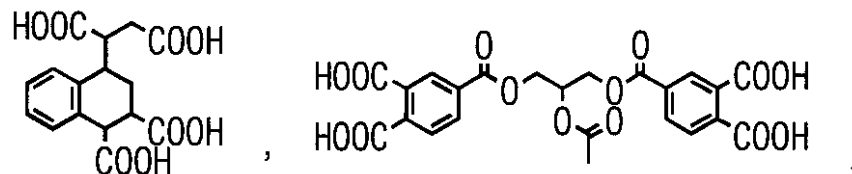
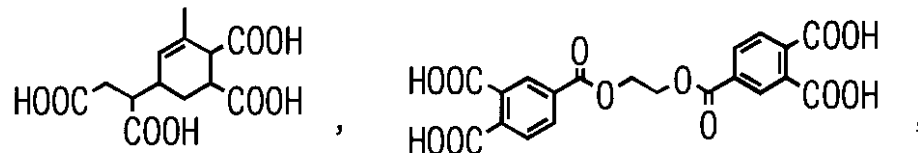
20

【0151】

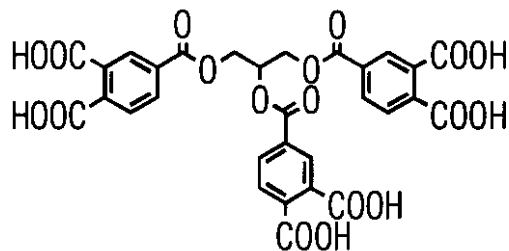
【化41】



10



20



30

【0152】

2 - エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、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等が挙げられる。

【0153】

これらの (E) 成分の例のうち、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 - 炭素二重結合及び/又はSiH基を含有する化合物が好ましい。好ましい (E) 成分としては、例えば、

40

【0154】

【化42】



【0155】

テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

(E) 成分の使用量は種々設定できるが、(D) 成分100重量部に対しての好ましい添

50

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。添加量が少ないと接着性改良効果が表れにくく、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。

(E)成分は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0156】

((A)~(E)成分)

本発明における(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)成分については、同一の化合物を複数の成分として用いてもよい。例えば、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有し、かつ1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を含有する化合物は、(B)成分及び(D)成分の両方として用いることができる。従って、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有し、かつ1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を含有する化合物は、(A)成分となる化合物、(C)成分となる化合物、(E)成分となる化合物と組み合わせることにより、本発明の光学材料用組成物とすることができる。

10

【0157】

(混合)

(A)成分、(B)成分、(C)成分、(D)成分及び(E)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、光学材料用組成物の中間原料の貯蔵安定性が良好になりやすいという点においては、(A)成分に(C)成分及び(E)成分を混合したものと、(B)成分と(D)成分を混合したものとを混合する方法が好ましい。(B)成分は、(C)成分の存在下及び/又は非存在下において(E)成分との反応性を有するため、これらを混合して中間原料とすると貯蔵中等に変質することもある。

20

【0158】

(添加剤)

次に本発明における任意成分について説明する。

(硬化遅延剤)

本発明の光学材料用組成物には、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、硬化遅延剤を配合することができる。硬化遅延剤としては特に限定されないが、例えば、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、硫黄含有化合物、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る。

30

【0159】

脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチン、2-ヒドロキシ-2-フェニル-3-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のプロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、ジメチルマレエート等の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、トリフェニルホスフィン等のトリオルガノホスフィン類、ジオルガノホスフィン類、オルガノホスホン類、トリオルガノホスファイト類等が例示される。硫黄含有化合物としては、単体硫黄、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。

40

【0160】

上記硬化遅延剤のうち、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、2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノールが好ましい。

上記硬化遅延剤を用いる場合の添加量は特に限定されず、種々設定できるが、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。

50

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。

【0161】

(接着性改良剤)

本発明の光学材料用組成物には、接着性改良剤を配合してもよい。接着性改良剤としては特に限定されないが、例えば、一般に用いられている接着剤、カップリング剤、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、-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。

【0162】

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は、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性ケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物である。有機基と反応性のある官能基としては特に限定されないが、取扱い性の点から、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、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性ケイ素基としては特に限定されないが、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。

10

【0163】

好ましいシランカップリング剤としては、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。

20

【0164】

上記接着性改良剤を用いる場合の添加量としては特に限定されず、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にくく、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。

30

上記接着性改良剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

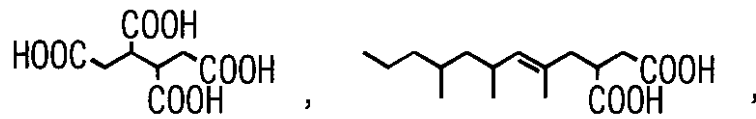
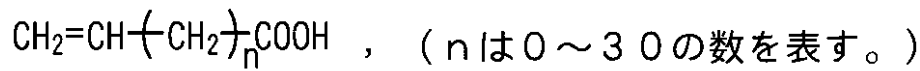
【0165】

(酸無水物)

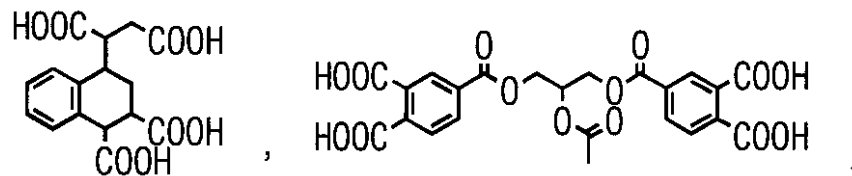
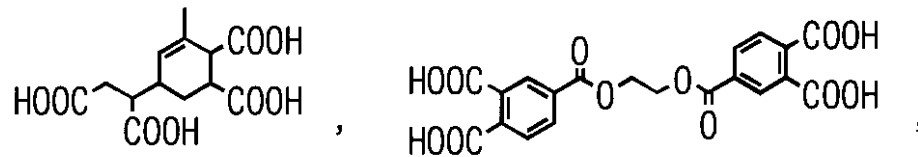
本発明の光学材料用組成物には、(D)成分による接着付与効果をさらに高めるために、酸無水物類を配合してもよい。酸無水物類としては特に限定されないが、例えば、

【0166】

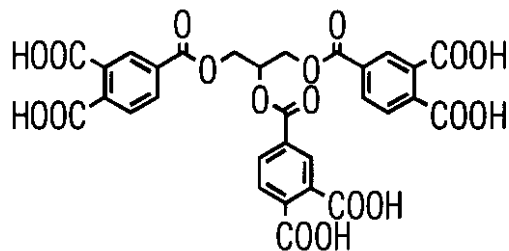
【化43】



10



20



30

【0167】

2 - エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、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等の単独あるいは複合酸無水物が挙げられる。

【0168】

上記酸無水物類のうち、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。好ましい酸無水物類としては、例えば

40

【0169】

【化44】



【0170】

テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸等の単独あるいは複合酸無水物が挙げられる。

50

上記酸無水物類を用いる場合の添加量は特に限定されず、種々設定できるが、(D)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。添加量が少ないと接着性改良効果が表れにくく、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。

上記酸無水物類は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0171】

(熱硬化性樹脂)

本発明の光学材料用組成物には、特性を改質する等の目的で、熱硬化性樹脂を配合してもよい。上記熱硬化性樹脂としては特に限定されないが、例えば、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂等が挙げられる。

10

【0172】

上記熱硬化性樹脂を用いる場合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光学材料用組成物全体の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光学材料用組成物中の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。

上記熱硬化性樹脂は単独で用いてもよい、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

【0173】

上記熱硬化性樹脂を本発明の光学材料用組成物に配合する場合には、熱硬化性樹脂の樹脂原料及び/又は硬化させたものを、(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)成分及び/又は(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)成分及び/又は(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及び/又は混合状態としてもよい。

20

【0174】

熱硬化性樹脂を分散させる場合、その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10 μ m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てもよいが、光学材料用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。

30

【0175】

(熱可塑性樹脂)

本発明の光学材料用組成物には、特性を改質する等の目的で、熱可塑性樹脂を配合してもよい。上記熱可塑性樹脂としては特に限定されないが、例えば、メチルメタクリレートの単独重合体、メチルメタクリレートと他のモノマーとのランダム、ブロック又はグラフト共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ツ等)、ブチルアクリレートの単独重合体、ブチルアクリレートと他のモノマーとのランダム、ブロック又はグラフト共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、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、ZEXONEX、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又はジ

40

50

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類又は脂肪族ジカルボン酸類を重縮合させたポリエステル等のポリエステル系樹脂（例えば鐘紡社製O-PET等）；ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂等；天然ゴム、EPDM等のゴム状樹脂等が挙げられる。

【0176】

上記熱可塑性樹脂は、分子中にSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合及び/又は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-炭素二重結合及び/又は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。

10

【0177】

上記熱可塑性樹脂はその他の架橋性基を有していてもよい。上記架橋性基としては、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等が挙げられる。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。

【0178】

上記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10,000以下であることが好ましく、5,000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10,000以上であることが好ましく、100,000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。

20

【0179】

上記熱可塑性樹脂を用いる場合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光学材料用組成物全体の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光学材料用組成物中の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。

30

上記熱可塑性樹脂は単独で用いてもよいし、複数のものを併用してもよい。

【0180】

上記熱可塑性樹脂を本発明の光学材料用組成物に配合する場合には、(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)成分及び/又は(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)成分及び/又は(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及び/又は混合状態としてもよい。

40

【0181】

熱可塑性樹脂を分散させる場合、その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てもよいが、光学材料用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。

【0182】

(充填材)

本発明の光学材料用組成物には充填材を配合してもよい。

50

上記充填材としては特に限定されないが、例えば、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等のシリカ系充填材、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、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、無機バルーン等の無機充填材；エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として一般に使用及び/又は提案されている充填材等を挙げることができる。

【0183】

充填材としては、封止する半導体や電子材料へダメージを与え難いという観点からは、低放射線性のものが好ましい。

10

充填材は適宜表面処理したものであってもよい。表面処理としては特に限定されないが、例えば、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、カップリング剤による処理等が挙げられる。

【0184】

上記カップリング剤の例としては、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特に限定されないが、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、ビニル基及びカルバメート基からなる群より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。加水分解性ケイ素基としては特に限定されないが、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。

20

【0185】

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。

30

【0186】

本発明の光学材料用組成物に充填材を配合する方法としては、本発明の組成物に充填剤を混合する方法以外に、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、組成物中で充填材を生成させる方法も挙げることができる。

40

上記充填材のうち、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は、シリカ系充填材が好ましい。

【0187】

上記充填材の平均粒径としては、モールド部材の狭い隙間への浸透性が良好となりやすいという点においては、10 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以下であることがより好ましい。充填材中の粒径が50 μm 以上の粒子の割合としては、モールド部材の狭い隙間への浸透性が良好となりやすいという点においては、1重量%以下であることが好ましく、0.1重量%以下であることがより好ましい。充填材の平均粒子径及び充填材中の粒径が50 μm 以上の粒子の割合は、レーザー法マイクロトラック粒度分析計を用いて測定することができる。

50

【0188】

上記充填材の粒径分布については、エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として使用及び/又は提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、 $24\ \mu\text{m}$ 以上の粒子が15重量%以上かつ $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子が3重量%以上となるようにしてもよい。

【0189】

上記充填材の比表面積についても、エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として使用及び/又は提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、 $4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、 $4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下等、任意に設定できる。比表面積はBET法モノソープ比表面積測定装置によって測定できる。

【0190】

上記充填材のガラス化率についても、エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として使用及び/又は提案されているものをはじめ、各種設定できる。例えば、97%以上等、任意に設定できる。

【0191】

上記充填材の形状としては、モールド部材の粘度が低くなりやすい観点からは、球状の充填材であることが好ましい。

上記充填材は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0192】

上記充填材を配合する場合の添加量は特に限定されないが、線膨張係数の低減化効果が高く、かつ組成物の流動性が良好であるという観点から、好ましい添加量の下限は全組成物中の30重量%、より好ましくは50重量%であり、好ましい添加量の上限は全組成物中の80重量%、より好ましくは70重量%である。

【0193】

上記充填材の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、組成物の中間原料の貯蔵安定性が良好になりやすいという点においては、(A)成分に(C)成分および充填材を混合したものに(B)成分を混合する方法が好ましい。(B)成分に(C)成分及び/又は充填材を混合したものに(A)成分を混合する方法をとる場合は、(C)成分の存在下及び/又は非存在下において(B)成分が環境中の水分及び/又は充填材と反応性を有するため、貯蔵中等に変質することもある。

【0194】

(老化防止剤)

本発明の光学材料用組成物には老化防止剤を配合してもよい。老化防止剤としては特に限定されず、一般に用いられている老化防止剤、例えばクエン酸、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特に限定されないが、例えば、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、ヒンダードフェノール系スルフィド類等のスルフィド類；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、スルホキンド類等が挙げられる。上記老化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0195】

(ラジカル禁止剤)

本発明の光学材料用組成物にはラジカル禁止剤を配合してもよい。ラジカル禁止剤としては特に限定されないが、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；フェニル- -ナフチルアミン、 -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。上記ラジカル禁止剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

【0196】

(紫外線吸収剤)

本発明の光学材料用組成物には紫外線吸収剤を配合してもよい。紫外線吸収剤としては特に限定されないが、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。上記紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0197】

(蛍光体)

本発明の光学材料用組成物には、蛍光体を配合しても良い。これにより、発光素子から放出される光を吸収し、波長変換を行い、発光素子の色調と異なる色調を有する発光ダイオードを提供することができるからである。 10

【0198】

発光ダイオードに使用される蛍光体は、主に、青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体、赤色に発光する蛍光体の少なくともいずれか1以上の蛍光体を使用することができる。これらの蛍光体は、本発明に係る光学材料用組成物中に投入し、ほぼ均一になるまで混合する。この混合物を、発光素子の周辺部に載置する。この蛍光体は、発光素子から放出される光を吸収し、波長変換を行い、発光素子の光と異なる波長の光を放出する。これにより、発光素子から放出される光の一部と、蛍光体から放出される光の一部と、が混合して、白色を含む多色系の発光ダイオードを作製することができる。 20

【0199】

上述のような青色に発光する蛍光体、緑色に発光する蛍光体、黄色に発光する蛍光体、赤色に発光する蛍光体には、種々の蛍光体がある。

緑色に発光する蛍光体として、例えば、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 、 $Y_2SiO_5 : Ce, Tb$ 、 $MgAl_{11}O_{19} : Ce, Tb$ 、 $Sr_7Al_{12}O_{25} : Eu$ 、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上) $Ga_2S_4 : Eu$ などがある。

【0200】

青色に発光する蛍光体として、例えば、 $Sr_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 、 $(SrCaBa)_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 、 $(BaCa)_5(PO_4)_3Cl : Eu$ 、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上) $_2B_5O_9Cl : Eu, Mn$ 、(Mg、Ca、Sr、Baのうち少なくとも1以上) $(PO_4)_6Cl_2 : Eu, Mn$ などがある。 30

【0201】

緑色から黄色に発光する蛍光体として、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦括されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット酸化物蛍光体、及び、少なくともセリウムで賦活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体などがある(いわゆるYAG系蛍光体)。具体的には、 $Ln_3M_5O_{12} : R$ (Lnは、Y、Gd、Laから選ばれる少なくとも1以上である。Mは、Al、Caの少なくともいずれか一方を含む。Rは、ランタノイド系である。)、 $(Y_{1-x}Ga_x)_3(Al_{1-y}Gay)_5O_{12} : R$ (Rは、Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Hoから選ばれる少なくとも1以上である。0 < R < 0.5である。)を使用することができる。 40

【0202】

赤色に発光する蛍光体として、例えば、 $Y_2O_2S : Eu$ 、 $La_2O_2S : Eu$ 、 $Y_2O_3 : Eu$ 、 $Gd_2O_2S : Eu$ などがある。

但し、緑色、青色、黄色、赤色等に発光する蛍光体は、上記の蛍光体に限定されず、種々の蛍光体を使用することができる。

【0203】

(その他の添加剤)

本発明の光学材料用組成物には、以上の成分以外に、エポキシ系等の従来のモールド部材の充填材として使用及び/又は提案されているものをはじめ、着色剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、イオントラップ剤、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、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、反応性希釈剤、酸化防止剤、熱安定化剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過氧化物分解剤、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。

【0204】

本発明の光学材料用組成物は溶剤に溶解して用いることも可能である。使用できる溶剤としては特に限定されないが、例えば、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、メチルイソブ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等が挙げられる。なかでも、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。

10

【0205】

溶媒を使用する場合の使用量は特に限定されず、適宜設定できるが、光学材料用組成物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を得られにくく、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。

20

上記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。

【0206】

(発光ダイオードのための添加剤)

本発明の光学材料用組成物には、種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を配合してもよい。上記添加剤としては特に限定されないが、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；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、窒化硼素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。

30

【0207】

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よいし、含有量に傾斜を付けて含有させてもよい。上記添加剤含有樹脂部は、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、上記添加剤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上記添加剤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上記添加剤含有樹脂部を形成させてもよい。

40

【0208】

(光学材料用組成物全体)

本発明の光学材料用組成物は、アルミニウムアルコキシド類を含有しないことが好ましい。アルミニウムアルコキシド類を含有すると、光学材料用組成物を硬化させて得られる光学材料が、熱により着色しやすくなる。アルミニウムアルコキシド類とは、アセチルアセトネート、エチルアセトアセテート等のエノレート類も含む。

【0209】

アルミニウムアルコキシド類の具体例としては、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

50

、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）等が挙げられる。

【0210】

（光学材料用組成物の性状）

本発明の光学材料用組成物としては、上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、狭い隙間への充填性、コーティング等による作業性が良好であるという点においては、組成物の粘度が、23 において1000 Pa・s以下であることが好ましく、10 Pa・s以下であることがより好ましく、5.0 Pa・s未満であることがさらに好ましく、1.0 Pa・s以下であることが特に好ましく、0.1以下であることが最も好ましい。同じ理由で、100 において10 Pa・s以下であることが好ましく、1.0 Pa・s以下であることがより好ましく、0.1 Pa・s以下であることがさらに好ましい。粘度の温度依存性（チクソ性）についても種々のものが使用できる。粘度はE型粘度計によって測定することができる。

10

【0211】

本発明の光学材料用組成物の硬化性については、任意に設定できるが、120 におけるゲル化時間が120秒以内であることが好ましく、60秒以内であることがより好ましい。また、150 におけるゲル化時間が60秒以内であることが好ましく、30秒以内であることがより好ましい。また、100 におけるゲル化時間が180秒以内であることが好ましく、120秒以内であることがより好ましい。硬化性が遅い場合には組成物としての作業性が悪くなる。逆に速い場合には貯蔵安定性が悪くなりやすい場合もある。上記ゲル化時間は、以下のようにして調べることができる。設定温度に調整したホットプレート上に厚み50 μmのアルミ箔を置き、その上に組成物100 mgを垂らしてゲル化するまでの時間を測定してゲル化時間とする。

20

【0212】

（硬化）

本発明の光学材料用組成物は、各成分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光学材料として用いることができる。

30

【0213】

光学材料用組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)、(D)、(E)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。

【0214】

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。

40

【0215】

硬化温度としては特に限定されず、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。硬化温度が低いと十分に反応させるための硬化時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0216】

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で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であるいは連続的に温度を上昇させながら反

50

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。

【0217】

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。

【0218】

硬化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取り除きやすく、モールド部材等として用いた場合に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。

【0219】

光学材料用組成物が使用される製造工程において、組成物中へのボイドの発生および組成物からのアウトガスによる工程上の問題が生じ難いという観点においては、硬化中の重量減少が5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下であることがより好ましく、1重量%以下であることがさらに好ましい。硬化中の重量減少は以下のように調べることができる。熱重量分析装置を用いて光学材料用組成物10mgを室温から150℃まで10℃/分の昇温速度で昇温して、減少した重量の初期重量の割合として求めることができる。また、シリコン汚染の問題を起こし難いという点においては、この場合の揮発成分中のSi原子の含有量が1%以下であることが好ましい。

【0220】

(硬化物の性状)

本発明の光学材料用組成物は、耐熱性が良好であるという観点から、光学材料用組成物を硬化させて得られる硬化物のガラス転移温度(Tg)が100℃以上となるものが好ましく、150℃以上となるものがより好ましい。一方で、低応力であり、耐熱応力性が高いという観点から、光学材料用組成物を硬化させて得られる硬化物のTgが100℃未満であるものが好ましく、80℃以下であるものがより好ましい。

【0221】

上記Tgは以下のようにして調べることができる。3mm×5mm×30mmの角柱状試験片を用いて引張りモード、測定周波数10Hz、歪0.1%、静/動力比1.5、昇温側度5℃/分の条件にて測定した動的粘弾性測定(アイティー計測制御社製DVA-200使用)のtanδのピーク温度をTgとする。

【0222】

本発明の光学材料用組成物を電子・電気デバイスの部材として使用した場合に、接触する配線等にイオンマイグレーション等の問題が生じ難く信頼性が高くなるという点においては、光学材料用組成物を硬化させて得られる硬化物からの抽出イオン含有量が10ppm未満であることが好ましく、5ppm未満であることがより好ましく、1ppm未満であることがさらに好ましい。

【0223】

上記抽出イオン含有量は以下のようにして調べることができる。裁断した硬化物1gを超純水50mlとともにテフロン製容器に入れて密閉し、121℃、2気圧、20時間の条件で処理する。得られた抽出液をICP質量分析法(横河アナリティカルシステムズ社製HP-4500使用)によって分析し、得られたNaおよびKの含有量の値を、用いた硬化物中の濃度に換算して求める。一方、同じ抽出液をイオンクロマト法(ダイオネクス社製DX-500使用、カラム:AS12-SC)によって分析し、得られたClおよびBrの含有量の値を、用いた硬化物中の濃度に換算して求める。以上のように得られたNa、K、Cl及びBrの硬化物中の含有量を合計して抽出イオン含有量とする。

【0224】

本発明の光学材料用組成物は、熱による着色が少ないという観点から、光学材料用組成物を硬化させて得られる硬化物を120℃で100時間空気中で保管した後の波長470nmの光線の透過率が80%以上であることが好ましい。

【0225】

10

20

30

40

50

上記光線の透過率は以下のように測定できる。光学材料用組成物を硬化させ、3mm厚の板状サンプルを作成する。このサンプルを120℃に温度を調整した熱風（空気）循環式のオープン中で100時間保管する。取り出したサンプルを23℃まで放冷し、分光光度計（日立U-3300型分光光度計を使用）にて波長470nmの光線の透過率を測定する。

【0226】

（光学材料）

本発明でいう光学材料とは、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過させる用途に用いる材料一般を示す。特に限定されないが、例えば、カラーフィルター保護膜、TFT平坦化膜、基板材料等の液晶表示装置に用いられる材料；モールド部材、ダイボンド剤等の発光ダイオード（LED）に用いられる材料等が挙げられる。なお本明細書におけるモールド部材は、モールド剤、又は、封止剤のことも含む概念である。

10

【0227】

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、偏光子保護フィルム、カラーフィルター等；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

【0228】

LED表示装置に使用されるLED素子のモールド部材、LEDのモールド部材、前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

20

【0229】

カラーPDP（プラズマディスプレイ）の反射防止フィルム、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等；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。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、偏光子保護フィルム；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。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；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。フィールドエ

30

【0230】

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；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

【0231】

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；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダー；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。プロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。光センシング機器のレンズ用材料、各種フィルム；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

40

【0232】

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；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙

50

げられる。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルール；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。光受動部品、光回路部品では、レンズ、導波路；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。光電子集積回路（OEIC）周辺の基板材料、ファイバー材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

【0233】

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、通信インフラ用及び家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバー；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

10

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用のレジスト材料も挙げられる。

【0234】

自動車・輸送機分野では、自動車用ヘッドランプ・テールランプ・室内ランプ等のランプ材料、ランプリフレクタ、ランプレズ、外装板・インテリアパネル等の各種内外装品、ガラス代替品；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。鉄道車輛用の外装部品、ガラス代替品；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。航空機の外装部品、ガラス代替品；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

20

【0235】

建築分野では、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

農業用では、ハウス被覆用フィルムも挙げられる。

【0236】

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、素子のモールド部材；それらに用いられる各種コーティング剤、保護膜、モールド部材、接着剤等も挙げられる。

30

【0237】

（液晶表示装置の製造）

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。この場合、本発明の光学材料を上記の液晶表示装置用の材料として使用し、通常の方法によって液晶表示装置を製造すればよい。

【0238】

（LEDの製造）

本発明の光学材料用組成物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、発光ダイオードは本発明の光学材料用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。

40

【0239】

上記発光素子としては特に限定されず、発光ダイオードに用いられ得る発光素子を用いることができる。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等が挙げられる。

【0240】

上記基板としては特に限定されないが、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、サファイアが好ましい。

【0241】

50

積層される上記半導体材料としては特に限定されないが、例えば、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($In_xGa_yAl_zN$)が好ましい。上記半導体材料は付活剤等を含んでいてもよい。

【0242】

上記発光素子の構造としては特に限定されないが、例えば、MIS接合、pn接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合、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。

上記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。上記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。

【0243】

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特に限定されないが、発光素子の電極とのオーミック性機械的接続性等がよいものが好ましく、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウム、これらの合金等を用いたボンディングワイヤー等が挙げられる。銀、カーボン等の導電性フィラーを樹脂に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、アルミニウム線又は金線が好ましい。

【0244】

本発明においては、垂直方向の光度が1cd以上を示す発光素子が好ましい。垂直方向の光度が2cd以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果がより顕著であり、3cd以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果がさらに顕著である。

【0245】

上記発光素子の発光出力としては特に限定されず、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本発明の効果がより顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果がさらに顕著である。

【0246】

上記発光素子の発光波長は紫外域から赤外域まで特に限定されないが、主発光ピーク波長が550nm以下のものを用いた場合に本発明の効果が特に顕著である。上記発光素子は一種類を用いて単色発光させてもよいし、複数を用いて単色又は多色発光させてもよい。

【0247】

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特に限定されないが、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い。リード端子の電気抵抗としては特に限定されないが、 $300\mu\cdot\text{cm}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\mu\cdot\text{cm}$ 以下である。上記リード端子の材料としては特に限定されないが、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅、これらに銀、ニッケル等をメッキしたものが挙げられる。上記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。

【0248】

本発明の発光ダイオードは、本発明の光学材料用組成物によって上記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。上記被覆とは、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、上記発光素子を本発明の光学材料用組成物で直接、従来用いられる種々の方法で封止してもよいし、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光学材料用組成物で被覆してもよい。また、上記発光素子を本発明の光学材料用組成物で封止した後、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イング(封止ともいう)してもよい。これらの方法によって、屈折率や比重の差を利用してレンズ効果等の種々の効果を持たせることも可能である。

【0249】

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。上記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、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、射出成形等により組成物による封止層を成形、硬化させてもよい。単に液状または流動状態とした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。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。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。

10

【0250】

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、組成物を硬化した後に後加工により形成してもよい。

20

【0251】

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。

【0252】

本発明の発光ダイオードには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モールド部材で封止した後周囲を硬質材料でモールドリングする方式、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リングする方式、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部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。

30

40

【0253】

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、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。

【0254】

【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。

50

【0255】

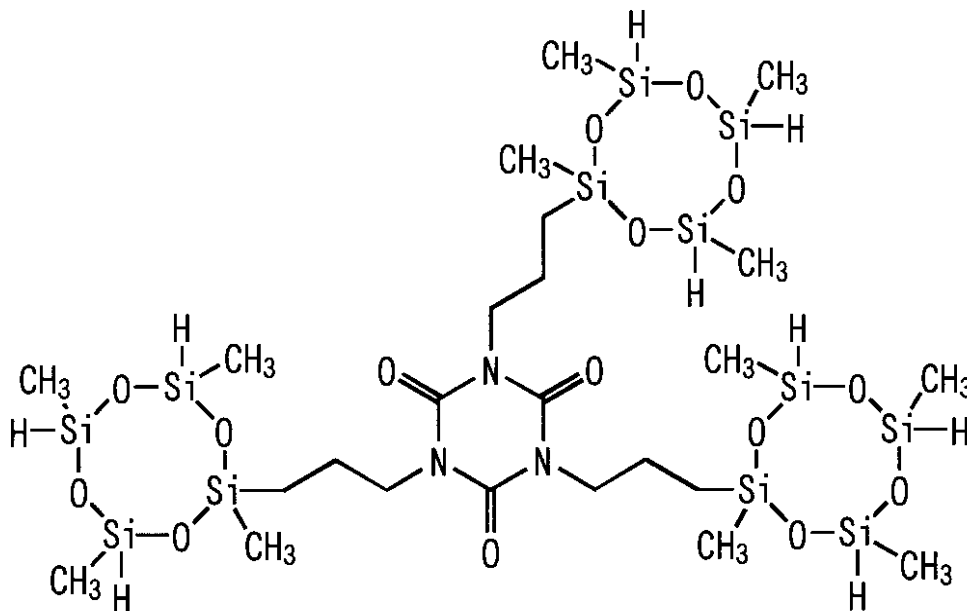
(合成例1)

5 Lの四つ口フラスコに、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 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時間加熱、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A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。

10

【0256】

【化45】



20

30

【0257】

(合成例2)

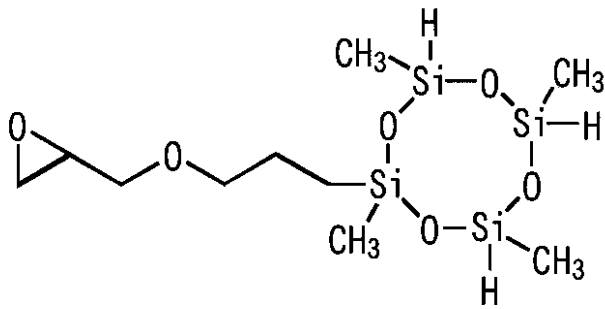
1 Lの四つ口フラスコに、磁気攪拌子、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン200 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン200 gを入れ、窒素雰囲気下オイルバス中で50 に加熱、攪拌した。アリルグリシジルエーテル95.0 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有)31.5 μL、トルエン50 gの混合物を滴下漏斗から、30分かけて滴下した。1時間同温で加熱した後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの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B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、6.63 mmol/gのSiH基および3.64 mmol/gのエポキシ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。

40

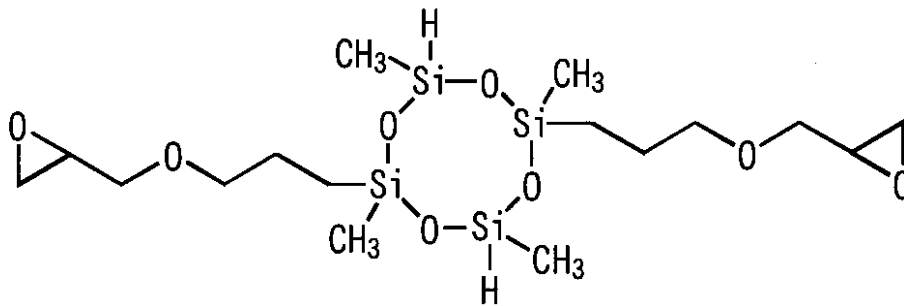
50

【 0 2 5 8 】

【 化 4 6 】



10



20

【 0 2 5 9 】

(実施例 1 及び 2 並びに 比較例 1 及び 2)

(A) 成分としてトリアリルイソシアヌレート又はビスフェノール A ジアリルエーテルを用い、(B) 成分として合成例 1 又は 2 で合成した反応物 A 又は B を用い、(C) 成分として白金ビニルシロキサン錯体を用い、(D) 成分として 3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又は合成例 2 で合成した反応物 B を用い、(E) 成分としてウンデシレン酸を用いて、表 1 に示した配合で光学材料用組成物を作成した。尚、比較例 1 では (E) 成分を用いず、比較例 2 では (E) 成分に該当しない接着付与剤としてアルミニウムトリス (エチルアセトアセテート) を用いた。

30

これらの光学材料用組成物を用いて接着性を測定した。

【 0 2 6 0 】

これらの光学材料用組成物を軟膏缶に 3 mm の深さとなるように入れ、60 / 6 時間、70 / 1 時間、80 / 1 時間、120 / 1 時間、150 / 1 時間で段階的に加熱を行い硬化物を得た。この硬化物を用いて 120 で 100 時間空気中で保管した後の波長 470 nm の光線の透過率を調べた。

【 0 2 6 1 】

【 表 1 】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
配合	トリアリルイソシアヌレート	12.1g	-	-	-
	ビスフェノールAジアリルエーテル	-	17.2g	17.2g	17.2g
	反応物A	18.0g	7.0g	7.0g	7.0g
	反応物B	-	8.6g	8.6g	8.6g
	白金触媒溶液	90mg	20mg	20mg	20mg
	硬化遅延剤	90mg	33mg	33mg	33mg
	3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1.51g	-	-	-
	ウンデシレン酸	0.30g	0.33g	-	-
アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)		-	-	-	0.33g
組成物中のエポキシ基の含有量(mmol/g)		0.20	0.94	0.95	0.94
接着性		△	○	×	○
120°C/100時間保管後の470nmの光線透過率		○	○	○	×

10

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-1-シクロヘキサノール

【0262】

なお、表1の組成物中のエポキシ基の含有量は反応物B中のエポキシ量が3.64mmol/g、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン中のエポキシ量が4.24mmol/gであることより計算して求めた。

20

接着性:

作成した光学材料用組成物をアルミニウム板上に100μmの厚みに塗布し、120/1時間の条件で加熱硬化させた。得られた塗膜に対し、気相熱衝撃試験機を用いて-40/5分及び100/5分を1回として500回熱衝撃試験を行った。JISK5400に規定されている方法によって碁盤目テープ法で接着性を調べた。碁盤目としては1mm角の10×10のマスを用いた。剥がれたマスが50%以上のものを×、50%未満30%以上のものを○、30%未満のものを△とした。

【0263】

光線透過率:

上記硬化物を120に温度を調整した熱風(空気)循環式のオープン中で100時間保管した。取り出したサンプルを23まで放冷し、分光光度計(日立U-3300型分光光度計を使用)にて波長470nmの光線の透過率を測定した。透過率が80%以上のものを○、80%未満のものを×とした。

30

【0264】

(実施例3)

洗浄したサファイヤ基板の上に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ドープの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InGaN層、バリア層となるGaN層(量子井戸構造)、発光層上にMgがドープされたp型クラッド層としてAlGaN層、Mgがドープされた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ヤ基板の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プラインを引いた後、外力により分割させ発光素子を形成させる。

40

【0265】

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

50

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。

【0266】

実施例1と同様にして調製した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100 / 時間の初期硬化を行う。キャスト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120 / 1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。

【0267】

(実施例4)

実施例1に記載の方法で組成物を作製する。

エッチングにより一对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組成物を充填する。この状態で、100 / 1時間、さらに150 / 1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。

【0268】

(実施例5)

実施例1に記載の方法で組成物を作製する。

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組成物を充填する。この状態で、100 / 1時間、さらに150 / 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。

【0269】

(実施例6)

実施例1に記載の方法で組成物を作製する。

実施例6の発光ダイオードは、青色系に発光する発光素子と、該発光素子が配置される底面と側壁とからなる開口部を有するパッケージと、該開口部を封止するモールド部材と、を備える。このモールド部材には、実施例1に記載の方法で作製された組成物と、 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12} : Ce$ のYAG系蛍光体と、を用いる。この実施例1の組成物と、YAG系蛍光体とを均一に混合した後、この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に注入する。この混合物を注入した後、熱風乾燥機中で60 / 6時間、70 / 1時間、80 / 1時間、120 / 1時間、150 / 1時間加熱し硬化させた。これにより白色系に発光する発光ダイオードを作製した。

【0270】

(比較例3)

実施例6の発光ダイオードと同一の方法により、本発明の光学材料用組成物の代わりにエポキシ樹脂を用いて発光ダイオードの作製を行った。該エポキシ樹脂は、ダイセル化学工業株式会社製(セロキサイド2021P)30g、ジャパンエポキシレジン株式会社製(YX8000)70g、三新化学工業株式会社製(サンエイドSE-100L)1gを配合して使用した。このエポキシ樹脂と、上記組成のYAG系蛍光体を均一に混合した後、

10

20

30

40

50

この混合物を、発光素子を配置するパッケージの開口部内に、注入する。エポキシ樹脂を注入した後、熱風乾燥機中で90 / 3時間、150 / 4時間加熱し硬化させた。これにより、比較例3の発光ダイオードを作製した。

【0271】

従来、発光素子を保護するためのモールド部材には、エポキシ樹脂を用いて発光ダイオードを作製していた。該エポキシ樹脂は、接着性、光透過性、強度、硬度などの点で優れている。しかし、該エポキシ樹脂は、吸湿しやすいという性質を持つ。このため、発光素子を保護しているエポキシ樹脂の外部表面から水分が透過してくる。後述のように、このモールド部材からの透水は、パッケージの電極の腐食や、通電に伴う発光素子の発熱による発光素子の剥離などの問題を生じている。特に、発光ダイオードのリフロー実装時に、水蒸気爆発が起こり、剥離が生じ易かった。このように、樹脂封止型発光素子における耐湿性の問題は、極めて重要である。

10

【0272】

(発光ダイオード駆動試験)

実施例6及び比較例3において作製された発光ダイオードを用いて、駆動試験を行った。表2は、実施例6の発光ダイオード及び比較例3の発光ダイオードを所定の条件の下、駆動試験を行った結果を示す。

【0273】

【表2】

	室温、10mA 1000時間 (%)	室温、20mA 1000時間 (%)	室温、40mA 700時間 (%)	85°C、85%、10mA 1000時間 (%)
実施例6	100	95	57	43
比較例3	91	79	34	25

20

【0274】

表面実装型のプラスチック・パッケージは、以下の問題を有している。表面実装型のプラスチック・パッケージを吸湿させた後、リフローを行うことにより、そのリフロー時に水蒸気爆発が起きる。この水蒸気爆発により、発光素子とパッケージとの界面に、剥離が生じる。この剥離により、発光素子とパッケージとの界面に隙間が生じる。通常、発光素子とパッケージとの界面に隙間がない状態では、発光素子を通電させたとき、発光素子から発生する熱がパッケージを介して放熱される。そのため、発光素子の劣化は、ほとんど生じない。これに対し、剥離により発光素子とパッケージとの界面に隙間が生じた場合には、発光素子を通電させたとき、発光素子から発生する熱がパッケージに十分伝達されない。そのため、発光素子から発生した熱が外部に放出されにくくなる。これによって、発光素子周辺の樹脂部の熱劣化が促進され光出力が低下する。また、剥離によって生じた隙間に水分や不純物が侵入し、発光素子を腐食させる。また、パッケージ・クラックがパッケージ表面まで達したり、パッケージが膨れて変形したりすると、外観不良となり、商品価値が失われる。

30

40

【0275】

高温/多湿地域では、パッケージを大気中に放置しておくだけで、クラックを引き起こすに十分な量の水分を吸湿する。30 / 70%で168時間、発光ダイオードを放置、吸湿させた後、リフローを行い実装させた。その実装後、所定の温度及び湿度の下、発光ダイオードの駆動試験を行った。

【0276】

発光ダイオードの駆動試験を概説すると、発光ダイオードを所定の温度及び湿度において、順方向電流をある一定量投下し、光出力と経過時間との関係を測定した。リフロー直後の光出力を測定し、該測定値を100%とした。次に、1000時間通電した時の光出力

50

を測定し、その相対値を示す。この相対値が高いほど、長時間の保管及び駆動に耐えられることを示す。

【0277】

まず、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を10mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例6の発光ダイオードが比較例3の発光ダイオードより、高い光出力を示した。また、実施例6の発光ダイオードは、光出力の低下を生じていなかった。

【0278】

次に、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を20mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例6の発光ダイオードが比較例3の発光ダイオードより、高い光出力を示した。また、実施例6の発光ダイオードは、光出力の低下をほとんど生じていなかった。

10

【0279】

次に、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、室温下において順方向電流を40mA投下し、700時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例6の発光ダイオードが比較例3の発光ダイオードより、高い光出力を示した。

【0280】

更に、実施例6で得られた発光ダイオードと比較例3の発光ダイオードを、温度85℃、湿度85%の高温高湿下において順方向電流を10mA投下し、1000時間経過後の光出力を測定した。その結果、実施例6の発光ダイオードが比較例3の発光ダイオードより、高い光出力を示した。

20

以上の試験結果から、本発明の発光ダイオードは、厳しい保管条件や実装条件、及び使用条件においても高い信頼性を維持することができることが分かる。

【0281】

(実施例7)

本実施例では、一对の外部電極が上面に形成されたガラスエポキシ樹脂基板と該ガラスエポキシ樹脂基板上に設けられるモールド部材との接触面を100%とし、外部電極とモールド部材との接触面を75%と特定されてなる発光ダイオードを形成する。

【0282】

本実施例の発光ダイオードは、モールド部材の接触面全体において外部電極との接触面の割合を50%以上90%以下とすると共に、前記モールド部材として、吸湿率の低い本発明の光学材料用組成物を用いることにより、樹脂基板とモールド部材底面との界面の密着性が強化され、厳しい使用環境下においても高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードが得られる。

30

【0283】

近年、表面実装型発光ダイオードの使用が広まり、電気機器の小型化、高密度化が実現されている。このような表面実装型発光ダイオードは、クリームはんだが印刷された回路基板上に搭載され、これらを一括して赤外線加熱炉であるリフロー装置を通過することにより、前記クリームはんだを溶融し実装固着させる。また、現在、環境問題から、使用するはんだは鉛が含有されていないことが好ましいとされており、このような鉛を有しないはんだの融点は非常に高く、発光ダイオードに要求される耐熱温度はさらに高まっている。

40

【0284】

特に、発光ダイオードの場合、外部電極の表面には、載置される発光素子からの光を良好に外部へ取り出すため、光反射率の高い貴金属膜が形成されている。このような貴金属は、表面に酸化膜が形成されないため、樹脂成分との密着力が低いと考えられる。外部電極が上面に形成された樹脂基板と該樹脂基板上に設けられたモールド部材との接触面を100%とした場合において、前記外部電極と前記モールド部材との接触面が50%以上である場合、パッケージ開口部底面とモールド部材底面との密着性は乏しく、発光ダイオードに致命的機能を与える程の剥離が生じる傾向にある。

【0285】

50

そこで、外部電極との接触性能を向上させることを目的とし、分子内に多数の水酸基を有する化学構造もしくは硬化後に水酸基を生成する化学構造を備えたエポキシ樹脂を用いることが考えられるが、エポキシ樹脂からなるモールド部材を具備する発光ダイオードを、温度環境の厳しい条件下においてリフローはんだ実装すると、モールド部材と外部電極との界面剥離が多発する傾向にある。

【0286】

モールド部材の吸湿性が高い場合、外気と接しているモールド部材表面から吸湿された水分が内部の外部電極と接しているモールド部材底面まで拡散され、モールド部材と外部電極との界面に水分が介在すると考えられる。このため、外部電極とモールド部材との界面における密着性が良好な発光ダイオードであっても、前記界面に水分が介在する場合、高温にさらされることにより前記界面に存在する水分が水蒸気爆発を起こし、前記界面に剥離が生じると考えられる。これを抑制するためには、保管条件が厳しくならざるを得ない。

10

【0287】

一方、モールド部材とパッケージとの剥離度合いは、上述の如くモールド部材と外部電極との接触面に依存するといえる。そこで、前記開口部底面において露出される外部電極の面積を可能な限り削減することで、モールド部材とパッケージとの密着性を高めることが考えられている。

【0288】

しかしながら、外部電極の面積を極端に減少すると、放熱性が低下するため、出力の高い発光素子を信頼性高く載置することが困難となる。また、モールド部材との接触面において、外部電極よりも光反射率の小さい樹脂部の占有面積が大きくなると、モールド部材内部に配される発光素子の光取り出し効率が低下してしまう。また、外部電極の面積が小さくなると複数の発光素子を載置し導通を取るとは難しく、発光装置の多機能化が不可能になる。

20

【0289】

本発明では、耐熱性、接着性良好、及び低い吸湿性を同時に満たす光学材料用組成物の硬化物であるモールド部材を用いることにより、多機能化を損なわず高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードを提供することを可能とする。

【0290】

(実施例8)

本実施例で用いられるパッケージが、底面と側壁とからなる開口部を備え、前記底面の面積を100%とした場合において、底面にて露出される外部電極の占有面積が75%である以外は、実施例7と同様にして発光ダイオードを形成すると、同様の効果が得られる。

30

【0291】

本実施例の発光ダイオードは、モールド部材の接触面全体において外部電極との接触面の割合を50%以上90%以下とすると共に、前記モールド部材として、吸湿率の低い本発明の光学材料用組成物を用いることにより、樹脂パッケージとモールド部材底面との界面の密着性が強化され、厳しい使用環境下においても高い信頼性を維持することが可能な発光ダイオードが得られる。

40

【0292】

(実施例9)

パッケージ開口部の底面において、正の外部電極と負の外部電極との各端部が所定の間隔を隔てて露出しており、さらに各外部電極においてパッケージの成形樹脂が露出されてなる少なくとも一対の樹脂露出部が設けられている以外は、実施例8と同様にして発光ダイオードを形成する。このようなパッケージは、上記樹脂露出部を設けない場合と比較して、前記開口部を封止するモールド部材とパッケージとの接合強度を強くすることが出来る。また、その一対の露出部は、各外部電極の対向する一端面に垂直な中心線の軸に対して左右対称に設けられていることが好ましい。これにより発光装置の指向特性を左右対称とすることが出来る。また、この樹脂露出部は、外部電極に切り込み等を形成してその切り

50

込み等の内部に成形樹脂が形成されてなるものであり、これにより、外部電極と成形樹脂とを強固に固定でき、これらの剥離も防止することが出来る。

【0293】

(実施例10)

本実施例では熱硬化性部材中に高融点結晶が含有されてなる半結晶性ポリマー樹脂基板上にエッチングにより一对の銅箔パターンを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以外は、実施例7と同様にして発光ダイオードを形成すると、さらに信頼性の高い発光ダイオードが得られる。

【0294】

なお、本明細書において、半結晶性ポリマー樹脂とは、結晶化度が10wt%~60wt%であるポリマー樹脂のことをいう。本実施例で用いる半結晶性ポリマー樹脂は、熱硬化性樹脂中に融点が280であり結晶化度が25wt%である芳香族ポリフタルアミド樹脂であり、ガラス転移温度は100である。このように、ガラス転移温度の低い樹脂からなるパッケージは、等方性材料であると共に吸湿率が低いため、熱応力によるモールド部材との剥離を抑制することが出来る。また、半結晶性ポリマー樹脂中に、目的に応じて種々の添加剤を含有することができる。例えば、反射性向上材料となる酸化チタン、機械的強度の向上剤となるガラス繊維、離型剤となるパラフィンワックス、難燃剤となる臭化剤を、好適に含有させることができる。

【0295】

また、本実施例に限らず、少なくともモールド部材が設けられる表面を、従来から用いられている種々の洗浄方法にて洗浄した後にモールド部材を設けると、より各部材間の密着性を向上させることができる。

【0296】

また、半結晶性ポリマー樹脂は、液晶ポリマーよりも本発明の光学材料用組成物との接触角が小さく(接触角69.3)、表面エネルギーが大きく、濡れ性が良好である。このため、半結晶性ポリマーからなるパッケージと本発明の光学材料用組成物からなるモールド部材との密着性は良好となる。例えば、モールド樹脂を充填し硬化工程における冷却時にパッケージとモールド樹脂との界面に剥離が発生する場合があるが、半結晶性ポリマーである芳香族ポリアミドでは結晶性ポリマーと比較して界面剥離は極めて少ない。

【0297】

なお、モールド部材が接して設けられる樹脂基板もしくはパッケージとなる材料とモールド部材との接触角を測定するためには、共和界面化学(株)接触角計CA-X150型(液体試料は純粋である)を用いることができる。

【0298】

(実施例11)

パッケージの開口部内の外部電極上に、発光素子の半導体層を該半導体積層方面に挟んで設けられる一对の電極を具備する発光素子を導電部材を介して載置する以外は、実施例8と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例8と同様の効果が得られる。

【0299】

外部電極と該外部電極上に載置された上記発光素子との界面の剥離は、該素子を覆うモールド部材の熱膨張に起因する。本実施例の如く、外部電極と該外部電極上に載置される発光素子との界面にて導通が取られている場合、前記界面の剥離は不灯につながる。しかしながら本実施例では、本発明の光学材料用組成物とパッケージとを組み合わせることにより、モールド部材の熱膨張を抑制し、内部に配された発光素子と外部電極との剥離を防止することができる。

【0300】

(実施例12)

前記パッケージの開口部内に露出された外部電極上に、前記発光素子と共に保護素子としてツェナーダイオードを載置した後、モールド部材を形成する以外は、実施例8と同様にして発光ダイオードを形成する。本実施例で用いられるパッケージは、開口部底面におい

て露出される外部電極の面積は75%であり、外部電極上に複数個の素子を載置することが十分可能であると共に、本発明の光学材料用組成物にて前記開口部内にモールド部材を形成することにより、前記外部電極と各素子との界面の密着性を維持することができる。これにより、発光素子と共に保護素子を載置することにより、さらに発光装置の信頼性を高めることができる。30 / 70%で168時間、発光ダイオードを放置、吸湿させた後、リフローを行い実装させた。その実装後、所定の温度及び湿度の下、駆動試験を行うと、実施例6と同様の効果が得られる。このように、本発明の発光ダイオードは、本実施例のように複数個の素子を載置しても各構成部材間に剥離が生じることなく高い信頼性を得ることができる。

【0301】

10

(実施例13)

パッケージの開口部内に露出された外部電極上に、発光素子として前記発光素子の構成を有する青色発光LED、緑色発光LED、およびGaAs系半導体層を挟んで一対の電極が設けられてなる赤色発光LEDを載置する以外は、実施例7と同様にして発光ダイオードを形成すると、実施例7と同様の効果が得られる。このように、複数個の発光素子を有する発光ダイオードにおいて、特にそれぞれの発光色が補色関係にある場合、少なくとも1つの発光素子の導通が切れてしまうと、発光ダイオードの発光面にて観測される発光色が大きく変化してしまう。しかしながら、本実施例では、吸湿性が少なくかつ接着性に優れた光学材料用組成物からなるモールド部材と、モールド部材との密着性を高めることが可能なパッケージを組み合わせることにより、前記GaAs系発光素子の底面側に設けられた電極と前記外部電極との導通接合界面の剥離を防止することができ、光学特性および信頼性に優れた発光ダイオードが得られる。

20

【0302】**【発明の効果】**

本発明の光学材料用組成物は、耐湿性に優れ、高い接着性を有し、硬化物の熱による着色が少ない実用性の高い光学材料用組成物であり、それを用いて実用性の高い光学材料とすることができる。また、本発明は、耐湿性に優れた光学材料用組成物及びそれを用いた発光ダイオードを提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 2 F 1/13363	G 0 2 F 1/1335 5 0 5	
H 0 1 L 33/00	G 0 2 F 1/13363	
	H 0 1 L 33/00 N	

(72)発明者 井手 正仁

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内

(72)発明者 津村 学

大阪府摂津市鳥飼西5-1-1 鐘淵化学工業株式会社大阪工場内

(72)発明者 蔵本 雅史

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

(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 HA01 HB07X JA07 JB03 JD08 JD11 JD12

2H091 FA02 FA11 FA23 FB02 GA01 GA07 GA16 LA06 LA30

4J002 CD022 CD032 CD042 CD052 CD062 CD072 CD112 CD142 CP041 EA036

ED026 EF017 EF027 EF037 EF047 EF067 EF077 EF087 EF107 EF117

EH136 EJ036 EU196 EV216 FD050 FD146 FD147 FD200 GP00

5F041 AA34 CA05 CA34 CA35 CA40 CA49 CA57 CA65 DA07 DA18

DA44 DB01 DB09 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，使用其的液晶显示装置和LED		
公开(公告)号	JP2004002783A	公开(公告)日	2004-01-08
申请号	JP2003098521	申请日	2003-04-01
[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 井手正仁 津村学 藏本雅史 三木倫英		
发明人	大内 克哉 井手 正仁 津村 学 藏本 雅史 三木 倫英		
IPC分类号	G02F1/1333 C08K5/00 C08L63/00 C08L83/05 G02F1/1335 G02F1/13363 H01L33/06 H01L33/32 H01L33/56 H01L33/62 H01L33/00		
FI分类号	C08L83/05 C08K5/00 C08L63/00.A G02F1/1333.500 G02F1/1335 G02F1/1335.505 G02F1/13363 H01L33/00.N H01L33/00.112 H01L33/00.186 H01L33/00.424 H01L33/00.440 H01L33/06 H01L33/32 H01L33/56 H01L33/62		
F-TERM分类号	2H090/HA01 2H090/HB07X 2H090/JA07 2H090/JB03 2H090/JD08 2H090/JD11 2H090/JD12 2H091 /FA02 2H091/FA11 2H091/FA23 2H091/FB02 2H091/GA01 2H091/GA07 2H091/GA16 2H091/LA06 2H091/LA30 4J002/CD022 4J002/CD032 4J002/CD042 4J002/CD052 4J002/CD062 4J002/CD072 4J002/CD112 4J002/CD142 4J002/CP041 4J002/EA036 4J002/ED026 4J002/EF017 4J002/EF027 4J002/EF037 4J002/EF047 4J002/EF067 4J002/EF077 4J002/EF087 4J002/EF107 4J002/EF117 4J002/EH136 4J002/EJ036 4J002/EU196 4J002/EV216 4J002/FD050 4J002/FD146 4J002/FD147 4J002/FD200 4J002/GP00 5F041/AA34 5F041/CA05 5F041/CA34 5F041/CA35 5F041/CA40 5F041 /CA49 5F041/CA57 5F041/CA65 5F041/DA07 5F041/DA18 5F041/DA44 5F041/DB01 5F041/DB09 5F041/EE25 2H190/HA00 2H190/HB07 2H190/JA07 2H190/JB03 2H190/JD08 2H190/JD11 2H190 /JD12 2H191/FA02Y 2H191/FA22X 2H191/FA22Z 2H191/FA30X 2H191/FA30Z 2H191/FA52X 2H191 /FA52Z 2H191/FA71X 2H191/FA71Z 2H191/FA94X 2H191/FA94Z 2H191/FB03 2H191/FB22 2H191 /FB23 2H191/GA01 2H191/GA22 2H191/GA23 2H191/LA04 2H191/LA06 2H191/LA40 2H291/FA02Y 2H291/FA22X 2H291/FA22Z 2H291/FA30X 2H291/FA30Z 2H291/FA52X 2H291/FA52Z 2H291/FA71X 2H291/FA71Z 2H291/FA94X 2H291/FA94Z 2H291/FB03 2H291/FB22 2H291/FB23 2H291/GA01 2H291/GA22 2H291/GA23 2H291/LA04 2H291/LA06 2H291/LA40 5F141/AA34 5F141/CA05 5F141 /CA34 5F141/CA35 5F141/CA40 5F141/CA49 5F141/CA57 5F141/CA65 5F142/AA58 5F142/AA63 5F142/AA72 5F142/AA75 5F142/BA02 5F142/BA14 5F142/BA23 5F142/BA32 5F142/CA02 5F142 /CA11 5F142/CB14 5F142/CC03 5F142/CC25 5F142/CD02 5F142/CD17 5F142/CE02 5F142/CE04 5F142/CE08 5F142/CE13 5F142/CG03 5F142/CG04 5F142/CG05 5F142/CG06 5F142/CG13 5F142 /CG23 5F142/CG26 5F142/CG42 5F142/CG43 5F142/DA02 5F142/DA12 5F142/DA73 5F142/DB20 5F142/DB24 5F142/FA12 5F142/FA14 5F142/FA16 5F142/GA01 5F142/GA10 5F142/GA11 5F142 /GA21 5F241/AA34 5F241/CA05 5F241/CA34 5F241/CA35 5F241/CA40 5F241/CA49 5F241/CA57 5F241/CA65		
代理人(译)	野田真治		

優先権 2002102117 2002-04-04 JP

其他公开文献 JP2004002783A5
JP5000072B2

外部链接 Espacenet

摘要(译)

解决的问题：为了提供用于光学材料的高度实用的组合物，该组合物具有优异的耐湿性和高粘合性并且几乎没有因加热引起的着色，通过固化该组合物获得的光学材料，其制备方法以及使用该组合物的液晶。提供显示设备和LED。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，以及(B) 在一个分子中包含至少两个SiH基的化合物。(C) 氢化硅烷化催化剂，(D) 在一个分子中包含至少一个环氧基的化合物，以及(E) 在一个分子中包含至少包含一个羧基的化合物的光学材料组成。[选择图]无

		特許	
		(43) 公開日 平成16年1月8	
(5) Int. Cl. ⁷	F I	テマコード	
CO8L 83/05	CO8L 83/05	2H090	
CO8K 5/00	CO8K 5/00	2H091	
CO8L 63/00	CO8L 63/00	A	4J002
GO2F 1/1333	GO2F 1/1333	500	5F041
GO2F 1/1335	GO2F 1/1335		
		審査請求	未請求 請求項の数 23 OL (全 69 頁)
(21) 出願番号	特願2003-98521 (P2003-98521)	(71) 出願人	00000941
(22) 出願日	平成15年4月1日 (2003.4.1)		鐘淵化学工業株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2002-102117 (P2002-102117)		大阪府大阪市北区中之島3丁
(32) 優先日	平成14年4月4日 (2002.4.4)	(71) 出願人	000226057
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		日亜化学工業株式会社
			徳島県阿南市上中町岡4914
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100086586
テフロン			弁理士 安富 康男
		(74) 代理人	100115141
			弁理士 野田 慎二
		(72) 発明者	大内 克哉
			大阪府摂津市島飼西5-1-
			工業株式会社大阪工場内