

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7310047号  
(P7310047)

(45)発行日 令和5年7月19日(2023.7.19)

(24)登録日 令和5年7月10日(2023.7.10)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 83/04 (2006.01)	C 0 8 L	83/04
C 0 8 K 3/013(2018.01)	C 0 8 K	3/013
C 0 8 K 5/3492(2006.01)	C 0 8 K	5/3492
C 0 8 K 5/5415(2006.01)	C 0 8 K	5/5415
H 0 1 L 23/29 (2006.01)	H 0 1 L	23/30
		F
		請求項の数 10 (全25頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-506498(P2020-506498)	(73)特許権者	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号
(86)(22)出願日	平成31年3月11日(2019.3.11)	(74)代理人	100108419 弁理士 大石 治仁
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/009584	(72)発明者	三浦 迪 東京都板橋区本町2 3 2 3 リンテック株式会社内
(87)国際公開番号	WO2019/176828	(72)発明者	賤機 弘憲 東京都板橋区本町2 3 2 3 リンテック株式会社内
(87)国際公開日	令和1年9月19日(2019.9.19)	(72)発明者	宮脇 学 東京都板橋区本町2 3 2 3 リンテック株式会社内
審査請求日	令和4年1月5日(2022.1.5)	(72)発明者	中山 秀一
(31)優先権主張番号	特願2018-44022(P2018-44022)		
(32)優先日	平成30年3月12日(2018.3.12)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 硬化性組成物、硬化物、硬化物の製造方法、及び、硬化性組成物の使用方法

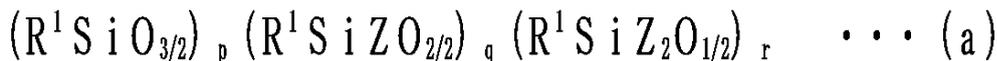
(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

光素子固定用接着剤であって、  
下記(A)成分及び(B)成分を含み、(B)成分の含有量が、(A)成分100質量部に対して、0質量部超、3質量部以下であり、かつ、エポキシ樹脂を含有しないことを特徴とする硬化性組成物。

(A)成分：下記式(a)

【化1】



10

(式中、R<sup>1</sup>は、置換基を有する、若しくは置換基を有さない炭素数1～10のアルキル基、又は、置換基を有する、若しくは置換基を有さないアリール基を表す。複数のR<sup>1</sup>同士は同一であっても相異なってもよい。Zは、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子を示す。pは正の整数を示し、q、rはそれぞれ独立して、0又は正の整数を示す。)

で示されるシラン化合物重合体

(B)成分：ビスマスのハロゲン化物、ビスマスのカルボン酸塩、カルボナト[(2-)-O]トリフェニルビスマス、アルミニウムのキレート化合物及びジルコニウムのカルボン酸塩からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物

20

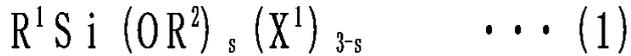
## 【請求項 2】

前記(A)成分のシラン化合物重合体の質量平均分子量(Mw)が800~50,000である、請求項1に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 3】

前記(A)成分の前記シラン化合物重合体が、下記式(1)で示されるシラン化合物の一種又は二種以上の重縮合生成物である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

## 【化 2】



(式中、R<sup>1</sup>は、置換基を有する、若しくは置換基を有さない炭素数1~10のアルキル基、又は、置換基を有する、若しくは置換基を有さないアリール基を表す。複数のR<sup>1</sup>同士は同一であっても相異なってもよい。R<sup>2</sup>は炭素数1~10のアルキル基を表し、X<sup>1</sup>はハロゲン原子を表し、sは0~3の整数を表す。複数のR<sup>2</sup>同士、及び複数のX<sup>1</sup>同士は、互いに同一であっても、相異なってもよい。

## 【請求項 4】

さらに、下記(C)成分を含有する、請求項1~3のいずれかに記載の硬化性組成物。

(C)成分：分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤

## 【請求項 5】

さらに、下記(D)成分を含有する、請求項1~4のいずれかに記載の硬化性組成物。

(D)成分：分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤

## 【請求項 6】

さらに、希釈剤を含有する、請求項1~5のいずれかに記載の硬化性組成物。

## 【請求項 7】

前記硬化性組成物の固形分濃度が、50質量%以上、100質量%未満である、請求項6に記載の硬化性組成物。

## 【請求項 8】

請求項1~7のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

## 【請求項 9】

光素子固定材である請求項8に記載の硬化物。

## 【請求項 10】

請求項1~7のいずれかに記載の硬化性組成物を、110~130に加熱して硬化させる硬化物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、耐剥離性及び耐熱性に優れ、かつ、高い接着力を有する硬化物が得られる硬化性組成物、該組成物を硬化してなる硬化物、その製造方法、並びに、前記組成物を光素子固定用接着剤又は光素子固定用封止材として使用する方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、硬化性組成物は用途に応じて様々な改良がなされ、光学部品や成形体の原料、接着剤、コーティング剤等として産業上広く利用されている。

また、硬化性組成物は、光素子封止体を製造する際の、光素子固定用接着剤や光素子固定用封止材等の光素子固定材としても注目を浴びてきている。

## 【0003】

光素子には、半導体レーザー(LD)等の各種レーザーや発光ダイオード(LED)等の発光素子、受光素子、複合光素子、光集積回路等がある。近年においては、発光のピーク波長がより短波長である青色光や白色光の光素子が開発され広く使用されてきている。このような発光のピーク波長の短い発光素子の高輝度化が飛躍的に進み、これに伴い光素

10

20

30

40

50

子の発熱量がさらに大きくなっていく傾向にある。

【 0 0 0 4 】

ところが、近年における光素子の高輝度化に伴い、光素子固定材用組成物の硬化物が、より高いエネルギーの光や光素子から発生するより高温の熱に長時間さらされ、劣化して剥離したり、接着力が低下したりするという問題が生じた。

【 0 0 0 5 】

この問題を解決するべく、特許文献 1 ~ 3 において、ポリシルセスキオキサン化合物を主成分とする光素子固定材用組成物が、特許文献 4 には、シラン化合物の加水分解・重縮合物を用いる半導体発光デバイス用部材等が提案されている。

しかしながら、特許文献 1 ~ 4 に記載された組成物や部材等の硬化物であっても、十分な接着力を保ちつつ、耐剥離性、耐熱性を得るのは困難な場合があった。

【 0 0 0 6 】

これに対し、本発明者らは、耐剥離性、耐熱性に優れ、かつ、高い接着力を有する硬化物が得られる硬化性組成物を見出している（特許文献 5、6）。

しかしながら、これらの硬化性組成物を硬化させるためには、高温（170 以上）で 2 時間ほど加熱する必要がある。そのため、これらの硬化性組成物を半導体発光デバイス等に用いる場合、硬化の際に高温に晒され、パッケージ周辺部材がダメージを受ける場合があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【文献】特開 2 0 0 4 - 3 5 9 9 3 3 号公報

特開 2 0 0 5 - 2 6 3 8 6 9 号公報

特開 2 0 0 6 - 3 2 8 2 3 1 号公報

特開 2 0 0 7 - 1 1 2 9 7 5 号公報

WO 2 0 1 2 / 0 7 3 9 8 8 号

WO 2 0 1 6 / 0 3 1 7 2 8 号 ( U S 2 0 1 7 / 2 5 3 7 8 1 A 1 )

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、高い接着力を有する硬化物が得られる硬化性組成物であって、従来のものに比べて低温で加熱硬化させることができる硬化性組成物、該組成物を硬化してなる硬化物、その製造方法、並びに、該組成物を光素子固定用接着剤及び光素子固定用封止材として使用する方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた。その結果、特定のシラン化合物重合体、並びに、ビスマス化合物、アルミニウム化合物及びジルコニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物を、特定の割合で含有する組成物は、低温で加熱硬化させることができ、得られる硬化物は、高い接着力を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 0 】

かくして本発明によれば、下記〔 1 〕 ~ 〔 7 〕の硬化性組成物、〔 8 〕、〔 9 〕の硬化物、〔 1 0 〕の硬化物の製造方法、〔 1 1 〕の光素子固定用接着剤として使用する方法、及び、〔 1 2 〕の光素子固定用封止材として使用する方法が提供される。

【 0 0 1 1 】

〔 1 〕 下記 ( A ) 成分及び ( B ) 成分を含む硬化性組成物であって、 ( B ) 成分の含有量が、 ( A ) 成分 1 0 0 質量部に対して、 0 質量部超、 3 質量部以下であることを特徴とする硬化性組成物。

( A ) 成分：下記式 ( a )

10

20

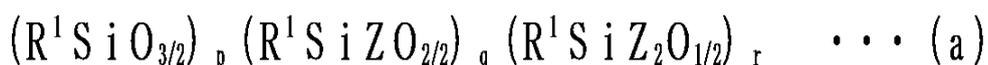
30

40

50

【 0 0 1 2 】

【 化 1 】



【 0 0 1 3 】

(式中、 $R^1$ は、置換基を有する、若しくは置換基を有さない炭素数1～10のアルキル基、又は、置換基を有する、若しくは置換基を有さないアリール基を表す。複数の $R^1$ 同士は同一であっても相異なってもよい。 $Z$ は、ヒドロキシ基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子を示す。 $p$ は正の整数を示し、 $q$ 、 $r$ はそれぞれ独立して、0又は正の整数を示す。)

10

で示されるシラン化合物重合体

(B)成分：ビスマス化合物、アルミニウム化合物及びジルコニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物

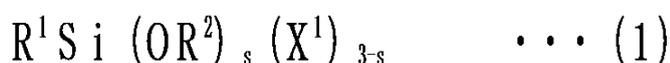
【 0 0 1 4 】

〔 2 〕前記(A)成分のシラン化合物重合体の質量平均分子量(Mw)が800～50,000である、〔 1 〕に記載の硬化性組成物。

〔 3 〕前記シラン化合物重合体が、下記式(1)で示されるシラン化合物の一種又は二種以上の重縮合生成物である、〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の硬化性組成物。

【 0 0 1 5 】

【 化 2 】



20

【 0 0 1 6 】

(式中、 $R^1$ は前記と同じ意味を表し、 $X^1$ はハロゲン原子を表し、 $s$ は0～3の整数を表す。複数の $R^2$ 同士、及び複数の $X^1$ 同士は、互いに同一であっても、相異なってもよい。

〔 4 〕さらに、下記(C)成分を含有する、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

30

(C)成分：分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤

〔 5 〕さらに、下記(D)成分を含有する、〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

(D)成分：分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤

〔 6 〕さらに、希釈剤を含有する、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の硬化性組成物。

〔 7 〕前記硬化性組成物の固形分濃度が、50質量%以上、100質量%未満である、〔 6 〕に記載の硬化性組成物。

【 0 0 1 7 】

〔 8 〕〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物。

〔 9 〕光素子固定材である、〔 8 〕に記載の硬化物。

40

〔 10 〕〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の硬化性組成物を、110～130に加熱して硬化させる硬化物の製造方法。

【 0 0 1 8 】

〔 11 〕〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の硬化性組成物を、光素子固定用接着剤として使用する方法。

〔 12 〕〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の硬化性組成物を、光素子固定用封止材として使用する方法。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明の硬化性組成物は、従来のものに比べて低温で加熱硬化させることができるもの

50

である。本発明の硬化性組成物を光半導体発光デバイスの光素子の固定材として用いる場合、硬化の際に高温にする必要がないため、パッケージ部材が熱によるダメージを受けることがない。

本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物は優れた接着力を有する。従って、本発明の硬化性組成物は、光素子固定用接着剤、及び光素子固定用封止材として好適に使用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明を、1) 硬化性組成物、2) 硬化物及びその製造方法、並びに、3) 硬化性組成物の使用方法、に項分けして詳細に説明する。

10

【0021】

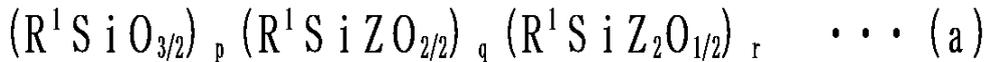
1) 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、下記(A)成分及び(B)成分を含む硬化性組成物であって、(B)成分の含有量が、(A)成分100質量部に対して、0質量部超、3質量部以下であることを特徴とする。

(A)成分：下記式(a)で示されるシラン化合物重合体

【0022】

【化3】



20

【0023】

(B)成分：ピスマス化合物、アルミニウム化合物及びジルコニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物

【0024】

(A)成分

本発明の硬化性組成物に用いる(A)成分は、前記式(a)で表されるシラン化合物重合体(以下、「シラン化合物重合体(A)」ということがある。)である。

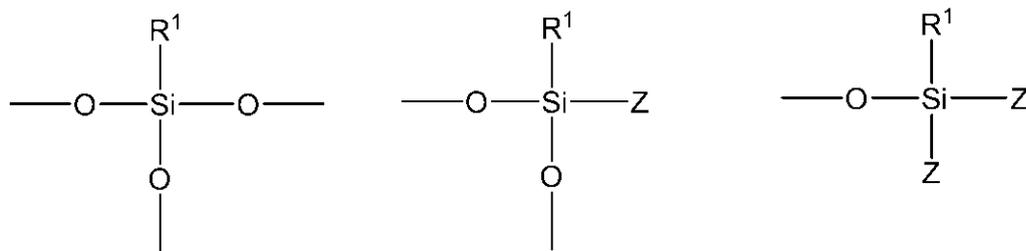
【0025】

上記式(a)において、式：-(R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>)-で表される繰り返し単位、式：-(R<sup>1</sup>SiZO<sub>2/2</sub>)-で表される繰り返し単位、及び、式：-(R<sup>1</sup>SiZ<sub>2</sub>O<sub>1/2</sub>)-で表される繰り返し単位は、それぞれ、下記(a1)~(a3)で表すことができる。なお(a1)~(a3)において、「-O-」は、隣接する2つのSi原子に共有されている酸素原子を表す。

30

【0026】

【化4】



40

(a1)

(a2)

(a3)

【0027】

本発明に用いるシラン化合物重合体(A)において、前記式(a)中、p、q、rがそれぞれ2以上のとき、前記式(a1)~(a3)で表される繰り返し単位同士はそれぞれ、同一であっても相異なってもよい。

50

## 【 0 0 2 8 】

前記式 ( a )、( a 1 )、( a 2 ) 及び ( a 3 ) 中、 $R^1$  は、置換基を有する、若しくは置換基を有さない炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、又は、置換基を有する、若しくは置換基を有さないアリール基を表す。

すなわち、 $R^1$  は、置換基を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、無置換の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、置換基を有するアリール基、及び無置換のアリール基からなる群から選ばれるものである。

なお、「置換基を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基」の炭素数は、アルキル基の部分の炭素数を意味する。したがって、 $R^1$  全体の炭素数は、10 を超える場合もあり得る。

## 【 0 0 2 9 】

$R^1$  の、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基等が挙げられる。

## 【 0 0 3 0 】

$R^1$  の、置換基を有する炭素数 1 ~ 10 のアルキル基の置換基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；シアノ基；式：OG で表される基；が挙げられる。

G は水酸基の保護基を表す。水酸基の保護基としては、特に制約はなく、水酸基の保護基として知られている公知の保護基が挙げられる。例えば、アシル系の保護基；トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、*t*-ブチルジフェニルシリル基等のシリル系の保護基；メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、1-エトキシエチル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基等のアセタール系の保護基；*t*-ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル系の保護基；メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、アリル基、トリフェニルメチル基、ベンジル基、*p*-メトキシベンジル基、フルオレニル基、トリチル基、ベンズヒドリル基等のエーテル系の保護基；等が挙げられる。

## 【 0 0 3 1 】

$R^1$  のアリール基としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等の炭素数 6 ~ 20 のアリール基が挙げられる。

$R^1$  の、置換基を有するアリール基の置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソオクチル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；が挙げられる。

## 【 0 0 3 2 】

これらの中でも、 $R^1$  としては、本発明の効果が得られ易いことから、置換基を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又は無置換のアリール基が好ましく、置換基を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はフェニル基がより好ましく、シアノ基を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、無置換の炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はフェニル基がさらに好ましく、シアノ基を有する炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、フッ素原子を有する炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、無置換の炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、又はフェニル基が特に好ましい。

複数の  $R^1$  はすべて同一であっても相異なってもよい。

## 【 0 0 3 3 】

Z は、ヒドロキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、又は、ハロゲン原子を示す。Z の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

これらの中でも、Z は、ヒドロキシ基又は炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基が好ましい。

10

20

30

40

50

p は正の整数を示し、q、r はそれぞれ独立して、0 又は正の整数を示す。

複数の  $R^1$  はすべて同一であっても相異なってもよい。

また、複数の Z はすべて同一であっても相異なってもよい。

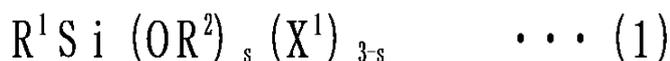
【0034】

シラン化合物重合体 (A) の製造方法は特に限定されない。

例えば、下記式 (1) で示されるシラン化合物 (以下、「シラン化合物 (1)」) ということがある。) の一種又は二種以上を重縮合させることにより製造することができる。ここで、「重縮合」は、加水分解及び重縮合反応を含む広い概念で用いている。

【0035】

【化5】



10

【0036】

式 (1) 中、 $R^1$  は前記と同じ意味を表す。 $R^2$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、 $X^1$  はハロゲン原子を表し、s は 0 ~ 3 の整数を表す。

【0037】

$R^2$  の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、前記  $R^1$  の、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基として例示したのと同様のものが挙げられる。

$X^1$  のハロゲン原子としては、塩素原子及び臭素原子等が挙げられる。

20

s が 2 以上のとき、複数の  $OR^2$  同士は同一であっても相異なってもよい。また、(3 - s) が 2 以上のとき、複数の  $X^1$  同士は同一であっても相異なってもよい。

【0038】

シラン化合物 (1) の好ましい具体例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - プロピルトリプロポキシシラン、n - プロピルトリブトキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n - ペンチルトリメトキシシラン、n - ヘキシルトリメトキシシラン、イソオクチルトリメトキシシラン、イソオクチルトリエトキシシラン等の、アルキルトリアルコキシシラン化合物類；

30

【0039】

メチルククロジメトキシシラン、メチルククロジエトキシシラン、メチルジクロロメトキシシラン、メチルプロモジメトキシシラン、エチルククロジメトキシシラン、エチルククロジエトキシシラン、エチルジクロロメトキシシラン、エチルプロモジメトキシシラン、n - プロピルククロジメトキシシラン、n - プロピルジクロロメトキシシラン、n - ブチルククロジメトキシシラン、n - ブチルジクロロメトキシシラン等の、アルキルハロゲノアルコキシシラン化合物類；

【0040】

メチルトリクロロシラン、メチルトリプロモシラン、エチルトリクロロシラン、エチルトリプロモシラン、n - プロピルトリクロロシラン、n - プロピルトリプロモシラン、n - ブチルトリクロロシラン、イソブチルトリクロロシラン、n - ペンチルトリクロロシラン、n - ヘキシルトリクロロシラン、イソオクチルトリクロロシラン等の、アルキルトリハロゲノシラン化合物類；

40

【0041】

フェニルトリメトキシシラン、4 - メチルフェニルトリメトキシシラン、2 - クロロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、2 - メトキシフェニルトリエトキシシラン、フェニルジメトキシエトキシシラン、フェニルジエトキシメトキシシラン等の、置換基を有していてもよいフェニルトリアルコキシシラン化合物類；

フェニルククロジメトキシシラン、フェニルジクロロメトキシシラン、フェニルククロメトキシエトキシシラン、フェニルククロジエトキシシラン、フェニルジクロロエトキシ

50

シラン等の、置換基を有していてもよいフェニルハロゲンアルコキシシラン化合物類；

フェニルトリクロロシラン、フェニルトリプロモシラン、4 - メトキシフェニルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、2 - エトキシフェニルトリクロロシラン、2 - クロロフェニルトリクロロシラン等の、置換基を有していてもよいフェニルトリハロゲンシラン化合物；

【0042】

シアノメチルトリメトキシシラン、シアノメチルトリエトキシシラン、1 - シアノエチルトリメトキシシラン、2 - シアノエチルトリメトキシシラン、2 - シアノエチルトリエトキシシラン、2 - シアノエチルトリプロポキシシラン、3 - シアノプロピルトリメトキシシラン、3 - シアノプロピルトリエトキシシラン、3 - シアノプロピルトリプロポキシシラン、3 - シアノプロピルトリブトキシシラン、4 - シアノブチルトリメトキシシラン、5 - シアノペンチルトリメトキシシラン、2 - シアノプロピルトリメトキシシラン、2 - (シアノメトキシ)エチルトリメトキシシラン、2 - (2 - シアノエトキシ)エチルトリメトキシシラン、o - (シアノメチル)フェニルトリプロポキシシラン、m - (シアノメチル)フェニルトリメトキシシラン、p - (シアノメチル)フェニルトリエトキシシラン、p - (2 - シアノエチル)フェニルトリメトキシシラン等の、シアノアルキルトリアルコキシシラン化合物類；

10

【0043】

シアノメチルトリクロロシラン、シアノメチルプロモジメトキシシラン、2 - シアノエチルジクロロメトキシシラン、2 - シアノエチルジクロロエトキシシラン、3 - シアノプロピルトリクロロシラン、3 - シアノプロピルトリプロモシラン、3 - シアノプロピルジクロロメトキシシラン、3 - シアノプロピルジクロロエトキシシラン、3 - シアノプロピルクロロジメトキシシラン、3 - シアノプロピルクロロジエトキシシラン、4 - シアノブチルクロロジエトキシシラン、3 - シアノ - n - ブチルクロロジエトキシシラン、2 - (2 - シアノエトキシ)エチルトリクロロシラン、2 - (2 - シアノエトキシ)エチルプロモジエトキシシラン、2 - (2 - シアノエトキシ)エチルジクロロプロポキシシラン、o - (2 - シアノエチル)フェニルトリクロロシラン、m - (2 - シアノエチル)フェニルメトキシジプロモシラン、p - (2 - シアノエチル)フェニルジメトキシクロロシラン、p - (2 - シアノエチル)フェニルトリプロモシラン等の、シアノアルキルハロゲンシラン化合物類；

20

30

【0044】

3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリエトキシシラン等のフルオロアルキルトリアルコキシシラン化合物類；

3, 3, 3 - トリフルオロプロピルクロロジメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルクロロジエトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルジクロロメトキシシラン、3, 3, 3 - トリフルオロプロピルジクロロエトキシシラン等のフルオロアルキルハロゲンアルコキシシラン化合物類；

3, 3, 3 - トリフルオロプロピルトリクロロシラン等のフルオロアルキルトリハロゲンシラン化合物類；等が挙げられる。

シラン化合物(1)は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0045】

これらの中でも、シラン化合物(1)としては、より優れた接着性を有する硬化物が得られ易いことから、トリアルコキシシラン化合物類が好ましく、(i)炭素数1~10のアルキルトリアルコキシシラン化合物、(ii)フェニルトリアルコキシシラン化合物と、炭素数1~10のシアノアルキル基を有するトリアルコキシシラン化合物との組み合わせ、又は(iii)炭素数1~10のアルキルトリアルコキシシラン化合物と、炭素数1~10のフルオロアルキル基を有するトリアルコキシシラン化合物との組み合わせがより好ましい。

【0046】

フェニルトリアルコキシシラン化合物と炭素数1~10のシアノアルキルトリアルコキ

50

シラン化合物とを組み合わせる場合、フェニルトリアルコキシシラン化合物と炭素数 1 ~ 10 のシアノアルキルトリアルコキシシラン化合物の使用割合は、モル比で、〔フェニルトリアルコキシシラン化合物〕：〔炭素数 1 ~ 10 のシアノアルキルトリアルコキシシラン化合物〕 = 95 : 5 ~ 50 : 50 が好ましく、90 : 10 ~ 60 : 40 がより好ましい。

【0047】

炭素数 1 ~ 10 のアルキルトリアルコキシシラン化合物と、炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基を有するトリアルコキシシラン化合物とを組み合わせる場合、炭素数 1 ~ 10 のアルキルトリアルコキシシラン化合物と炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基を有するトリアルコキシシラン化合物の使用割合は、モル比で、〔炭素数 1 ~ 10 のアルキルトリアルコキシシラン化合物〕：〔炭素数 1 ~ 10 のフルオロアルキル基を有するトリアルコキシシラン化合物〕 = 95 : 5 ~ 10 : 90 が好ましく、90 : 10 ~ 30 : 70 がより好ましく、85 : 15 ~ 50 : 50 がより更に好ましい。

10

【0048】

前記シラン化合物(1)を重縮合させる方法としては、特に限定されないが、溶媒中、又は無溶媒で、シラン化合物(1)に所定量の触媒を添加し、全容を所定温度で攪拌する方法が挙げられる。

【0049】

用いる触媒は、酸触媒及び塩基触媒のいずれであってもよい。

また、酸触媒と塩基触媒を組み合わせることもできる。例えば、酸触媒の存在下、シラン化合物の重縮合反応を行った後に、反応液に塩基触媒を添加して塩基性とし、塩基性条件下に、さらに重縮合反応を行ってもよい。

20

酸触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸等の有機酸；等が挙げられる。

【0050】

塩基触媒としては、アンモニア(水)；トリメチルアミン、トリエチルアミン、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムビス(トリメチルシリル)アミド、ピリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン(DBU)、アニリン、ピコリン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、イミダゾール等の有機塩基；水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の有機塩水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムt-ブトキシド、カリウムt-ブトキシド等の金属アルコキシド；水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の金属水素化物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等の金属水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩；炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の金属炭酸水素塩；等が挙げられる。

30

【0051】

触媒の使用量は、シラン化合物(1)の総モル量に対して、通常、0.1モル%~10モル%、好ましくは1モル%~5モル%の範囲である。

【0052】

用いる溶媒は、シラン化合物(1)の種類等に応じて、適宜選択することができる。例えば、水；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、s-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール等のアルコール類；等が挙げられる。これらの溶媒は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせることもできる。

40

【0053】

溶媒の使用量は特に限定されないが、シラン化合物(1)の総モル量1モル当たり、通

50

常 0.1 ~ 10 リットル、好ましくは 0.1 ~ 2 リットルである。

【0054】

シラン化合物(1)を重縮合(反応)させるときの温度は、通常 0 から用いる溶媒の沸点までの温度範囲、好ましくは 20 ~ 100 の範囲である。反応温度があまりに低いと縮合反応の進行が不十分となる場合がある。一方、反応温度が高くなりすぎるとゲル化抑制が困難となる。反応は、通常 30 分から 30 時間で完結する。

【0055】

なお、用いるシラン化合物(1)の種類によっては、高分子量化が困難な場合がある。例えば、R<sup>1</sup>がフルオロアルキル基であるシラン化合物は、R<sup>1</sup>が通常アルキル基であるシラン化合物よりも反応性に劣る傾向がある。このような場合、触媒量を減らし、かつ、穏やかな条件で長時間反応を行うことにより、ゲル化を抑制し、目的の分子量のシラン化合物重合体(A)が得られ易くなる。

10

【0056】

反応終了後は、酸触媒を用いた場合は、反応溶液に炭酸水素ナトリウム等のアルカリ水溶液を添加することにより、塩基触媒を用いた場合は、反応溶液に塩酸等の酸を添加することにより中和を行い、その際に生じる塩をろ別又は水洗等により除去し、目的とするシラン化合物重合体を得ることができる。

【0057】

上記方法により、シラン化合物重合体(A)を製造する際、シラン化合物(1)のOR<sup>2</sup>又はX<sup>1</sup>のうち、脱水及び/又は脱アルコールされなかった部分は、シラン化合物重合体(A)中に残存する。すなわち、残存するOR<sup>2</sup>又はX<sup>1</sup>が1つである場合は、前記式(a)において、(R<sup>1</sup>SiZ<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/2)として残存し、残存するOR<sup>2</sup>又はX<sup>1</sup>が2つである場合は、式(a)において、(R<sup>1</sup>SiZ<sub>2</sub>O<sub>1</sub>/2)として残存する。

20

【0058】

シラン化合物重合体(A)は、単独重合体(R<sup>1</sup>が一種の重合体)であっても、共重合体(R<sup>1</sup>が二種以上の重合体)であってもよい。

シラン化合物重合体(A)が共重合体(R<sup>1</sup>が二種以上の重合体)である場合、シラン化合物重合体(A)は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体、交互共重合体等のいずれの共重合体であってもよいが、製造容易性等の観点からは、ランダム共重合体が好ましい。

30

また、シラン化合物重合体(A)の構造は、ラダー型構造、ダブルデッカー型構造、籠型構造、部分開裂籠型構造、環状型構造、ランダム型構造のいずれの構造であってもよい。

【0059】

シラン化合物重合体(A)の質量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、通常 800 ~ 50,000、好ましくは 3,000 ~ 30,000、より好ましくは 5,000 ~ 15,000 の範囲である。当該範囲内にあることで、組成物の取扱性に優れ、かつ、接着性、耐熱性に優れた硬化物が得られる。

質量平均分子量(M<sub>w</sub>)および数平均分子量(M<sub>n</sub>)は、例えば、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算値として求めることができる(以下にて同じである。)

40

【0060】

シラン化合物重合体(A)の分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、特に限定されないが、通常 1.0 ~ 10.0、好ましくは 1.1 ~ 6.0 の範囲である。当該範囲内にあることで、接着性、耐熱性に優れた硬化物が得られる。

シラン化合物重合体(A)は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0061】

シラン化合物重合体(A)の含有量は、硬化性組成物の固形分中、好ましくは 40 ~ 95 質量%であり、より好ましくは 50 ~ 90 質量%、さらに好ましくは 60 ~ 85 質量%である。

50

## 【 0 0 6 2 】

## ( B ) 成分

本発明の硬化性組成物は、( B ) 成分として、ビスマス化合物、アルミニウム化合物及びジルコニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属化合物を含有する。

本発明の硬化性組成物は、( B ) 成分を含有するものであるため、より低温、短時間で、このものを硬化させることができ、しかも、接着性に優れる硬化物を得ることができる。

## 【 0 0 6 3 】

( B ) 成分の金属化合物としては、ビスマス、アルミニウム又はジルコニウムを含有する化合物であれば特に制限はないが、入手容易性等の観点から、3 価又は 5 価のビスマスの化合物、3 価のアルミニウムの化合物、4 価のジルコニウムの化合物がそれぞれ好ましい。

10

## 【 0 0 6 4 】

ビスマス化合物、アルミニウム化合物及びジルコニウム化合物としては、例えば、ビスマス、アルミニウム又はジルコニウムの、ハロゲン化物、金属水酸化物、金属酸化物、無機塩(硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、リン酸塩等)、アルコキシド、カルボン酸塩、キレート化合物等が挙げられる。

## 【 0 0 6 5 】

より具体的には、下記のもので挙げられるが、これらに限定されるものではない。

塩化ビスマス、臭化ビスマス、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化物；

20

酸化ビスマス、酸塩化ビスマス、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム等の金属酸化物；

水酸化ビスマス、水酸化アルミニウム、水酸化ジルコニウム等の金属水酸化物；

硝酸ビスマス、硝酸アルミニウム、硝酸ジルコニウム等の硝酸塩；

硫酸ビスマス、硫酸アルミニウム、硫酸ジルコニウム等の硫酸塩；

炭酸ビスマス、炭酸アルミニウム、炭酸ジルコニウム等の炭酸塩；

炭酸水素ビスマス、炭酸水素アルミニウム、炭酸水素ジルコニウム等の炭酸水素塩；

リン酸ビスマス、リン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩；

## 【 0 0 6 6 】

式： $\text{Bi}(\text{OR}^4)_3$ で表されるビスマス化合物、式： $\text{Al}(\text{OR}^4)_3$ で表されるアルミニウム化合物、式： $\text{Zr}(\text{OR}^4)_4$ で表されるジルコニウム化合物等の金属アルコキシド( $\text{R}^4$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基等の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基；1-プロペニル基、2-プロペニル基イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基等の炭素数 2 ~ 20 のアルケニル基；フェニル基等の炭素数 6 ~ 20 の芳香族基；ベンジル基、フェネチル基等の炭素数 7 ~ 20 のアラルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等の炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基；等を表す。)；

30

## 【 0 0 6 7 】

ビスマス、アルミニウム又はジルコニウムの、酢酸塩、プロピオン酸塩、オクタン酸塩、ノナン酸塩、ドデカン酸塩(ラウリン酸塩)、テトラデカン酸塩(ミリスチン酸塩)、ヘキサデカン酸塩(パルミチン酸塩)、オクタデカン酸塩(ステアリン酸塩)、ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ネオデカン酸塩、イソステアリン酸塩等の脂肪酸塩；安息香酸塩等の芳香族カルボン酸塩；コハク酸塩等の多価カルボン酸塩；マレイン酸塩、リノレン酸塩、リノール酸塩、オレイン酸塩、アラキドン酸塩等の不飽和カルボン酸塩；ロジン酸塩；等のカルボン酸塩；

40

ビスマス、アルミニウム又はジルコニウムと、多座配位子(例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン等の  $\beta$ -ジケトン化合物；アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等の  $\beta$ -ケトエステル；カルボナト；エチレンジアミン；等の炭素数 1 ~ 15 の化合物)と

50

のキレート化合物。

【 0 0 6 8 】

また、( B )成分の金属化合物は、ビスマス、アルミニウム又はジルコニウムに、複数種の配位子が結合した構造を有するものであってもよい。

配位子としては、ハロゲン化物イオン、水素化物イオン(ヒドリド)、酸素原子(オキソ、ペルオキソ)、ヒドロキシ(ヒドロキソ)、水(アクア又はアコ)、一酸化炭素(カルボニル)、炭酸イオン(カルボナト、 $\text{CO}_3^{2-}$ )等の無機配位子；

シュウ酸イオン(オキサラト、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ )、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基)、アシル基(例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基)、カルボキシレート基、アセチルアセトナト、エチルアセトアセテート、シクロアルカジエニル(例えば、シクロペンタジエニル、ジシクロペンタジエニル)、エーテル(例えば、ジエチルエーテル)、炭化水素基(例えば、メチル基、エチル基等のアルキル基；フェニル基、ナフチル基等のアリール基)；

アンモニア、ニトロ、ニトリト( $\text{NO}_2^-$ )、シアノ、シアナト、イソシアナト、アルキルアミド(例えば、ジメチルアミド)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントロリン等の窒素含有配位子；

チオシアナト、イソチオシアナト等の硫黄含有配位子；等の有機配位子が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

( B )成分の金属化合物の好ましい具体例としては、次のものが挙げられる。

(ビスマス化合物)

塩化酸化ビスマス、塩化ビスマス、臭化ビスマス等のビスマスのハロゲン化物；水酸化ビスマス、硝酸ビスマス、硫酸ビスマス等のビスマスの無機塩；酢酸ビスマス、安息香酸ビスマス、オクチル酸ビスマス、ナフテン酸ビスマス、オキシサリチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマス、ロジン酸ビスマス、パーサチック酸ビスマス、2 - エチルヘキサノ酸ビスマス〔ビスマストリス(2 - エチルヘキサノエート)〕、ステアリン酸ビスマス等のビスマスのカルボン酸塩；〔カルボナト(2 - ) - O〕トリフェニルビスマス；等

【 0 0 7 0 】

(アルミニウム化合物)

塩化アルミニウム等のアルミニウムのハロゲン化物；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリ s e c - ブチレート、アルミニウムトリブチレート等のアルミニウムのアルコキシド；アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、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)、アルミニウムジイソプロポキシアセチルアセトネート等のアルミニウムのキレート化合物；

【 0 0 7 1 】

(ジルコニウム化合物)

酸塩化ジルコニウム等のジルコニウムのハロゲン化物；硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等のジルコニウムの無機塩；酢酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム等のジルコニウムのカルボン酸塩；ジルコニウムテトラ n - プロポキシド、ジルコニウムテトラ - n - ブトキシド、ジルコニウムオクトキシ・トリデコキシド等のジルコニウムのアルコキシド；ジルコニウムテトラキシアセチルアセトネート、ジルコニウムトリプトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムトリプトキシ・モノアセチルアセトネート等のジルコニウムのキレート化合物；

【 0 0 7 2 】

これらの中でも、ビスマスのハロゲン化物、ビスマスのカルボン酸塩、〔カルボナト(2 - ) - O〕トリフェニルビスマス、アルミニウムのキレート化合物、ジルコニウムのカルボン酸塩がより好ましく、ビスマスのハロゲン化物、ビスマスの炭素数 6 ~ 20 のカルボン酸塩、〔カルボナト(2 - ) - O〕トリフェニルビスマス、アルミニウムのキレート化合物、ジルコニウムの炭素数 6 ~ 20 のカルボン酸塩がさらに好ましく、塩化ビスマス、オクチル酸ビスマス、〔カルボナト(2 - ) - O〕トリフェニルビスマス、アルミキレ

10

20

30

40

50

ート系化合物、オクチル酸ジルコニウムが特に好ましい。

【0073】

(B)成分の含有量の下限は、(A)成分100質量部に対して、0質量部超であり、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上である。また、(B)成分の含有量の上限は、(A)成分100質量部に対して、3質量部以下であり、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。

(B)成分をこのような割合で配合することで、低温(110~130)、かつ短時間で硬化させることができる硬化性組成物を得ることができる。

【0074】

(C)成分

本発明の硬化性組成物においては、さらに、(C)成分：分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤(以下、「シランカップリング剤(C)」とすることがある。)を含有するのが好ましい。

(C)成分を含有する硬化性組成物は、塗布工程における作業性に優れ、かつ、接着性、耐剥離性、及び耐熱性により優れる硬化物を与える。

【0075】

シランカップリング剤(C)としては、分子内に窒素原子を有するシランカップリング剤であれば特に制限はない。例えば、下記式(c-1)で表されるトリアルコキシシラン化合物、式(c-2)で表されるジアルコキシアルキルシラン化合物又はジアルコシアリールシラン化合物等が挙げられる。

【0076】

【化6】



【0077】

上記式中、 $R^a$ は、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基を表す。複数の $R^a$ 同士は同一であっても相異なってもよい。

$R^b$ は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~6のアルキル基；又は、フェニル基、4-クロロフェニル基、4-メチルフェニル基等の、置換基を有する、又は置換基を有さないアリール基；を表す。

【0078】

$R^c$ は、窒素原子を有する、炭素数1~10の有機基を表す。また、 $R^c$ は、さらに他のケイ素原子を含む基と結合していてもよい。

$R^c$ の炭素数1~10の有機基の具体例としては、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基、N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)アミノプロピル基、3-ウレイドプロピル基、N-フェニル-アミノプロピル基等が挙げられる。

【0079】

前記式(c-1)又は(c-2)で表される化合物のうち、 $R^c$ が、他のケイ素原子を含む基と結合した有機基である場合の化合物としては、イソシアヌレート骨格を介して他のケイ素原子と結合してイソシアヌレート系シランカップリング剤を構成するものや、ウレア骨格を介して他のケイ素原子と結合してウレア系シランカップリング剤を構成するものが挙げられる。

【0080】

これらの中でも、シランカップリング剤(C)としては、より高い接着力を有する硬化物が得られ易いことから、イソシアヌレート系シランカップリング剤、及びウレア系シランカップリング剤が好ましく、さらに、分子内に、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するものが好ましい。

10

20

30

40

50

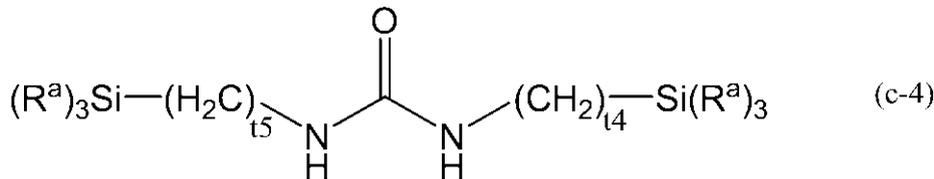
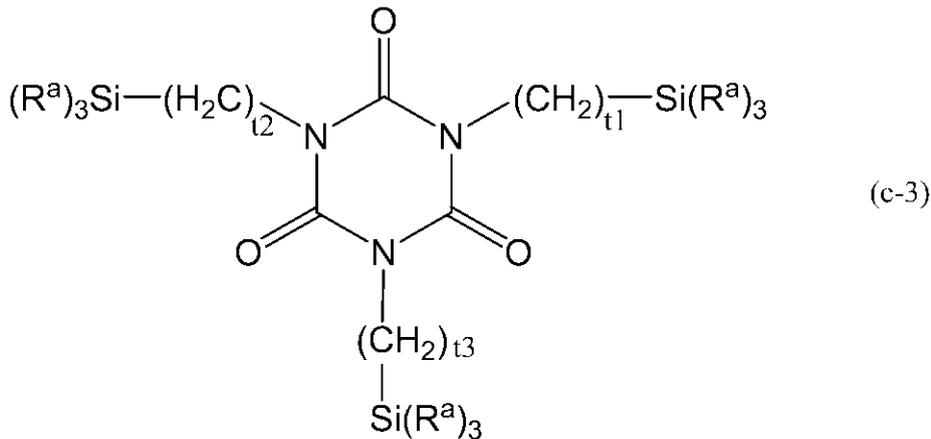
ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するとは、同一のケイ素原子に結合したアルコキシ基と、異なるケイ素原子に結合したアルコキシ基との総合計数が4以上という意味である。

【0081】

ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するイソシアヌレート系シランカップリング剤としては、下記式(c-3)で表される化合物が、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を4以上有するウレア系シランカップリング剤としては、下記式(c-4)で表される化合物が挙げられる。

【0082】

【化7】



【0083】

式中、 $\text{R}^a$ は前記と同じ意味を表す。

$t_1 \sim t_5$ はそれぞれ独立して、1~10の整数を表し、1~6の整数であるのが好ましく、3であるのが特に好ましい。

【0084】

式(c-3)で表される化合物の具体例としては、1,3,5-N-トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-トリエトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-トリイソプロポキシシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-トリブトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等の1,3,5-N-トリス〔(トリ(炭素数1~6)アルコキシ)シリル(炭素数1~10)アルキル)イソシアヌレート; 1,3,5-N-トリス(3-ジメトキシメチルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジメトキシエチルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジメトキシイソプロピルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジメトキシn-プロピルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジメトキシフェニルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジエトキシメチルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジエトキシエチルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジエトキシイソプロピルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジエトキシn-プロピルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジエトキシフェニルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,5-N-トリス(3-ジイソプロポキシメチルシリルプロピル)イソシアヌレート、1,3,

10

20

30

40

50

5 - N - トリス ( 3 - ジイソプロポキシエチルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジイソプロポキシイソプロピルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジイソプロポキシ n - プロピルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジイソプロポキシフェニルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジブトキシメチルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジブトキシエチルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジブトキシイソプロピルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジブトキシ n - プロピルシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - ジブトキシフェニルシリルプロピル ) イソシアヌレート等の 1 , 3 , 5 - N - トリス [ ( ジ ( 炭素数 1 ~ 6 ) アルコキシ ) シリル ( 炭素数 1 ~ 10 ) アルキル ] イソシアヌレート ; 等が挙げられる。

10

【 0085 】

式 ( c - 4 ) で表される化合物の具体例としては、 N , N ' - ビス ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 3 - トリプロポキシシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 3 - トリブトキシシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 2 - トリメトキシシリルエチル ) ウレア等の N , N ' - ビス [ ( トリ ( 炭素数 1 ~ 6 ) アルコキシシリル ) ( 炭素数 1 ~ 10 ) アルキル ] ウレア ; N , N ' - ビス ( 3 - ジメトキシメチルシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 3 - ジメトキシエチルシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 3 - ジエトキシメチルシリルプロピル ) ウレア等の N , N ' - ビス [ ( ジ ( 炭素数 1 ~ 6 ) アルコキシ ( 炭素数 1 ~ 6 ) アルキルシリル ( 炭素数 1 ~ 10 ) アルキル ) ウレア ; N , N ' - ビス ( 3 - ジメトキシフェニルシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 3 - ジエトキシフェニルシリルプロピル ) ウレア等の N , N ' - ビス [ ( ジ ( 炭素数 1 ~ 6 ) アルコキシ ( 炭素数 6 ~ 20 ) アリールシリル ( 炭素数 1 ~ 10 ) アルキル ) ウレア ; 等が挙げられる。

20

【 0086 】

これらの中でも、シランカップリング剤 ( C ) としては、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) イソシアヌレート、 1 , 3 , 5 - N - トリス ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) イソシアヌレート ( 以下、「イソシアヌレート化合物」という。 )、 N , N ' - ビス ( 3 - トリメトキシシリルプロピル ) ウレア、 N , N ' - ビス ( 3 - トリエトキシシリルプロピル ) ウレア ( 以下、「ウレア化合物」という。 )、及び、前記イソシアヌレート化合物とウレア化合物との組み合わせ、を用いるのが好ましい。

30

【 0087 】

前記イソシアヌレート化合物とウレア化合物とを組み合わせる場合、両者の使用割合は、 ( イソシアヌレート化合物 ) と ( ウレア化合物 ) の質量比で、 100 : 1 ~ 100 : 200 であるのが好ましく、 100 : 10 ~ 100 : 110 がより好ましい。このような割合で、イソシアヌレート化合物とウレア化合物とを組み合わせるにより、耐熱性及び接着性により優れる硬化物を与える硬化性組成物を得ることができる。

シランカップリング剤 ( C ) は、 1 種単独で、或いは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

【 0088 】

本発明の硬化性組成物が ( C ) 成分を含有する場合、 ( C ) 成分の使用量は、前記 ( A ) 成分と ( C ) 成分の使用割合が、 ( A ) 成分と ( C ) 成分の質量比 [ ( A ) 成分 : ( C ) 成分 ] で、好ましくは 100 : 0.3 ~ 100 : 50、より好ましくは 100 : 1 ~ 100 : 40、さらに好ましくは 100 : 3 ~ 100 : 35 となる量である。

40

このような割合で ( A ) 成分及び ( C ) 成分を用いることにより、本発明の硬化性組成物の硬化物は、耐熱性及び接着性により優れるものとなる。

【 0089 】

( D ) 成分

本発明の硬化性組成物においては、 ( D ) 成分 : 分子内に酸無水物構造を有するシランカップリング剤 ( 以下、「シランカップリング剤 ( D ) 」 ) ということがある。 ) を含有す

50

るのが好ましい。

(D)成分を含有する硬化性組成物は、塗布工程における作業性により優れ、かつ、接着性、耐剥離性、及び耐熱性により優れる硬化物を与える。

【0090】

シランカップリング剤(D)は、一つの分子中に、酸無水物構造を有する基(Q)と、加水分解性基(R<sup>e</sup>)の両者を併せ持つ有機ケイ素化合物である。具体的には下記式(d)で表される化合物である。

【0091】

【化8】



10

【0092】

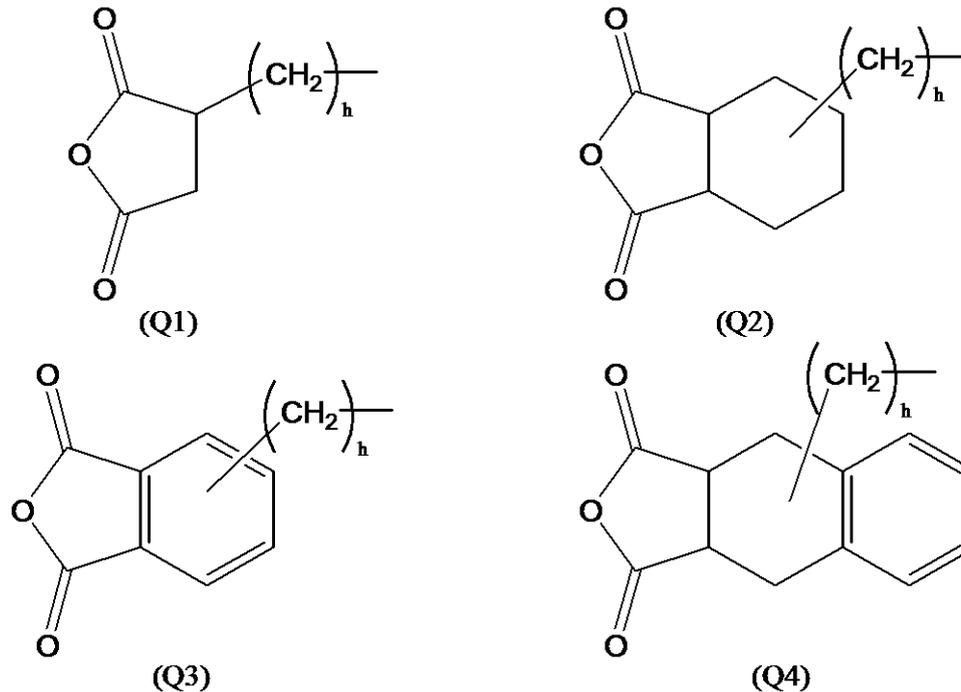
式中、Qは酸無水物構造を有する基を表し、R<sup>d</sup>は炭素数1~6のアルキル基、又は、置換基を有する、若しくは置換基を有さないフェニル基を表し、R<sup>e</sup>は炭素数1~6のアルコキシ基又はハロゲン原子を表し、i、kは1~3の整数を表し、jは0~2の整数を表し、i+j+k=4である。jが2であるとき、R<sup>d</sup>同士は同一であっても相異なってもよい。kが2又は3のとき、複数のR<sup>e</sup>同士は同一であっても相異なってもよい。iが2又は3のとき、複数のQ同士は同一であっても相異なってもよい。

20

Qとしては、下記式

【0093】

【化9】



30

40

【0094】

(式中、hは0~10の整数を表す。)で表される基等が挙げられ、(Q1)で表される基が特に好ましい。

式(d)中、R<sup>d</sup>の炭素数1~6のアルキル基としては、前記R<sup>1</sup>で表される炭素数1~6のアルキル基として例示したのと同様の基が挙げられる。

R<sup>d</sup>の置換基を有するフェニル基の置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等のアルキル基；フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハ

50

ロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；が挙げられる。

$R^e$ の炭素数1～6のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

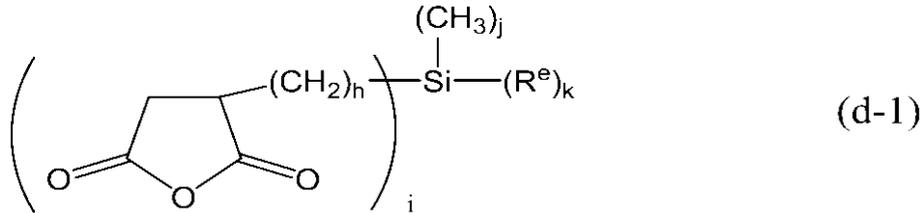
$R^e$ のハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

【0095】

これらの中でも、式(d)で表される化合物としては、下記式(d-1)

【0096】

【化10】



10

【0097】

(式中、 $R^e$ 、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ 、 $k$ は前記と同じ意味を表す。)

で表される化合物が好ましい。式中、 $h$ は2～8であるのが好ましく、2又は3であるのがより好ましく、3であるのが特に好ましい。

【0098】

前記式(d-1)で表されるシランカップリング剤の具体例としては、2-(トリメトキシシリル)エチル無水コハク酸、2-(トリエトキシシリル)エチル無水コハク酸、3-(トリメトキシシリル)プロピル無水コハク酸、3-(トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸等の、トリ(炭素数1～6)アルコキシシリル(炭素数2～8)アルキル無水コハク酸；2-(ジメトキシメチルシリル)エチル無水コハク酸等の、ジ(炭素数1～6)アルコキシメチルシリル(炭素数2～8)アルキル無水コハク酸；2-(メトキシジメチルシリル)エチル無水コハク酸等の、(炭素数1～6)アルコキシジメチルシリル(炭素数2～8)アルキル無水コハク酸；

20

【0099】

2-(トリクロロシリル)エチル無水コハク酸、2-(トリプロモシリル)エチル無水コハク酸等の、トリハロゲノシリル(炭素数2～8)アルキル無水コハク酸；2-(ジクロロメチルシリル)エチル無水コハク酸等の、ジハロゲノメチルシリル(炭素数2～8)アルキル無水コハク酸；2-(クロロジメチルシリル)エチル無水コハク酸等の、ハロゲノジメチルシリル(炭素数2～8)アルキル無水コハク酸；等が挙げられる。

30

シランカップリング剤(D)は、1種単独で、或いは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0100】

これらの中でも、シランカップリング剤(D)としては、トリ(炭素数1～6)アルコキシシリル(炭素数2～8)アルキル無水コハク酸が好ましく、3-(トリメトキシシリル)プロピル無水コハク酸、3-(トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸が特に好ましい。

40

【0101】

本発明の硬化性組成物が(D)成分を含有する場合、(D)成分の含有量は、特に限定されないが、前記(A)成分と(D)成分の質量比〔(A)成分：(D)成分〕で、好ましくは100：0.01～100：30、より好ましくは100：0.1～100：10である。

このような割合で(A)成分及び(D)成分を含有する硬化性組成物の硬化物は、耐熱性及び接着性により優れたものになる。

【0102】

(E)希釈剤

50

本発明の硬化性組成物においては、流動性をもたせる目的で、希釈剤を更に含有していてもよい。

希釈剤としては、前記(A)成分、(B)成分と相溶性の良いものであれば、特に制限されない。例えば、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルイミダゾリジノン等の窒素含有化合物；ジメチルスルホキシド等の硫黄含有化合物；ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールn-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールフェニルエーテル、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート(テキサノール)、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸エチル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等の酸素含有化合物；等が挙げられる。

10

#### 【0103】

これらの希釈剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。

本発明の硬化性組成物が希釈剤を含有する場合、作業性の観点から、希釈剤の使用量は、本発明の硬化性組成物の固形分濃度が50質量%以上、100質量%未満となる量が好ましく、60~90質量%となる量がより好ましく、70~85質量%となる量がさらに好ましい。

20

#### 【0104】

##### (F) その他の成分

本発明の硬化性組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲で、前記(A)成分~(E)成分以外の「他の成分」を含有させてもよい。

他の成分としては、微粒子、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

#### 【0105】

微粒子を添加すると、塗布工程における作業性に優れる硬化性組成物を得ることができる場合がある。微粒子の材質としては、シリカ；アクリル、シリコン等の樹脂；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；ペーナイト等の鉱物等が挙げられる。

30

これらの微粒子は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。微粒子の使用量は、(A)成分に対して、通常、10質量%以下である。

#### 【0106】

酸化防止剤は、加熱時の酸化劣化を防止するために添加される。酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

#### 【0107】

リン系酸化防止剤としては、ホスファイト類、オキサホスファフェナントレンオキシド類等が挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、モノフェノール類、ビスフェノール類、高分子型フェノール類等が挙げられる。硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。

40

#### 【0108】

これらの酸化防止剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせる用いることができる。酸化防止剤の使用量は、(A)成分に対して、通常、10質量%以下である。

#### 【0109】

紫外線吸収剤は、得られる硬化物の耐光性を向上させる目的で添加される。

紫外線吸収剤としては、サリチル酸類、ベンゾフェノン類、ベンゾトリアゾール類、ヒンダードアミン類等が挙げられる。

50

紫外線吸収剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせて用いることができる。

紫外線吸収剤の使用量は、(A)成分に対して、通常、10質量%以下である。

#### 【0110】

光安定剤は、得られる硬化物の耐光性を向上させる目的で添加される。

光安定剤としては、例えば、ポリ[ { 6 - ( 1 , 1 , 3 , 3 , - テトラメチルブチル ) アミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル } { ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジン ) イミノ } ヘキサメチレン { ( 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジン ) イミノ } ] 等のヒンダードアミン類等が挙げられる。

これらの光安定剤は一種単独で、或いは二種以上を組み合わせて用いることができる。

光安定剤の使用量は、(A)成分に対して、通常、10質量%以下である。

10

#### 【0111】

本発明の硬化性組成物は、例えば、前記(A)成分、(B)成分、及び、所望により(C)~(F)成分を所定割合で配合して、公知の方法により混合、脱泡することにより得ることができる。

#### 【0112】

本発明の硬化性組成物は、従来のものに比べて低温での加熱により硬化させることができ、得られる硬化物は、耐剥離性、耐熱性に優れ、高い接着力を有する。

本発明の硬化性組成物は、光素子デバイスに用いた場合に、硬化性組成物を硬化させる際、高温で加熱する必要がないものであるため、パッケージ周辺部材に熱によるダメージを与えることがない。

20

したがって、本発明の硬化性組成物は、光学部品や成形体の原料、接着剤、コーティング剤等として好適に使用される。

#### 【0113】

##### 2) 硬化物及びその製造方法

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物を硬化させることにより得られるものである。

本発明の硬化性組成物を硬化させる方法としては、加熱することにより硬化させる方法が挙げられる。

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物を、通常、100 ~ 150、好ましくは110 ~ 140、より好ましくは110 ~ 130に加熱して硬化させることにより得ることができる。加熱時間は、通常10分から5時間、好ましくは30分から3時間である。

30

本発明の硬化物は、このような低い温度で、しかも短時間の加熱により硬化させて得ることができる。そのため、光半導体発光デバイス等に用いる場合、パッケージ周辺部材を高温に晒してダメージを与えるということがない。

#### 【0114】

本発明の硬化物が、本発明の硬化性組成物を低温加熱により短時間で得られることは、例えば、次のようにして確認することができる。

すなわち、自動硬化時間測定装置(株式会社サイバー製、商品名「まどか」)を用い、120に加熱されたステンレス板上に、硬化性組成物のサンプルを投入して攪拌し、攪拌トルクが上昇して、0.392N・cmとなるまでの時間を測定する。

40

0.392N・cmとなるまでの時間は、通常8,000秒以下であるのが好ましい。

#### 【0115】

また、低温加熱により硬化させて得られたものであっても、本発明の硬化物が高い接着力を有することは、例えば、次のようにして確認することができる。

すなわち、シリコンチップのミラー面に硬化性組成物を塗布し、塗布面を被着体の上に載せて圧着し、低温(例えば、120)で加熱処理して硬化させる。この試験片付被着体を、予め所定温度(例えば、23)にしたボンドテスターの測定ステージ上に30秒間放置し、被着体から100µmの高さの位置より、接着面に対し水平方向(せん断方向)に応力をかけ、試験片と被着体との接着力を測定する。

このようにして測定された硬化物の接着力は、23において50N/4mm<sup>2</sup>以上で

50

あることが好ましく、 $70\text{ N}/4\text{ mm}^2$ 以上であることがより好ましい。

ここで、「 $\text{N}/4\text{ mm}^2$ 」は、 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ の面積あたりの接着力〔N〕である。

【0116】

### 3) 硬化性組成物の使用方法

本発明の使用方法は、本発明の硬化性組成物を、光素子固定用接着剤又は光素子固定用封止材として使用する方法である。

光素子としては、LED、LD等の発光素子、受光素子、複合光素子、光集積回路等が挙げられる。

【0117】

#### 光素子固定用接着剤

本発明の硬化性組成物は、光素子固定用接着剤として好適に使用することができる。

本発明の硬化性組成物を光素子固定用接着剤として使用する方法としては、接着の対象とする材料（光素子とその基板等）の一方又は両方の接着面に該組成物を所定量塗布し、圧着した後、加熱硬化させ、接着の対象とする材料同士を強固に接着させる方法が挙げられる。

【0118】

本発明においては、上述のように、硬化性組成物の加熱硬化を従来のものに比べて低い温度でしかも短時間で行うことができるため、光半導体発光デバイスの周辺部材を高温に晒す必要がなくパッケージ部材にダメージを与えない。

【0119】

光素子を接着するための基板材料としては、ソーダライムガラス、耐熱性硬質ガラス等のガラス類；セラミックス；サファイア；鉄、銅、アルミニウム、金、銀、白金、クロム、チタン及びこれらの金属の合金、ステンレス（SUS302、SUS304、SUS304L、SUS309等）等の金属類；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミド、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン樹脂、ガラスエポキシ樹脂等の合成樹脂；等が挙げられる。

【0120】

#### 光素子固定用封止材

本発明の硬化性組成物は、光素子封止体の封止材として好適に用いることができる。

本発明の硬化性組成物を光素子固定用封止材として使用する方法としては、例えば、該組成物を所望の形状に成形して、光素子を内包した成形体を得た後、このものを加熱硬化させることにより光素子封止体を製造する方法等が挙げられる。

本発明の硬化性組成物を所望の形状に成形する方法としては、特に限定されるものではなく、通常のトランスファー成形法や、注型法等の公知のモールド法を採用できる。

【0121】

本発明においては、上述のように、硬化性組成物の加熱硬化を従来のものに比べて低い温度でしかも短時間で行うことができるため、光半導体発光デバイスの周辺部材を高温に晒す必要がなくパッケージ部材にダメージを与えない。

得られる光素子封止体は、本発明の硬化性組成物を用いているので、高い接着力を有するものである。

【実施例】

【0122】

次に、本願発明を、実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「%」、「部」は質量基準である。

【0123】

(質量平均分子量測定)

10

20

30

40

50

下記製造例で得たシラン化合物重合体の質量平均分子量 ( $M_w$ ) 及び数平均分子量 ( $M_n$ ) は、標準ポリスチレン換算値とし、以下の装置及び条件にて測定した。

装置名：HLC-8220GPC、東ソー株式会社製

カラム：TSKgelGMHXL、TSKgelGMHXL、及び、TSKgel2000HXLを順次連結したもの

溶媒：THF

注入量：80  $\mu$ l

測定温度：40

流速：1 ml / 分

検出器：示差屈折計

【0124】

(IRスペクトルの測定)

製造例で得たシラン化合物重合体のIRスペクトルは、フーリエ変換赤外分光光度計(パーキンエルマー社製、Spectrum100)を使用して測定した。

【0125】

(製造例1)

300 mlのナス型フラスコに、メチルトリエトキシシラン(信越化学工業株式会社製、製品名：KBE-13) 71.37 g (400 mmol)を仕込んだ後、蒸留水21.6 mlに35%塩酸0.10 g(シラン化合物の合計量に対して0.25モル%)を溶解した水溶液を攪拌しながら加え、全容を30 mlにて2時間、次いで70 mlに昇温して5時間攪拌したのち、酢酸プロピルを140 g入れ攪拌した。ここに、28%アンモニア水0.12 g(シラン化合物の合計量に対して0.5モル%)を攪拌しながら加え、全容を70 mlに昇温して3時間さらに攪拌した。反応液に精製水を加え、分液し、水層のpHが7になるまでこの操作を繰り返した。有機層をエバポレーターで濃縮し、濃縮物を真空乾燥することにより、シラン化合物重合体(A1)を55.7 g得た。このものの質量平均分子量( $M_w$ )は7,800、分子量分布(PDI)は4.52であった。

シラン化合物重合体(A1)のIRスペクトルデータを以下に示す。

Si-CH<sub>3</sub>: 1272  $\text{cm}^{-1}$ , 1409  $\text{cm}^{-1}$ , Si-O: 1132  $\text{cm}^{-1}$

【0126】

(製造例2)

300 mlのナス型フラスコに、フェニルトリメトキシシラン(東京化成工業株式会社製) 20.2 g (102 mmol)と、2-シアノエチルトリメトキシシラン(アヅマックス株式会社製) 3.15 g (18 mmol)、並びに、溶媒として、アセトン96 ml及び蒸留水24 mlを仕込んだ後、内容物を攪拌しながら、触媒としてリン酸(関東化学株式会社製) 0.15 g (1.5 mmol)を加え、25 mlでさらに16時間攪拌した。

反応終了後、反応液をエバポレーターで50 mlまで濃縮し、濃縮物に酢酸エチル100 mlを加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液にて中和した。しばらく静置した後、有機層を分取した。次いで、有機層を蒸留水にて2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別後、ろ液をエバポレーターにて50 mlまで濃縮し、得られた濃縮物を多量のn-ヘキサン中に滴下して沈殿させ、沈殿物をデカンテーションにより分離した。得られた沈殿物をメチルエチルケトン(MEK)に溶解させて回収し、エバポレーターで溶媒を減圧留去した。残留物を真空乾燥することにより、ポリシルセスキオキサン化合物(A2)を13.5 g得た。このものの質量平均分子量( $M_w$ )は1,870、分子量分布( $M_w/M_n$ )は1.42であった。

ポリシルセスキオキサン化合物(A2)のIRスペクトルデータを以下に示す。

Si-Ph: 698  $\text{cm}^{-1}$ , 740  $\text{cm}^{-1}$ , Si-O: 1132  $\text{cm}^{-1}$ , -CN: 2259  $\text{cm}^{-1}$

【0127】

(実施例1)

(A)成分として製造例1で得たシラン化合物重合体(A1)100部に、(E)成分

10

20

30

40

50

として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（BDGAC）：トリプロピレングリコール-n-ブチルエーテル（TPnB）= 40：60（質量比）の混合溶剤を加え、攪拌した。その後、（C）成分として、1, 3, 5-N-トリス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕イソシアヌレート（信越化学工業株式会社製：KBM-9659）30質量部、（D）成分として、3-（トリメトキシシリル）プロピルコハク酸無水物（信越化学工業株式会社製：X-12-967C）3質量部、（B）成分として、プキヤット25（日本化学産業株式会社製）0.25質量部を加え、全容を十分に混合、脱泡することにより、硬化性組成物を得た。

#### 【0128】

（実施例2～12、比較例1～4）

実施例1において、（A）成分の種類、（B）成分の種類、使用量（部）を、下記表1に記載した通りに変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例2～12の硬化性組成物、比較例1～4の硬化性組成物を得た。

下記表中、（B）成分又は（B）成分の代わりに使用した下記（b）成分の種類：B1～B5、b1、b2は以下を表す。

また、表中、（B）成分又は（b）成分の使用量〔部〕は、（A）成分100部に対する質量部を表す。

#### 【0129】

（B）成分

B1：プキヤット25（日本化学産業株式会社製、オクチル酸ビスマス化合物）

B2：オルガチックスZC-200（マツモトファインケミカル株式会社製、オクチル酸ジルコニウム化合物）

B3：M-5A（綜研化学株式会社製、アルミキレート系化合物）

B4：塩化ビスマス

B5：〔カルボナト（2-）-O〕トリフェニルビスマス

（b）成分

b1：オルガチックスTC-750（マツモトファインケミカル株式会社製、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート））

b2：ジアザビスクロウンデセン（DBU）

#### 【0130】

実施例及び比較例で得た硬化性組成物の硬化物につき、下記のようにして、接着強度の測定、及び硬化性の評価を行った。

測定結果及び評価を下記表1に示す。

#### 【0131】

（接着強度の測定）

一辺の長さが2mmである正方形（ $2\text{mm} \times 2\text{mm} = 4\text{mm}^2$ ）で、厚さ $350\ \mu\text{m}$ のシリコンチップのミラー面に、実施例及び比較例で得た硬化性組成物のそれぞれを、厚さが約 $2\ \mu\text{m}$ になるよう塗布し、塗布面を被着体（銀メッキ銅板）の上に載せ圧着した。その後120℃で2時間加熱して硬化性組成物を硬化させて試験片付被着体を得た。この試験片付被着体を、予め所定温度（23℃）にしたボンドテスター（シリーズ4000、デイジ社製）の測定ステージ上に30秒間放置し、被着体から $100\ \mu\text{m}$ の高さの位置より、スピード $200\ \mu\text{m}/\text{s}$ で接着面に対し水平方法（せん断方向）に応力をかけ、23℃における、試験片と被着体との接着強度〔 $\text{N}/4\text{mm}^2$ 〕を測定した。

#### 【0132】

（硬化性評価）

自動硬化時間測定装置「まどか」（株式会社サイバー製）を用いて硬化時間を測定した。120℃に加熱されたステンレス板上に、 $0.30\ \text{mL}$ のサンプルを投入し、攪拌した。経時的に攪拌トルクが上昇し、 $0.392\ \text{N} \cdot \text{cm}$ となるまでの時間（秒）を測定した。攪拌条件は以下のとおりである。

・攪拌翼の自転回転数：200rpm

10

20

30

40

50

- ・ 攪拌翼の公転回転数： 80 rpm
  - ・ ギャップ（加熱板と攪拌翼間の距離）： 0.3 mm
- 【0133】
- 【表1】

表1

	(A)成分	(B)成分又は(b)成分			接着強度 (硬化温度 120°C)	硬化性 評価
	種類	種類	金属種	使用量 (部)	[N/4mm <sup>2</sup> ]	[s]
実施例1	A1	B1	Bi	0.25	75	3770
実施例2	A1	B1	Bi	1	97	1600
実施例3	A1	B2	Zr	0.25	58	6200
実施例4	A1	B2	Zr	1	76	2910
実施例5	A1	B3	Al	0.25	51	6010
実施例6	A1	B3	Al	1	54	2000
実施例7	A1	B4	Bi	0.25	57	1580
実施例8	A1	B5	Bi	0.25	59	1550
実施例9	A2	B1	Bi	0.25	51	6900
実施例10	A2	B2	Zr	0.25	51	6490
実施例11	A2	B4	Bi	0.25	52	5540
実施例12	A2	B5	Bi	0.25	51	6660
比較例1	A1	-	-	-	39	10040
比較例2	A1	b1	Ti	1	41	<10
比較例3	A1	b2	(塩基)	1	<10	<10
比較例4	A2	-	-	-	44	10130

【0134】

(製造例3)

300 mLのナス型フラスコに、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン（アヅマックス株式会社製）17.0 g（77.7 mmol）、及び、メチルトリエトキシシラン（信越化学工業株式会社製、製品名「KBE-13」）32.33 g（181.3 mmol）を仕込んだ後、これを攪拌しながら、蒸留水14.0 gに35%塩酸0.0675 g（HClの量が0.65 mmol、シラン化合物の合計量に対して、0.25 mol%）を溶解して得られた水溶液を加え、全容を30 にて2時間、次いで70 に昇温して20時間攪拌した。

内容物の攪拌を継続しながら、そこに、28%アンモニア水0.0394 g（NH<sub>3</sub>の量が0.65 mmol）と酢酸プロピル46.1 gの混合溶液を加えて反応液のpHを6.9にし、そのまま70 で40分間攪拌した。

反応液を室温まで放冷した後、そこに、酢酸プロピル50 g及び水100 gを加えて分液処理を行い、反応生成物を含む有機層を得た。この有機層に硫酸マグネシウムを加えて乾燥処理を行った。硫酸マグネシウムを濾別除去した後、有機層をエバポレーターで濃縮し、次いで、得られた濃縮物を真空乾燥することにより、ポリシルセスキオキサン化合物（A3）を得た。このものの質量平均分子量（Mw）は5,500、分子量分布は3.4

0であった。

硬化性ポリシルセスキオキサン化合物(A3)のIRスペクトルデータを以下に示す。  
 $\text{Si}-\text{CH}_3$ :  $1272\text{ cm}^{-1}$ ,  $1409\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{Si}-\text{O}$ :  $1132\text{ cm}^{-1}$ ,  $\text{C}-\text{F}$ :  $1213\text{ cm}^{-1}$

【0135】

(実施例13、14、比較例5)

実施例1において、(A)成分の種類、(B)成分の種類、使用量(部)を、下記表2に記載した通りに変更した以外は、実施例1と同様にして、実施例13、14の硬化性組成物、比較例5の硬化性組成物を得た。

得られた硬化性組成物の硬化物につき、接着強度の測定、及び硬化性の評価を行った。

測定結果及び評価を下記表2に示す。

【0136】

【表2】

表2

	(A)成分	(B)成分又は(b)成分			接着強度 (硬化温度 120°C) [N/4mm <sup>2</sup> ]	硬化性 評価 [s]
	種類	種類	金属種	使用量 (部)		
実施例13	A3	B1	Bi	0.25	63	3740
実施例14	A3	B2	Zr	0.25	64	2330
比較例5	A3	-	-	-	36	7500

【0137】

表1及び表2から、実施例1～14の硬化性組成物はすべて、硬化性評価試験において、8,000秒以下という短い時間で硬化物が得られており、硬化性に優れることがわかる。

また、120 2時間で硬化した場合であっても、得られる硬化物は、接着強度は50 N/4mm<sup>2</sup>以上であり、接着力に優れることがわかる。

一方、比較例1、4及び5の硬化性組成物は、硬化性評価試験において、実施例の硬化性組成物に対して、硬化性に劣っていることがわかる。

また、比較例1～5の硬化性組成物は、120 2時間で硬化した場合、得られる硬化物は、接着強度は50 N/4mm<sup>2</sup>未満であり、接着力に劣っていることがわかる。

10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I  
H 0 1 L 23/31 (2006.01) H 0 1 L 23/30 R

東京都板橋区本町23-23 リンテック株式会社内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 国際公開第2016/031731(WO, A1)

特開2014-148597(JP, A)

特開2011-202154(JP, A)

特開2013-124324(JP, A)

特開2012-238636(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6

C 0 8 K 3 / 0 1 3

C 0 8 K 5 / 3 4 9 2

C 0 8 K 5 / 5 4 1 5

H 0 1 L 2 3 / 2 9