

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6905486号
(P6905486)

(45) 発行日 令和3年7月21日(2021.7.21)

(24) 登録日 令和3年6月29日(2021.6.29)

| | |
|----------------------|-------------------------|
| (51) Int. Cl. | F I |
| CO8L 83/07 (2006.01) | CO8L 83/07 |
| CO8L 83/05 (2006.01) | CO8L 83/05 |
| CO8K 3/08 (2006.01) | CO8K 3/08 |
| CO8K 5/56 (2006.01) | CO8K 5/56 |
| HO1L 23/29 (2006.01) | HO1L 23/30 |
| | F |
| | 請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く |

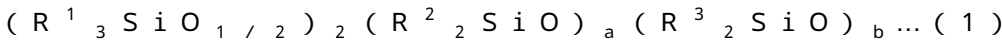
| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2018-45144 (P2018-45144) | (73) 特許権者 | 000002060 |
| (22) 出願日 | 平成30年3月13日 (2018. 3. 13) | | 信越化学工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2019-156966 (P2019-156966A) | | 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| (43) 公開日 | 令和1年9月19日 (2019. 9. 19) | (74) 代理人 | 100102532 |
| 審査請求日 | 令和2年1月23日 (2020. 1. 23) | | 弁理士 好宮 幹夫 |
| | | (74) 代理人 | 100194881 |
| | | | 弁理士 小林 俊弘 |
| | | (72) 発明者 | 木村 真司 |
| | | | 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内 |
| | | 審査官 | 吉田 早希 |
| | | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 付加硬化型シリコン組成物、シリコン硬化物、及び半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記平均組成式(1)で表される、1分子あたり少なくとも2つのアルケニル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、



(式中、R¹はそれぞれ独立に1価炭化水素基であり、R²はアルケニル基又はアルキル基であり、全R²中の少なくとも0.1モル%はアルケニル基であり、R³はアリール基であり、a及びbは正数であり、0.001 ≤ b / (a + b) ≤ 0.200を満たす数である。)

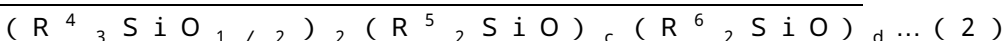
(B) 1分子あたり少なくとも2つの珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ付加反応性炭素 炭素二重結合を有しない有機ケイ素化合物、及び

(C) 白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

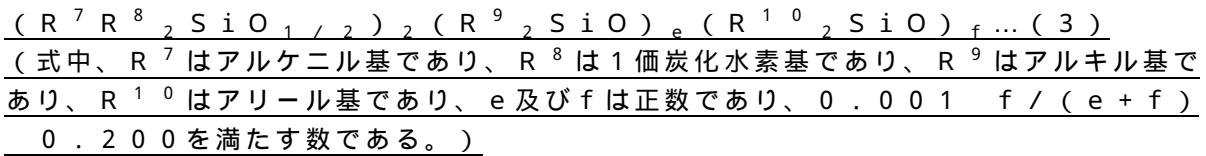
を含むものである付加硬化型シリコン組成物であって、前記(A)成分が、

(A-1) 下記平均組成式(2)で表される直鎖状のオルガノポリシロキサン、及び

(A-2) 下記平均組成式(3)で表される直鎖状のオルガノポリシロキサンの混合物であることを特徴とする付加硬化型シリコン組成物。



(式中、R⁴は1価炭化水素基であり、R⁵はアルケニル基又はアルキル基であり、全R⁵のうち1モル%~50モル%はアルケニル基であり、R⁶はアリール基であり、c及びdは正数であり、0.001 ≤ d / (c + d) ≤ 0.200を満たす数である。)



【請求項2】

請求項1に記載の付加硬化型シリコーン組成物を硬化させたものであることを特徴とするシリコーン硬化物。

【請求項3】

厚さ2mmのシート状にしたときの、初期の400nmにおける全光線透過率が80%以上であり、かつ、Type A硬度が10～80のものであって、

250℃で300時間保管後の硬度変化率が30%以内、重量減少率が10%以内、及び全光線透過率の低下率が10%以内のものであることを特徴とする請求項2に記載のシリコーン硬化物。

【請求項4】

請求項2又は請求項3に記載のシリコーン硬化物で光学素子を封止したものであることを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は付加硬化型シリコーン組成物に関し、特に硬化物が透明で、適度なゴム硬度を有し、特に高温条件下でも硬度変化、及び、重量減少が少ない成型体を得られる付加硬化型シリコーン樹脂材料に関する。

【背景技術】

【0002】

LED素子の封止材料として一般的にエポキシ樹脂が用いられているが、エポキシ樹脂に代わる材料としてシリコーン樹脂を使用することが提案されている（特許文献1、2及び3）。シリコーン樹脂は耐熱性、耐候性、耐変色性がエポキシ樹脂に比較して優れていることから、青色LED、白色LEDを中心に使用されている。

【0003】

しかしながら、近年、LEDへの通電量の増加に伴い光学素子周辺の温度が高くなる傾向にあり、このような高温環境下においては、シリコーン樹脂の劣化（硬度変化、重量減少）が進行するため、封止材にクラックが発生したり、変色による光透過率の低下が発生する場合がある。一般的なシリコーン材料の耐熱性を改善した報告例としては、例えば、ポリオルガノシロキサンに対して、セリウムのカルボン酸、チタン又はジルコニア化合物を150℃以上の温度で熱処理して得られる反応生成物を配合した耐熱性オルガノポリシロキサン組成物（特許文献4、5）や、2-エチルヘキサン酸の希土類塩混合物を含有する耐熱性シリコーンゴム組成物（特許文献6）が報告されているものの、より透明性が高く、耐熱クラック性に優れた材料が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平11-1619号公報

【特許文献2】特開2002-265787号公報

【特許文献3】特開2004-186168号公報

【特許文献4】特開昭60-163966号公報

【特許文献5】特開2008-291148号公報

【特許文献6】国際公開番号WO2013/079885

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0005】

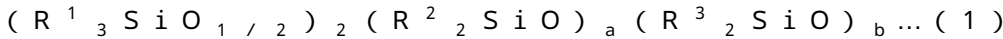
本発明の課題は、高温条件下においても透明性に優れ、硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与えるLED用付加硬化型シリコーン組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を達成するために、本発明では、

(A) 下記平均組成式(1)で表される、1分子あたり少なくとも2つのアルケニル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に1価炭化水素基であり、 R^2 はアルケニル基又はアルキル基であり、全 R^2 中の少なくとも0.1モル%はアルケニル基であり、 R^3 はアリール基であり、 a 及び b は正数であり、 $0.001 \leq b/(a+b) \leq 0.200$ を満たす数である。)

(B) 1分子あたり少なくとも2つの珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ付加反応性炭素-炭素二重結合を有しない有機ケイ素化合物、及び

(C) 白金族金属を含むヒドロシリル化触媒を含むものである付加硬化型シリコーン組成物を提供する。

【0007】

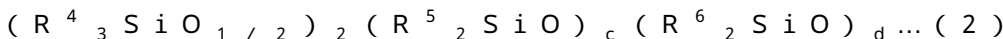
このような付加硬化型シリコーン組成物であれば、高温条件下においても透明性に優れ、硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与えることができる。

【0008】

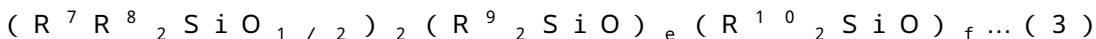
このとき、前記(A)成分が、

(A-1) 下記平均組成式(2)で表される直鎖状のオルガノポリシロキサン、及び

(A-2) 下記平均組成式(3)で表される直鎖状のオルガノポリシロキサンの混合物であってもよい。



(式中、 R^4 は1価炭化水素基であり、 R^5 はアルケニル基又はアルキル基であり、全 R^5 のうち1モル%~50モル%はアルケニル基であり、 R^6 はアリール基であり、 c 及び d は正数であり、 $0.001 \leq d/(c+d) \leq 0.200$ を満たす数である。)



(式中、 R^7 はアルケニル基であり、 R^8 は1価炭化水素基であり、 R^9 はアルキル基であり、 R^{10} はアリール基であり、 e 及び f は正数であり、 $0.001 \leq f/(e+f) \leq 0.200$ を満たす数である。)

【0009】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物では、(A)成分をこのようなものとすることができる。

【0010】

また、本発明では、上記の付加硬化型シリコーン組成物を硬化させたものであるシリコーン硬化物を提供する。

【0011】

このようなシリコーン硬化物であれば、光学素子の封止用として好適に用いることができる。

【0012】

このとき、厚さ2mmのシート状にしたときの、初期の400nmにおける全光線透過率が80%以上であり、かつ、Type A硬度が10~80のものであって、

250~300時間保管後の硬度変化率が30%以内、重量減少率が10%以内、及び全光線透過率の低下率が10%以内のものであることが好ましい。

【0013】

このようなシリコーン硬化物であれば、光学素子の封止用として、さらに好適に用いることができる。

【0014】

また、本発明では、上記のシリコン硬化物で光学素子を封止したものである半導体装置を提供する。

【0015】

このような半導体装置であれば、より信頼性にすぐれたものとなる。

【発明の効果】

【0016】

本発明の付加硬化型シリコン組成物は、高温条件下においても透明性に優れ、かつ、硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与える。よって、発光ダイオード素子その他の光学デバイス用の封止材料またはコーティング材料として有用である。

10

【発明を実施するための形態】

【0017】

上述のように、高温条件下においても透明性に優れ、硬度変化及び重量減少の少ない硬化物を与えるLED用付加硬化型シリコン組成物の開発が求められていた。

【0018】

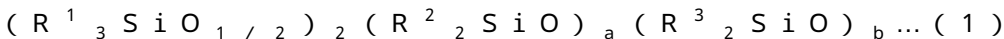
本発明者らは、上記課題について鋭意検討を重ねた結果、付加硬化型シリコン組成物に用いる直鎖状のオルガノポリシロキサン中におけるフェニル基等のアリール基を有する構造単位の含有比率を、その他の構造単位と所定の関係を満たすように調節することによって、上記組成物の硬化物が高温条件下に長時間さらした後においても、透明性に優れ、かつ硬度変化や重量減少も少ないものとなることを見出し、本発明を完成させた。

20

【0019】

即ち、本発明は、

(A) 下記平均組成式(1)で表される、1分子あたり少なくとも2つのアルケニル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に1価炭化水素基であり、 R^2 はアルケニル基又はアルキル基であり、全 R^2 中の少なくとも0.1モル%はアルケニル基であり、 R^3 はアリール基であり、 a 及び b は正数であり、 $0.001 \leq b/(a+b) \leq 0.200$ を満たす数である。)

(B) 1分子あたり少なくとも2つの珪素原子に結合した水素原子を有し、かつ付加反応性炭素-炭素二重結合を有しない有機ケイ素化合物、及び

30

(C) 白金族金属を含むヒドロシリル化触媒を含むものである付加硬化型シリコン組成物である。

【0020】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0021】

<付加硬化型シリコン組成物>

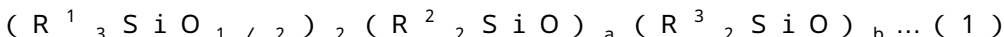
本発明の付加硬化型シリコン組成物は、下記の(A)、(B)及び(C)成分を含有してなる。以下、各成分について詳細に説明する。

【0022】

40

[(A)成分]

本発明の付加硬化型シリコン組成物における(A)成分は、後述の(B)成分と反応し硬化物を形成する成分であるとともに、本組成物を硬化して得られる硬化物に応力緩和をもたらす効果を有する。(A)成分は、下記平均組成式(1)で表される、1分子あたり少なくとも2つのアルケニル基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンである。



(式中、 R^1 はそれぞれ独立に1価炭化水素基であり、 R^2 はアルケニル基又はアルキル基であり、全 R^2 中の少なくとも0.1モル%はアルケニル基であり、 R^3 はアリール基であり、 a 及び b は正数であり、 $0.001 \leq b/(a+b) \leq 0.200$ を満たす数である。)

50

【 0 0 2 3 】

R¹ で表される 1 価炭化水素基としては、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 1 0 のもの、特に炭素原子数 1 ~ 8 のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられるが、特にビニル基またはメチル基が好ましい。

【 0 0 2 4 】

R² 中のアルケニル基としては、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 1 0、特に炭素原子数 1 ~ 6 のものが好ましく、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

R² 中のアルキル基としては、それぞれ独立に、炭素原子数 1 ~ 1 0 のもの、特に炭素原子数 1 ~ 8 のものが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

上記平均組成式 (1) において、全 R² 中の少なくとも 0 . 1 モル% はアルケニル基であり、好ましくは 0 . 2 ~ 1 0 . 0 モル% の範囲内であり、さらに好ましくは 0 . 3 ~ 5 . 0 モル% の範囲内である。アルケニル基が 0 . 1 モル% 未満では、硬化物の高温保管後の透明性が低下する。

【 0 0 2 7 】

上記平均組成式 (1) において、b / (a + b) で表されるモル比は 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 0 0 の範囲内であり、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 1 5 0 の範囲内であり、さらに好ましくは 0 . 0 3 ~ 0 . 1 0 0 の範囲内である。b / (a + b) が 0 . 0 0 1 未満では、得られる硬化物の高温保管後の硬さと重量の変化が大きくなる。0 . 2 0 0 を超えると、得られる硬化物の高温保管後の全光線透過率が大きく低下する。

【 0 0 2 8 】

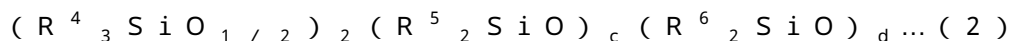
R³ のアリール基としては、それぞれ独立に、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が例示され、特に、フェニル基であることが好ましい。

【 0 0 2 9 】

(A) 成分は、一種単独で用いてもよく、分子量、ケイ素原子に結合した有機基の種類等が相違する二種以上を併用してもよい。

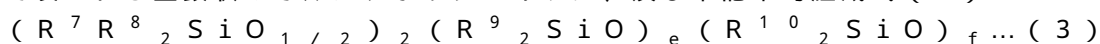
【 0 0 3 0 】

(A) 成分としては、例えば、下記平均組成式 (2)



(式中、R⁴ は 1 価炭化水素基であり、R⁵ はアルケニル基又はアルキル基であり、全 R⁵ のうち 1 モル% から 5 0 モル% はアルケニル基であり、R⁶ はアリール基であり、c 及び d は正数であり、0 . 0 0 1 < d / (c + d) < 0 . 2 0 0 を満たす数である。)

で表される直鎖状のオルガノポリシロキサン、及び下記平均組成式 (3)



(式中、R⁷ はアルケニル基であり、R⁸ は 1 価炭化水素基であり、R⁹ はアルキル基であり、R¹⁰ はアリール基であり、e 及び f は正数であり、0 . 0 0 1 < f / (e + f) < 0 . 2 0 0 を満たす数である。)

で表される直鎖状のオルガノポリシロキサンの混合物が挙げられる。

【 0 0 3 1 】

上記一般式 (2) 及び (3) 中の R⁴ 及び R⁸ で表される 1 価炭化水素基としては、上

10

20

30

40

50

記 R¹ と同様のものが挙げられ、特にビニル基またはメチル基が好ましい。R⁵ で表されるアルケニル基又はアルキル基としては、上記 R² と同様のものが挙げられ、特にビニル基またはメチル基が好ましい。R⁶ 及び R¹⁰ で表されるアリール基としては、上記 R³ と同様のものが挙げられ、特にフェニル基が好ましい。R⁷ で表されるアルケニル基としては、上記 R² 中のアルケニル基と同様のものが挙げられ、特にビニル基が好ましい。R⁹ で表されるアルキル基としては、上記 R² 中のアルキル基と同様のものが挙げられ、特にメチル基が好ましい。

【0032】

(A) 成分の分子量は特に限定されないが、THF (テトラヒドロフラン) 溶媒を用いたGPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 測定による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) が 1,000 ~ 100,000 であることが好ましく、より好ましくは 5,000 ~ 70,000、特に好ましくは、10,000 ~ 50,000 である。

10

【0033】

[(B) 成分]

本発明の付加硬化型シリコン組成物における (B) 成分は、1 分子あたり少なくとも 2 つの珪素原子に結合した水素原子 (即ち、SiH 基) を有し、かつ付加反応性炭素 炭素二重結合を有しない有機ケイ素化合物であり、上記 (A) 成分とヒドロシリル化反応し、架橋剤として作用する。

【0034】

(B) 成分としては、下記平均組成式 (4) で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

20



(式中、R¹¹ は独立して付加反応性炭素 炭素二重結合を有しない一価炭化水素基あるいは水素原子であり、全 R¹¹ のうち少なくとも 2 つ、かつ 0.1 ~ 50 モル% は水素原子であり、g は 1 ~ 500 を満たす数である。)

【0035】

上記平均組成式 (4) において、g は 1 ~ 500 の範囲内であり、好ましくは 2 ~ 200 であり、より好ましくは 3 ~ 100 である。

【0036】

組成物の硬化性及び硬化物が脆くなるのを防ぐ点から、全 R¹¹ 中の 0.1 ~ 50 モル% は水素原子であることが好ましく、より好ましくは 1 ~ 50 モル% であり、特に好ましくは 10 ~ 50 モル% である。

30

【0037】

R¹¹ 中の付加反応性炭素 炭素二重結合を有しない一価炭化水素基としては、炭素原子数 1 ~ 10 のもの、特に炭素原子数 1 ~ 8 のものが好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基等が挙げられるが、特にメチル基が好ましい。

40

【0038】

(B) 成分の分子量は特に限定されないが、THF 溶媒を用いた GPC 測定による標準ポリスチレン換算の Mw が 100 ~ 10,000 であることが好ましく、より好ましくは 200 ~ 5,000、特に好ましくは、500 ~ 3,000 である。

【0039】

(B) 成分は、一種単独で用いてもよく、分子量、ケイ素原子に結合した有機基の種類等が相違する二種以上を併用してもよい。

【0040】

(B) 成分の配合量は、下記 (C) 成分の白金族金属を含むヒドロシリル化触媒

50

の存在下において、本発明の付加硬化型シリコーン組成物を硬化させるに十分な量であることが好ましく、より好ましくは、上記(A)成分中のアルケニル基に対する(B)成分中のSiH基のモル比が0.2~5、さらに好ましくは0.5~2となる量である。

【0041】**[(C)成分]**

本発明の付加硬化型シリコーン組成物における(C)成分の白金族金属を含むヒドロシリル化触媒(白金族金属系ヒドロシリル化触媒)としては、上記(A)成分中のアルケニル基と上記(B)成分中のSiH基とのヒドロシリル化付加反応を促進するものであれば、いかなる触媒を使用してもよい。(C)成分は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。このような触媒としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の白金族金属や、塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、塩化白金酸とオレフィン類、ビニルシロキサン又はアセチレン化合物との配位化合物、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等の白金族金属化合物が挙げられるが、特に好ましくは白金化合物である。(C)成分は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

10

【0042】

(C)成分の配合量は、ヒドロシリル化触媒としての有効量でよく、好ましくは上記(A)成分及び(B)成分の合計質量に対して白金族金属の質量換算で0.1~1000ppmの範囲内であり、より好ましくは1~500ppmの範囲内である。

【0043】**[その他の成分]**

本発明の付加硬化型シリコーン組成物には、上記(A)~(C)成分以外にも、以下に例示するその他の成分を配合してもよい。

20

【0044】

その他の成分としては、例えば、結晶性シリカ等の光散乱剤あるいは補強材；蛍光体；石油系溶剤；反応性官能基を有しない非反応性シリコーンオイル等の粘度調整剤；1分子中に1個以上の(メタ)アクリル基、エポキシ基、アルコキシシリル基、アミド基及びカルボン酸無水物基からなる官能基群のうち少なくとも1個、または複数個を含む上記(A)成分及び上記(B)成分以外の化合物からなる接着性向上剤；2-エチニル2-ドデカノール、1-エチニルシクロヘキサノール等の反応抑制剤等が挙げられる。これらのその他の成分は、一種単独で用いても二種以上を併用してもよい。

30

【0045】**<シリコーン硬化物>**

本発明の付加硬化型シリコーン組成物は、公知の硬化条件下で公知の硬化方法により硬化させてシリコーン硬化物とすることができる。例えば、80~200、好ましくは100~160で加熱することにより、組成物を硬化させることができる。加熱時間は、例えば0.5分~5時間程度、好ましくは1分~3時間程度でよいが、LED封止用等、精度が要求される場合は、硬化時間を長めにすることがより好ましい。

【0046】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物を150で3時間加熱することにより得られるシリコーン硬化物の硬さが、初期においては、デュロメータータイプA硬度が10~80であることが好ましい。また、厚さ2mmのシート状にしたときの、初期の400nmにおける全光線透過率が80%以上であることが好ましい。

40

【0047】

本発明の付加硬化型シリコーン組成物を150で1時間加熱することにより得られるシリコーン硬化物に関して、250で300時間保管後の硬度変化率が30%以内であり、重量減少率が10%以内であり、全光線透過率の低下率が10%以内であることが好ましい。

【0048】

また、本発明のシリコーン硬化物は、通常の付加硬化性シリコーン組成物の硬化物と同

50

様に耐熱性、耐寒性、電気絶縁性に優れる。以上のようなシリコン硬化物であれば、光学素子の封止用として好適に用いることができる。

【0049】

[半導体装置]

また、本発明では、上記のシリコン硬化物で光学素子を封止したものである半導体装置を提供する。本発明のシリコン硬化物によって封止される光学素子としては、例えば、LED、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、太陽電池、CCD等が挙げられる。このような光学素子は、該光学素子に本発明の付加硬化型シリコン組成物から成る封止材を塗布し、塗布された封止剤を公知の硬化条件下で公知の硬化方法により、例えば上述の条件で硬化させることによって封止することができる。このようにして光学素子を封止したものである半導体装置は、高温環境下においても、封止材にクラックが発生したり、変色による光透過率の低下が少なく、信頼性に優れたものとなる。

10

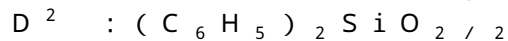
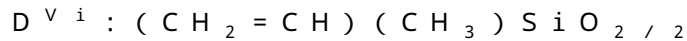
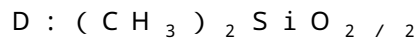
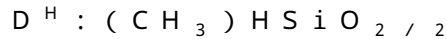
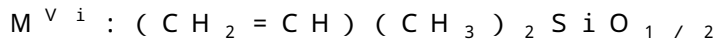
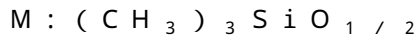
【実施例】

【0050】

以下、合成例、実施例、及び比較例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

下記の例において、シリコンオイルまたはシリコンレジン組成を示す記号を以下に示す。



20

【0052】

[合成例1]白金触媒(C-1)の調製

本実施例に使用した白金触媒は、六塩化白金酸とsym-テトラメチルジビニルジシロキサンとの反応生成物であり、この反応生成物を白金含量が0.5質量%となるようにトルエンで希釈し、白金触媒(C-1)を得た。

30

【0053】

[実施例1]

平均組成式 $M_2D_{3.8}D^{Vi}_4D^2_{1.2}$ で表される直鎖状オルガノポリシロキサン100g(ビニル基:12.8ミリモル)、触媒(C-1)0.10g、付加反応制御剤として2-エチニル2-ドデカノール0.05g、平均組成式 $M_2D^H_{3.8}$ で表される直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン1.24g(SiH基:19.3ミリモル)を混合して付加硬化型シリコン組成物を得た。このとき、 $b/(a+b)=0.03$ であった。

【0054】

[実施例2]

平均組成式 $M_2D_{3.7}D^{Vi}_4D^2_{2.0}$ で表される直鎖状オルガノポリシロキサン100g(ビニル基:12.4ミリモル)、触媒(C-1)0.10g、付加反応制御剤として2-エチニル2-ドデカノール0.05g、平均組成式 $M_2D^H_{3.8}$ で表される直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン1.20g(SiH基:18.6ミリモル)を混合して付加硬化型シリコン組成物を得た。このとき、 $b/(a+b)=0.05$ であった。

40

【0055】

[実施例3]

平均組成式 $M_2D_{3.4}D^{Vi}_4D^2_{2.0}$ で表される直鎖状オルガノポリシロキサン10g(ビニル基:12.2ミリモル)と、平均組成式 $M^{Vi}_2D_{3.8}D^2_{2.0}$ で

50

表される直鎖状オルガノポリシロキサン 90 g (ビニル基: 5.6ミリモル)、触媒 (C-1) 0.10 g、付加反応制御剤として 2-エチニル 2-ドデカノール 0.05 g、平均組成式 $M_2 D^{H}_{38}$ で表される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン 1.72 g (SiH基: 26.7ミリモル) を混合して付加硬化型シリコーン組成物を得た。このとき、 $b / (a + b) = 0.05$ であった。

【0056】

[実施例 4]

平均組成式 $M_2 D_{316} D^{Vi}_4 D^2_{80}$ で表される直鎖状オルガノポリシロキサン 100 g (ビニル基: 9.9ミリモル)、触媒 (C-1) 0.10 g、付加反応制御剤として 2-エチニル 2-ドデカノール 0.05 g、平均組成式 $M_2 D^{H}_{38}$ で表される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.95 g (SiH基: 14.9ミリモル) を混合して付加硬化型シリコーン組成物を得た。このとき、 $b / (a + b) = 0.200$ であった。

10

【0057】

[比較例 1]

平均組成式 $M^{Vi}_2 D_{380} D^2_{20}$ で表される直鎖状オルガノポリシロキサン 100 g (ビニル基: 6.2ミリモル)、触媒 (C-1) 0.10 g、付加反応制御剤として 2-エチニル 2-ドデカノール 0.05 g、平均組成式 $M_2 D^{H}_{38}$ で表される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.60 g (SiH基: 9.3ミリモル) を混合して付加硬化型シリコーン組成物を得た。このとき、 $b / (a + b) = 0.05$ であった。

20

【0058】

[比較例 2]

平均組成式 $M_2 D_{396} D^{Vi}_4$ で表される直鎖状オルガノポリシロキサン 100 g (ビニル基: 13.4ミリモル)、触媒 (C-1) 0.10 g、付加反応制御剤として 2-エチニル 2-ドデカノール 0.05 g、平均組成式 $M_2 D^{H}_{38}$ で表される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン 1.29 g (SiH基: 20.0ミリモル) を混合して付加硬化型シリコーン組成物を得た。このとき、 $b / (a + b) = 0$ であった。

【0059】

[比較例 3]

平均組成式 $M_2 D_{207} D^{Vi}_3 D^2_{90}$ で表される直鎖状オルガノポリシロキサン 100 g (ビニル基: 8.9ミリモル)、触媒 (C-1) 0.10 g、付加反応制御剤として 2-エチニル 2-ドデカノール 0.05 g、平均組成式 $M_2 D^{H}_{38}$ で表される直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン 0.86 g (SiH基: 13.4ミリモル) を混合して付加硬化型シリコーン組成物を得た。このとき、 $b / (a + b) = 0.3$ であった。

30

【0060】

上記実施例 1~4 及び比較例 1~3 で得られた付加硬化型シリコーン組成物について、下記の試験により評価を行なった結果を表 1 に示す。

【0061】

[光透過率 (初期)]

付加硬化型シリコーン組成物を、150 で 1 時間加熱することにより硬化して 2 mm の厚みの硬化物を作製した。得られた硬化物の 400 nm の波長の光透過率 (光路長 2 mm) を、分光光度計を用いて測定した。

40

【0062】

[耐熱性試験後の光透過率、及び光透過率の変化率]

上記の光透過率の測定に用いた硬化物を 250、300 時間の環境下に保管後、光透過率を測定した。光透過率の変化率は下記の式に従って求めた。

(変化率%) = ((耐熱性試験後の光透過率) ÷ (初期の光透過率) × 100) - 100

【0063】

[硬化物の硬度 (初期)]

50

付加硬化型シリコン組成物を150 で3時間加熱した。得られた硬化物の硬度を、デュロメータータイプA硬度計を用いて25 で測定した。

【0064】

[耐熱性試験後の硬度、及び硬度の変化率]

上記の硬度測定に用いた硬化物を250、300時間の環境下に保管後、硬化物の硬度をデュロメータータイプA硬度計を用いて25 で測定した。硬さの変化率は下記の式に従って求めた。

$$(\text{変化率}\%) = ((\text{耐熱性試験後の硬さ}) \div (\text{初期の硬さ}) \times 100) - 100$$

【0065】

[耐熱性試験における重量変化率(重量残存率)]

上記の光透過率の測定に用いた硬化物の初期重量、及び250、300時間の環境下に保管後の重量を測定した。初期重量を100としたときの耐熱性試験後の重量の割合を、重量残存率として求めた。

【0066】

【表1】

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|-------------|
| b / (a + b) | | 0.03 | 0.05 | 0.05 | 0.2 | 0.05 | 0 | 0.3 |
| 光透過率(%) | 初期 | 93 | 93 | 93 | 92 | 89 | 93 | 91 |
| | 250℃×300時間後 (変化率、%) | 85 (-9%) | 85 (-9%) | 85 (-9%) | 83 (-10%) | 72 (-19%) | 87 (-6%) | 5 (-95%) |
| 硬さ (硬度TypeA) | 初期 | 27 | 29 | 30 | 30 | 20 | 23 | 30 |
| | 250℃×300時間後 (変化率、%) | 31 (+15%) | 32 (+10%) | 34 (+13%) | 33 (+9%) | 19 (-5%) | 88 (+283%) | 32 (+7%) |
| 重量残存率 (%) | 250℃×300時間後 | 93 | 94 | 94 | 94 | 93 | 80 | 95 |

【0067】

表1に示される様に、本発明の付加硬化型シリコン組成物から得られる硬化物は、耐熱性試験後においても光透過率の低下が小さく、即ち、透明性に優れるとともに、硬度変化や重量減少等の物性変化も小さかった。

【0068】

これに対し、前記平均組成式(1)においてR²がアルケニル基を含まないオルガノポリシロキサンを用いた比較例1では、耐熱性試験後の光透過率が大きく低下した。また、前記平均組成式(1)におけるb / (a + b) = 0 (< 0.001)となる比較例2では、耐熱性試験後の硬さ上昇と重量減少が大きく、b / (a + b) = 0.300 (> 0.200)となる比較例3では、耐熱性試験後の光透過率がさらに著しく低下した。

【0069】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H 0 1 L 23/31 (2006.01)

(56)参考文献 特開2014-047310(JP,A)
特開2016-023288(JP,A)
国際公開第2013/137079(WO,A1)
特開2012-129315(JP,A)
特開2014-162798(JP,A)
特開2002-265789(JP,A)
特開2015-172177(JP,A)
特表2010-529645(JP,A)
米国特許第06433057(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

| | | | | |
|-----|---------|-----------|---|-------------|
| IPC | C 0 8 K | 3 / 0 0 | - | 1 3 / 0 8 |
| | C 0 8 L | 1 / 0 0 | - | 1 0 1 / 1 4 |
| | H 0 1 L | 2 3 / 2 8 | - | 2 3 / 3 1 |
| | H 0 1 L | 2 7 / 3 2 | | |
| | H 0 1 L | 3 3 / 0 0 | - | 3 3 / 2 8 |

DB名 CAplus/REGISTRY(STN)