

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5824577号
(P5824577)

(45) 発行日 平成27年11月25日(2015.11.25)

(24) 登録日 平成27年10月16日(2015.10.16)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 83/04 (2006.01) CO8L 83/04
CO8K 5/057 (2006.01) CO8K 5/057

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2014-515768 (P2014-515768)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成24年6月18日 (2012.6.18)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128
(65) 公表番号	特表2014-517122 (P2014-517122A)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43) 公表日	平成26年7月17日 (2014.7.17)		
(86) 国際出願番号	PCT/KR2012/004819	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(87) 国際公開番号	W02012/173459	(72) 発明者	ミン・ジン・コ 大韓民国・テジョン・305-707・ユ ソング・シンスン・(番地なし) ・サムスン・ハヌルアパート・103-1 102
(87) 国際公開日	平成24年12月20日 (2012.12.20)		
審査請求日	平成26年2月12日 (2014.2.12)		
(31) 優先権主張番号	10-2011-0059097		
(32) 優先日	平成23年6月17日 (2011.6.17)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

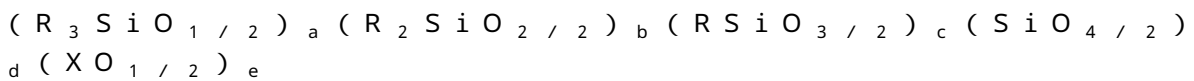
(54) 【発明の名称】 高屈折組成物

(57) 【特許請求の範囲】

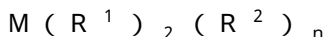
【請求項1】

下記化学式1の平均組成式を有するシリコン樹脂またはその前駆体；及び下記化学式9の化合物または下記化学式12で表示される化合物を含み、硬化前または硬化後に屈折率が1.50以上である高屈折組成物：

[化学式1]



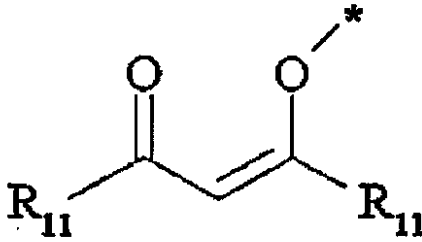
[化学式9]



上記化学式1及び9で、Rは、ケイ素原子に結合している置換基であり、それぞれ独立して、水素、アルキル基またはアリール基であり、Xは、水素原子またはアルキル基であり、 $a + b + c + d + e$ は、1であり、 a は、0~0.6であり、 b は、0~0.97であり、 c は、0~0.8であり、 d は、0~0.4であり、 e は、0または正の数であり、Mは、周期律表3族~5族及び12族~15族の金属元素のうちいずれか1つの金属元素であり、 R^1 は、Mに結合されている有機官能基であり、下記化学式10または11で表示される有機官能基であり、 R^2 は、縮合反応性官能基であり、 n は、0~2の数である：

【化 1】

【化学式10】

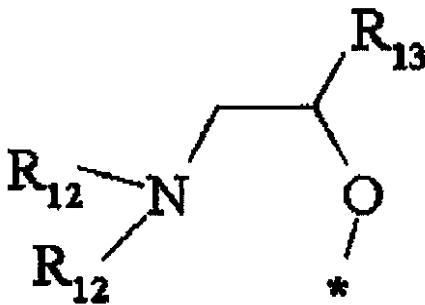


10

上記化学式 10 で、* は、O が化学式 9 の M と結合していることを示し、 R_{11} は、水素、アルキル基または $-OR^3$ であり、上記 R^3 は、水素または 1 価炭化水素基である；

【化 2】

【化学式11】



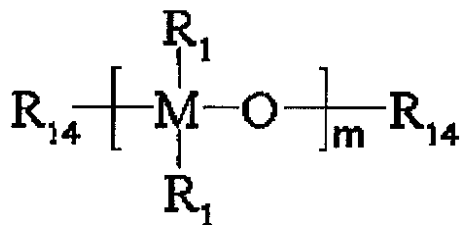
20

上記化学式 11 で、* は、O が化学式 9 の M と結合していることを示し、 R_{12} は、水素、アルキル基またはアリール基を示し、 R_{12} のうち少なくとも 1 つは、水素またはアルキル基であり、 R_{13} は水素またはアルキル基を示す；

30

【化 3】

【化学式12】



40

上記化学式 12 で、M は、周期律表 3 族 ~ 5 族及び 12 族 ~ 15 族の金属元素のうちいずれか 1 つの金属元素であり、

R_1 は、M に結合されている有機官能基であり、アルコキシ、アルキルオキシアルコキシ、 β -ジケトン、 β -ジケトネートまたはアルカノールアミンであり、m は、3 ~ 10 であり、 R_{14} は、水素、アルコキシ基または 1 価炭化水素基である。

【請求項 2】

硬化前または硬化後に屈折率が 1.65 以上である、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

【請求項 3】

50

シリコーン樹脂は、架橋型シリコーン樹脂である、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

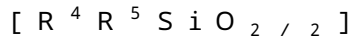
【請求項 4】

シリコーン樹脂は、アリアル基を含む、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

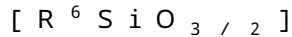
【請求項 5】

シリコーン樹脂は、下記化学式 3 または 4 で表示される、請求項 1 に記載のシロキサン単位を含む高屈折組成物：

[化学式 3]



[化学式 4]



上記化学式 3 及び 4 で、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリアル基であり、且つ R^4 及び R^5 のうち少なくとも 1 つは、アリアル基であり、 R^6 は、アリアル基である。

【請求項 6】

シリコーン樹脂は、重量平均分子量が 500 ~ 100,000 である、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

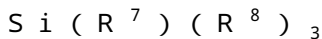
【請求項 7】

前記シリコーン樹脂の前駆体は、付加硬化型組成物、縮合または重縮合硬化型組成物、紫外線硬化型組成物またはペルオキシド加硫型組成物である、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

【請求項 8】

前記シリコーン樹脂の前駆体は、下記化学式 8 の化合物または下記化学式 9 の化合物を含む、請求項 1 に記載の高屈折組成物：

[化学式 8]



[化学式 9]



上記化学式 8 または 9 で、 R^7 は、ケイ素原子に結合している置換基であり、水素、アルキル基またはアリアル基であり、 R^8 は、縮合硬化性官能基である。

【請求項 9】

前記 M は、周期律表 4 族または 12 族に属する金属である、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

【請求項 10】

前記化学式 12 の化合物は、分子量または重量平均分子量が 1,000 以下である、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

【請求項 11】

前記化学式 9 の化合物または化学式 12 で表示されるその縮合反応物をシリコーン樹脂または前駆体 100 重量部に対して 10 重量部 ~ 800 重量部で含む、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

【請求項 12】

溶剤をさらに含む、請求項 1 に記載の高屈折組成物。

【請求項 13】

基板と；上記基板上に形成されており、硬化された請求項 1 に記載の組成物と；を含む電子光学装置。

【請求項 14】

基板は、平板型ディスプレイ、光学センサー、光回路、光子回路、発光ダイオード、有機発光ダイオードまたは光電池の光放出または光感知部位である、請求項 13 に記載の電子光学装置。

【請求項 15】

溶液塗布法を使用して請求項 1 に記載の組成物を基板に塗布し、上記組成物を硬化させ

10

20

30

40

50

ることを含む電子光学装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、高屈折組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

高屈折樹脂は、反射防止効果、光散乱効果または光抽出効果が要求される光学部材に使用されることができ、例えば、光学用プラスチックレンズ；CDまたはDVDなどの光ディスク記録用高精度レンズ；プリズム；光ファイバ(optical fiber)；光導波路；光学用接着剤または粘着剤；光半導体用封止材；または反射防止膜、光散乱フィルム、視野角向上フィルム、輝度向上フィルムまたは光学フィルタなどのようなPDP(Plasma Display Panel)またはLCD(Liquid Crystal Display)に適用される機能性素材に使用されることができる。また、高屈折樹脂は、プラスチックの劣化防止用添加剤、化粧品添加剤または車両用窓ガラスなどにも使用されることができる。

10

【0003】

高屈折樹脂を製造する方法としては、硫黄系樹脂を導入する方法(特許文献1)；ハロゲンを導入した樹脂を使用する方法(特許文献2)または金属酸化物を使用する方法(特許文献3ないし5)などが知られている。

20

【0004】

しかし、従来の方法では、具現することができる屈折率に限界があり、耐熱性や耐候性などが劣化する。また、硬化した後にも、高温条件などで気体放出現象(outgassing)などが続いて発生し、素子の製造に問題がある。高屈折を付与することができる素材として金属酸化物を使用する方法も知られているが、金属酸化物の含量が一定水準を超える場合、硬化物内で凝集するようになり、光散乱を誘発し、透明性を深刻に悪化させる問題があり、金属酸化物粒子が安定的に分散状態を維持せずに、沈降する問題点などがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0005】

【特許文献1】日本国特許公開第2006-307200号公報

【特許文献1】日本国特許公開第2001-011109号公報

【特許文献1】日本国特許公開第2008-280202号公報

【特許文献1】日本国特許公開第2007-084374号公報

【特許文献1】日本国特許公開第2009-137774号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本出願は、高屈折率組成物を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本出願の例示的な高屈折組成物は、シリコーン樹脂またはその前駆体；及び有機金属化合物またはその縮合反応物を含むことができる。本明細書において用語「シリコーン樹脂」は、M、D、T及びQよりなるシロキサン単位のうち選択された少なくとも2個のシロキサン単位を骨格内に含む化合物を意味することができる。

【0008】

本明細書において用語「M単位」は、通常、式 $[R_3SiO_{1/2}]$ で表示される場合があるいわゆる1官能性シロキサン単位を意味し、用語「D単位」は、通常、式 $[R_2SiO_{2/2}]$ で表示される場合があるいわゆる2官能性シロキサン単位を意味し、用語「

50

「T単位」は、通常、式 $[RSiO_{3/2}]$ で表示される場合があるいわゆる3官能性シロキサン単位を意味し、用語「Q単位」は、通常、式 $[SiO_{4/2}]$ で表示される場合があるいわゆる4官能性シロキサン単位を意味することができる。上記でRは、ケイ素原子に直接結合している置換基であって、例えば、それぞれ独立して、水素、ヒドロキシ基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、アルコキシ基または1価炭化水素基などである。

【0009】

用語「高屈折組成物」は、例えば、1.50以上、1.55以上、1.60以上、1.65以上、1.7以上または1.8以上の屈折率を示すか、または、硬化し、上記範囲の屈折率を示すことができる組成物を意味することができる。上記屈折率は、UV-VISスペクトロメータ(spectrometer)で、450nmの波長の光に対して測定した数値であり、下記実施例に記載した方式に従って測定する。

10

【0010】

上記組成物は、シリコーン樹脂またはシリコーン樹脂を形成することができる前駆体を有機金属化合物またはその化合物の縮合物とともに含む。1つの例示で、上記組成物は、硬化し、シリコーンハイブリッド(hybrid)高屈折膜を具現することができる。上記組成物は、工程過程で相分離などが誘発されず、透明性に優れた高屈折膜を形成することができる。また、上記組成物または高屈折膜は、耐熱性、耐候性及び機械的強度などを含んだ諸物性に優れていて、工程過程や工程後に気体放出現象(outgassing)を誘発しない。また、上記高屈折膜に必要な応じて他の物質を蒸着するか、または積層する場合にも、膜自体の変性が発生せず、素子製作に有利である。

20

【0011】

上記組成物は、シリコーン樹脂または該シリコーン樹脂を形成することができる前駆体を含む。例えば、上記シリコーン樹脂は、下記化学式1の平均組成式を有することができる。

【0012】

【化1】

[化学式1]



30

【0013】

化学式1で、Rは、ケイ素原子に結合している置換基であり、それぞれ独立して、水素、アルキル基またはアリアル基であり、Xは、水素原子またはアルキル基であり、 $a + b + c + d + e$ は、1であり、aは、0~0.6であり、bは、0~0.97であり、cは、0~0.8であり、dは、0~0.4であり、eは、0または正の数である。シリコーン樹脂が後述する架橋型樹脂の場合に、上記化学式1で、c及びdは同時に0ではないことがある。

【0014】

本明細書でシリコーン樹脂が所定の平均組成式を有するという事は、組成物が1つのシリコーン樹脂が含まれ、該樹脂がその平均組成式で表示される場合はもちろん、組成物に多数のシリコーン樹脂成分が存在し、この多数の樹脂成分の組成の平均を取れば、その平均組成式で表示される場合をも含む。

40

【0015】

化学式1で、Rは、ケイ素原子に結合されている置換基であり、それぞれのRは、互いに同一であるか、異なることができ、独立的に水素、アルキル基またはアリアル基である。上記アルキル基またはアリアル基は、場合によって1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。上記アルキル基またはアリアル基に置換されていてもよい置換基としては、ハロゲン、ヒドロキシ基、エポキシ基、アクリル基、メタクリル基、アクリロイル基、

50

メタクリロイル基、イソシアネート基、チオール基、アルコキシ基または1価炭化水素基であることができる。1つの例示で、上記アルキル基またはアリール基が1つ以上の置換基を含む場合に、上記置換基として、熱硬化または光硬化可能な置換基、例えば、エポキシ基、ヒドロキシ基、アクリル基、メタクリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、イソシアネート基またはアルキル基などは含まれなくてもよい。

【0016】

用語「アルコキシ基」は、特に別途規定しない限り、炭素数1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8または炭素数1~4のアルコキシ基を意味することができる。上記アルコキシ基は、直鎖状、分岐状または環状であることができ、任意に1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

10

【0017】

用語「1価炭化水素基」は、炭素及び水素よりなる化合物または炭素及び水素よりなる化合物の水素のうち少なくとも1つが任意の置換基によって置換されている化合物から誘導される1価残基を意味することができる。上記1価炭化水素基は、例えば、1個~20個、1個~16個、1個~12個、1個~8個または1個~4個の炭素原子を含むことができる。1価炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基またはアリール基などが例示されることができる。

【0018】

用語「アルキル基」は、特に別途規定しない限り、炭素数1~20、炭素数1~16、炭素数1~12、炭素数1~8、または炭素数1~4のアルキル基を意味することができる。アルキル基は、直鎖状、分岐状または環状であることができ、任意に1つ以上の置換基によって置換されていてもよい。

20

【0019】

また、用語「アルケニル基」は、特に別途規定しない限り、炭素数2~20、炭素数2~16、炭素数2~12、炭素数2~8、または炭素数2~4のアルケニル基を意味することができる。アルケニル基は、直鎖状、分岐状または環状のアルケニル基であることができ、任意に1つ以上の置換基で置換されていてもよい。

【0020】

用語「アリール基」は、特に別途規定しない限り、ベンゼン環を有するか、2個以上のベンゼン環が連結または縮合された構造を含む化合物またはその誘導体から由来する1価残基を意味することができる。用語「アリール基」の範囲には、通常、アリール基と呼称されている官能基はもちろん、いわゆるアルアルキル基(alkyl group)またはアリールアルキル基などを含まれることができる。アリール基は、例えば、炭素数6~25または炭素数6~21のアリール基であることができ、フェニル基、ジクロロフェニル、クロロフェニル、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基(xyllyl group)またはナフチル基などが含まれることができる。1つの例示で、上記アリール基は、フェニル基であることができる。

30

【0021】

化学式1で、Rのうち少なくとも1つは、アリール基、例えば、フェニル基であることができる。シリコーン樹脂は、例えば、上記樹脂に含まれる全体ケイ素原子(Si)に対する上記アリール基(Ar)のモル比率(Ar/Si)が0.3超過、0.5以上または0.7以上になるように上記アリール基を含むことができる。上記モル比率(Ar/Si)が0.3を超過すれば、屈折率、光特性、耐湿性、耐候性及び硬度特性などを優秀に維持することができる。モル比率(Ar/Si)の上限は、特に制限されず、例えば、2.0以下、1.5以下または1.2以下である。

40

【0022】

化学式1で、a、b、c、d及びeは、各単位のモル分率を示し、その総計(a+b+c+d+e)を1に換算する場合、aは、0~0.6または0~0.5であることができ、bは、0~0.97または0~0.8であることができ、cは、0~0.8または0~0.7であることができ、dは、0~0.4または0~0.2であることができ、eは、

50

0 または正の数であることができる。上記で、e が正の数である場合、上記シリコン樹脂は、膜内で金属粒子を安定化させる作用が改善することができる。

【0023】

シリコン樹脂は、例えば、架橋型シリコン樹脂であることができる。用語「架橋型シリコン樹脂」は、シロキサン単位としてT単位またはQ単位を必ず含む樹脂を意味することができる。例えば、架橋型シリコン樹脂は、T単位及びQ単位を含むことができる。したがって、このような場合、上記c及びdは、同時に0ではない。

【0024】

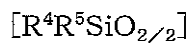
シリコン樹脂は、下記化学式2及び3で表示されるシロキサン単位よりなる群から選択された1つ以上を含むことができる。

10

【0025】

【化2】

[化学式2]

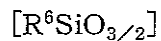


【0026】

【化3】

[化学式3]

20



【0027】

上記化学式2及び3で、 R^4 及び R^5 は、それぞれ独立して、アルキル基またはアリール基であり、且つ R^4 及び R^5 のうち少なくとも1つは、アリール基であり、 R^6 は、アリール基である。

【0028】

化学式2のシロキサン単位は、少なくとも1つのケイ素原子に結合されたアリール基を含むD単位である。化学式2のシロキサン単位は、例えば、下記化学式4または5のシロキサン単位であることができる。

30

【0029】

【化4】

[化学式4]

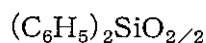


【0030】

【化5】

[化学式5]

40



【0031】

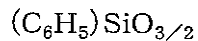
また、上記化学式3は、ケイ素原子に結合されているアリール基を含むT単位であり、例えば、下記化学式6で表示されるシロキサン単位であることができる。

【0032】

50

【化6】

[化学式6]



【0033】

シリコーン樹脂では、例えば、上記樹脂に含まれるすべてのケイ素原子に結合されたア
 リール基が上記化学式2または3のシロキサン単位に含まれていてもよい。また、上記の
 場合に、化学式2の単位は、化学式4または5の単位であり、化学式3の単位は、化学式
 6の単位であることができる。

10

【0034】

シリコーン樹脂は、重量平均分子量 (M_w : Weight Average Molecular Weight) が500~100,000または1,000~50,000
 であることができる。樹脂の分子量を上記のように調節し、組成物を使用する各工程での
 作業性及び加工性を優秀に維持し、硬化後に硬度、耐候性及び耐久性などを優秀に維持す
 ることができる。上記重量平均分子量は、GPC (Gel Permeation Chromatography) で測定された標準ポリスチレンに対する換算数値である。

【0035】

上記組成物は、シリコーン樹脂を含むか、または上記のようなシリコーン樹脂を形成す
 ることができる前駆体であるケイ素系材料を含むことができる。用語「前駆体またはケイ
 素系材料」は、上記シリコーン樹脂を形成することができるすべての種類の材料を総称す
 る表現であり、例えば、付加硬化型組成物；縮合または重縮合硬化型組成物；紫外線硬化
 型組成物またはペルオキシド加硫型組成物などであることができる。1つの例示で、上記
 前駆体は、付加硬化型組成物；縮合または重縮合硬化型組成物；または紫外線硬化型組成
 物であることができるが、これに制限されるものではない。

20

【0036】

付加硬化型組成物は、水素ケイ素化反応 (hydrosilylation) を通じて
 シリコーン樹脂を形成することができる組成物であって、上記組成物を使用する場合、ケ
 イ素原子に結合されている水素原子を有する有機ケイ素化合物及びケイ素原子に結合され
 ているアルケニルを有する有機ケイ素化合物が白金系触媒のような触媒の存在下で硬化し
 、シリコーン樹脂を形成することができる。

30

【0037】

また、縮合または重縮合硬化型組成物は、-Cl、-OCH₃、-OH、-OC(O)
 CH₃、-O(CH₃)₂、-OHC(O)CH₃または-OCH₃などのような加水分解及
 び/または縮合性官能基を有する有機シランまたはシロキサンを含む組成物であって、上
 記有機シランまたはシロキサンは、加水分解及び/または縮合反応を通じて硬化し、シリ
 コーン樹脂を形成することができる。

【0038】

また、紫外線硬化型組成物は、紫外線によって重合反応を開始することができる官能基
 、例えば、(メタ)アクリルまたはビニルを含むシランまたはシロキサンのようなケイ素
 化合物またはその加水分解物を含むことができ、上記を加水分解及び/または縮合反応に
 適用してシリコーン樹脂を製造し、さらに紫外線を照射し、シリコーン樹脂を形成す
 ることができる。

40

【0039】

この分野では、目的するシリコーン樹脂の構造乃至平均組成式によって選択することが
 できる多様な付加硬化型；縮合または重縮合硬化型；または紫外線硬化型シリコーン材料
 ；及びそのような材料を使用してシリコーン樹脂を製造する条件や反応添加剤が公知され
 ており、平均的技術者は、上記を適切に採用して上記ケイ素系材料を形成することができ
 る。

50

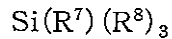
【 0 0 4 0 】

1つの例示で、上記前駆体は、下記化学式7の化合物または下記化学式8の化合物を含むか、下記化学式7の化合物及び下記化学式8の化合物を含む縮合硬化性組成物であることができる。

【 0 0 4 1 】

【化7】

[化学式7]

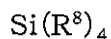


10

【 0 0 4 2 】

【化8】

[化学式8]



【 0 0 4 3 】

上記化学式7または8で、 R^7 は、ケイ素原子に結合している置換基であり、水素、アルキル基またはアール基であり、 R^8 は、縮合硬化性官能基である。

20

【 0 0 4 4 】

化学式7または8で、 R^8 は、縮合反応、例えば、ソルゲル(sol-gel)縮合反応を通じてシロキサン骨格(-Si-O-Si-)を形成することができるものなら特に制限されない。1つの例示で、 R^8 は、Clなどのようなハロゲン、 $-\text{OR}^9$ 、 $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^9$ 、 $-\text{N}(\text{R}^9)_2$ 、 $-\text{N}(-\text{C}(=\text{O})\text{R}^9)_2$ または $-\text{SR}^9$ であることができ、上記 R^9 は、それぞれ独立して、水素またはアルキル基であることができるが、これに制限されるものではない。

【 0 0 4 5 】

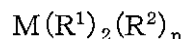
組成物に含まれる有機金属化合物またはその縮合反応物は、例えば、下記化学式9の化合物またはその縮合反応物であることができる。

30

【 0 0 4 6 】

【化9】

[化学式9]



【 0 0 4 7 】

上記化学式9で、Mは、周期律表3族～5族及び12族～15族の金属元素のうちいずれか1つの金属元素であり、 R^1 は、Mに結合されている有機官能基であり、 R^2 は、縮合反応性官能基であり、nは、0、1または2である。

40

【 0 0 4 8 】

化学式9の化合物で、Mは、その酸化物が1.6以上の屈折率を示すことができる金属であって、周期律表3族～5族及び12族～15族の金属元素のうちいずれか1つの金属元素であることができる。上記金属は、例えば、周期律表4族または12族に属する金属またはチタン、ジルコニウムまたは亜鉛であることができる。

【 0 0 4 9 】

また、化学式9で、 R^1 は、Mに結合されている有機残基を示すことができる。上記有機残基と金属の結合には、水素結合、イオン結合、共有結合または配位結合が含まれるこ

50

とができ、例えば、共有結合または配位結合である。上記有機残基は、例えば、アルコキシ、アルキルオキシアルコキシ、ベータ - ジケトン (d i k e t o n e)、ベータ - ジケトネート (d i k e t o n a t e) またはアルカノールアミン (a l k a n o l a m i n e) である。

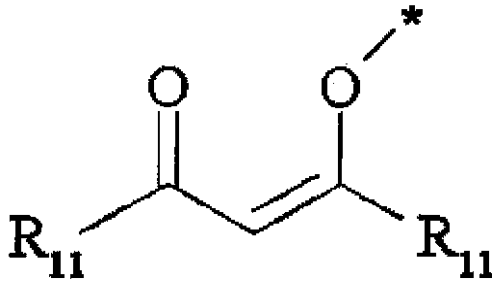
【 0 0 5 0 】

R¹ としては、例えば、下記化学式 10 の有機残基が使用されることができる。

【 0 0 5 1 】

【 化 1 0 】

[化学式10]



10

【 0 0 5 2 】

上記化学式 10 で、* は、O が M と結合していることを示し、R₁₁ は、水素、アルキル基または -OR³ であり、上記 R³ は、水素または 1 価炭化水素基である。

【 0 0 5 3 】

化学式 10 で、カルボニル基に属する酸素原子の非共有電子対は、上記化学式 9 の M と配位結合を形成していてもよい。

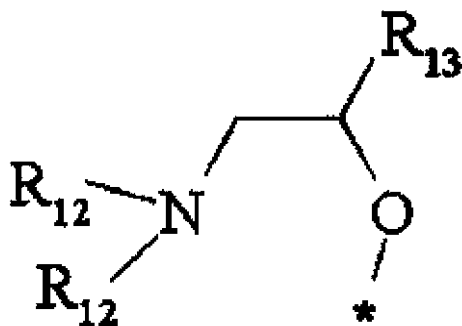
【 0 0 5 4 】

R² は、また、下記化学式 11 で表示される残基であることができる。

【 0 0 5 5 】

【 化 1 1 】

[化学式11]



20

30

40

【 0 0 5 6 】

上記化学式 11 で、* は、O が M と結合していることを示し、R₁₂ は、水素、アルキル基またはアリール基を示し、R₁₂ のうち少なくとも 1 つは水素またはアルキル基であり、R₁₃ は、水素またはアルキル基を示す。

【 0 0 5 7 】

化学式 11 の残基で、R₁₂ のうち少なくとも 1 つは、例えば 2 - ヒドロキシエチル基または 2 - ヒドロキシプロピル基であることができ、R¹² は、それぞれ同一の原子と共有または配位結合を形成するか、またはそれぞれ異なる原子と共有または配位結合を形成

50

することができる。

【0058】

化学式9の有機金属化合物で、 R^2 は、縮合反応性官能基を示し、 n は、0、1または2を示すことができる。上記縮合反応性官能基の範囲には、その自体が縮合反応を誘導することができる官能基及び加水分解反応などを経て縮合反応性官能基に転換されることができる前駆体をも含まれる。上記有機金属化合物で、 R^2 は、加水分解及び/または縮合反応を通じて上記化合物の縮合物を形成する役目をするすることができる。

【0059】

R^2 の種類は、特に制限されず、例えば、ヒドロキシまたはアルコキシであることができる。化学式9の化合物で、 R^1 は、例えば、アルコキシ基、上記化学式10の残基または11の残基であることができ、他の例示では、アルコキシ基または上記化学式10の残基であることができる。

10

【0060】

化学式9の有機金属化合物は、この分野で公知されている多様な合成技法で合成することができる。

【0061】

化学式9の有機金属化合物は、その自体として組成物に含まれることができ、場合によってはその縮合物の形態で組成物に含まれることができる。

【0062】

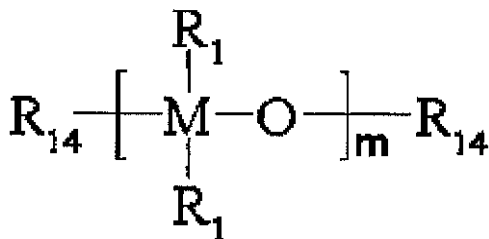
有機金属化合物の縮合物は、例えば、下記化学式12で表示されることができる。

20

【0063】

【化12】

[化学式12]



30

【0064】

上記化学式12で、 M は、上記記述した周期律表3族～5族及び12族～15族の金属元素のうちいずれか1つの金属元素であり、 R_1 は、化学式9で定義した M に結合されている有機官能基であり、 m は、2以上の数または3～10の数を示し、 R_{14} は、水素、アルコキシ基または1価炭化水素基を示す。

【0065】

R_{14} は、例えば、アルコキシ基またはアルキル基、例えば、炭素数1～8のアルコキシ基または炭素数1～8のアルキル基である。

40

【0066】

化学式12の化合物は、例えば、化学式9の化合物の R^1 または R^2 を媒介にして、この分野で公知されている多様な加水分解及び/または縮合反応を通じて製造することができる。

【0067】

化学式9の化合物の縮合物、例えば、上記化学式12の化合物は、分子量または重量平均分子量が1,000以下であることができる。このような範囲で、上記縮合物は、組成物内で高濃度で分散することができ、優れた透明性及び高い屈折率の組成物またはその硬化物を形成することができる。

【0068】

50

上記組成物は、化学式 9 の有機金属化合物またはその縮合物を上記シリコン樹脂またはその前駆体 100 重量部に対して 10 重量部～800 重量部で含むことができ、上記範囲内で優れた透明性及び高い屈折率を有する組成物またはその硬化物を提供することができる。

【0069】

本明細書で、単位重量部は、各成分間の重量の比率を示す。

【0070】

上記組成物は、また、溶剤をさらに含むことができ、これにより、組成物の工程性乃至作業性を改善することができる。溶剤の種類は、特に制限されず、例えば、アルコール系、グリコールエーテル系、エステル系、芳香族系、ケトン系、エーテル系または上記のうち2種以上の混合溶剤を挙げることができる。また、上記溶剤の含量は、特に制限されず、工程性を考慮して適切に選択されることができる。

10

【0071】

また、上記組成物は、適用される用途によって、染料、界面活性剤またはキレート剤のような任意の添加剤をさらに含むことができる。

【0072】

本出願は、また、基板と；上記基板上に形成されており、上記組成物の硬化物と；を含む電子光学装置に関する。

【0073】

上記組成物は、優れた透明性及び高い屈折率を有する硬化物を形成することができ、耐熱性、耐候性、耐湿性及び耐候性に優れていて、硬化工程中にまたは硬化後に気体発生現象 (outgassing) が起きない。また、蒸着工程中に膜の安定性に優れていて、気体発生 (outgassing) が少なく、各種電子光学装置の光放出または光感知 (photo-sensing) 部位に適用され、その性能を向上させることができる。

20

【0074】

基板は、平板型ディスプレイ、光学センサー、光回路または光子回路、発光ダイオード (LED)、有機発光ダイオード (OLED) または光電池の光放出または光感知部位であることができ、その他、高い屈折率及び優れた透明性を有する膜が要求される多様な電子光学装置の光放出または光感知部位であることができる。

【0075】

本出願は、また、溶液塗布法を使用して上記組成物を基板上に塗布する段階と；塗布された組成物を硬化させる段階と；を含む電子光学装置の製造方法に関する。

30

【0076】

上記組成物内には、有機金属化合物またはその縮合物を高濃度で分散することができ、また、その凝集などによる透明性低下の問題も誘発しない。これにより、上記組成物は、溶液塗布法を用いて電子光学装置の製造に適用されることができる。したがって、上記組成物は、大面積の電子光学装置の製造時に効果的に使用されることができる。

【0077】

上記製造方法は、組成物を溶液塗布法で基板に塗布する段階を含み、上記段階は、公知の方式、例えば、浸漬コーティング (dip coating)、ドロダウンコーティング (draw-down coating)、スピンコーティング (spin coating)、スプレーコーティング (spray coating) またはバーコーティング (bar coating) などの方式で進行されることができる。この場合、組成物が塗布される基板の具体的な種類は、前述した通りである。

40

【0078】

上記製造方法では、上記塗布段階後に塗布された組成物を適切な条件で硬化させる段階を含む。この場合、組成物を硬化させる方法は、特に制限されず、例えば、材料の種類によって、加熱、紫外線の照射または加硫工程が使用されることができる。

【0079】

上記製造方法で上記硬化段階は、必要に応じて、上記組成物を適切な温度で処理し、組

50

成物に含まれている溶剤を除去した後に行われることができる。

【発明の効果】

【0080】

本出願の組成物は、透明性、耐湿性、耐熱性、耐水性、耐候性、耐候性及び耐久性に優れていて、高い屈折率が発現される高屈折膜を形成することができる。上記組成物は、工程過程や工程後に気体発生 (outgassing) が少なく、溶液塗布法に適用されることができ、多様な電子光学装置に効果的に適用されることができ。

【発明を実施するための形態】

【0081】

以下、実施例及び比較例により上記組成物をさらに詳しく説明するが、上記組成物などの範囲が下記実施例に制限されるものではない。

10

【0082】

本実施例において光透過度、屈折率及び気体放出 (outgassing) の程度は、下記の方法を評価した。

【0083】

1. 光透過度の測定

実施例及び比較例で製造された硬化性組成物をガラス基板の上にコーティングし、硬化させて、厚さが $1\ \mu\text{m}$ の膜を形成し、目視で観察し、下記基準によって光透過度を測定した。

光透過度評価基準

: 目視でヘイズ (haze) が観察されない場合

x: 目視でヘイズ (haze) が観察される場合

20

【0084】

2. 屈折率の測定

実施例及び比較例で製造された硬化性組成物を基板の上にコーティングし、硬化させて、厚さが $1\ \mu\text{m}$ の膜を形成し、常温で UV-VIS スペクトロメータ (spectrometer) を使用して、 $450\ \text{nm}$ の波長に対する上記膜の屈折率を測定した。

【0085】

3. 気体放出の程度の測定

実施例及び比較例で製造された硬化性組成物を基板の上にコーティングし、硬化させて、厚さが $1\ \mu\text{m}$ の膜を形成した。次いで、上記硬化された層のみを採取し、熱分析器を使用して、 200°C で6時間放置する前後の上記硬化された層の質量の変化を測定し、これにより、気体放出特性を評価した。

30

【0086】

実施例 1

メチルトリメトキシシラン $300\ \text{mmol}$ とテトラメトキシシラン $300\ \text{mmol}$ を酸触媒の存在下でソルゲル (sol-gel) 重合し、シリコーン樹脂を製造した。次いで、上記製造された樹脂 $2\ \text{g}$ 及びポリ (ジブチルチタネート) (poly (dibutyl titanate)) (重合度: $n = 4$) $8\ \text{g}$ をエチレングリコールジエチルエーテル $10\ \text{g}$ に溶解させて硬化性組成物を製造した。次いで、上記組成物をスピニングし、 200°C で30分間硬化させて、高屈折膜を形成した。

40

【0087】

実施例 2

ポリ (ジブチルチタネート) の代わりに、チタンジ - n - ブトキシド (ビス - 2, 4 - ペンタンジオネート (titanium di - n - butoxide (bis - 2, 4 - pentanedionate))) $8\ \text{g}$ を使用したことを除いて、実施例 1 と同一の方式で高屈折膜を形成した。

【0088】

実施例 3

ポリ (ジブチルチタネート) の代わりに、ジルコニウム - t - ブトキシド (zirc

50

onium t-butoxide) 8 g を使用したことを除いて、実施例 1 と同一の方式で高屈折膜を形成した。

【0089】

実施例 4

フェニルトリメトキシシラン 300 mmol とテトラメトキシシラン 300 mmol を酸触媒の存在下でソルゲル (sol-gel) 重合し、シリコーン樹脂を製造した。次いで、上記製造された樹脂 2 g 及び実施例 1 で使用したものと同一のポリ (ジブテチルチタネート) 8 g をエチレングリコールジエチルエーテル 10 g に溶解させて、硬化性組成物を製造した。次いで、上記組成物をスピンコーティングし、200 で 30 分間硬化させて、高屈折膜を形成した。

10

【0090】

比較例 1

メチルトリメトキシシラン 300 mmol とテトラメトキシシラン 300 mmol を酸触媒の存在下でソルゲル (sol-gel) 重合し、シリコーン樹脂を製造した。次いで、上記製造された樹脂 2 g をエチレングリコールジエチルエーテル 10 g に溶解させて硬化性組成物を製造した。次いで、上記組成物をコーティングし、200 で 30 分間硬化させて膜を形成した。

【0091】

比較例 2

ポリ (ジブテチルチタネート) の代わりに、二酸化チタン分散液 (固形分の濃度 35 重量%、平均粒径: 10 nm) 5 g を使用したことを除いて、実施例 1 と同一の方式で硬化膜を形成した。

20

【0092】

比較例 3

ポリ (ジブテチルチタネート) の代わりに、ジルコニア (Zirconium oxide) 分散液 (固形分濃度: 25 重量%、平均粒径: 20 nm) 8 g を使用したことを除いて、実施例 1 と同一の方式で硬化膜を形成した。

【0093】

上記実施例及び比較例に対して物性を測定した結果を下記表 1 に整理して記載した。

【0094】

【表 1】

30

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
光透過度	○	○	○	○	○	×	×
屈折率	1.96	1.91	1.82	2.05	1.43	-	-
質量減少率 (気体放出程度)	0.18	0.19	0.21	0.20	0.15	0.13	0.13

40

【0095】

上記表 1 の結果から分かるように、本出願による組成物の場合、優れた透明性を有しながらも、高屈折率が具現される硬化膜を形成することができる。これに対して、金属酸化物粒子を使用する場合、透明性と高屈折率を同時に満足する硬化膜の形成が不可能であり

50

、比較例 2 と 3 の場合、膜にヘイズが非常にひどく発生し、また、散乱がひどいため、屈折率の測定が不可能である。また、本出願の組成物の場合、気体放出程度を評価する質量減少率がいずれも 0 . 3 % 以下と非常に低いことが分かる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ジェ・ホ・ジュン
大韓民国・テジョン・305-727・ユソン-グ・ジョンミン-ドン・(番地なし)・サムスン
・ブルン・アパート・112-1102
- (72)発明者 デ・ホ・カン
大韓民国・テジョン・302-792・ソ-グ・ウォルピョン・3-ドン・(番地なし)・ファン
シル・アパート・105-1405

審査官 山村 周平

- (56)参考文献 特開2007-270004(JP,A)
特開平09-255782(JP,A)
特開2008-133378(JP,A)
特開2008-159211(JP,A)
特表2010-518234(JP,A)
特開2002-371185(JP,A)
特開平07-331173(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00-83/16
C08G 77/00-77/62
C08G 75/00-75/32
C08G 79/00-79/14
C08K 3/00-13/08
H01L 23/28-23/30