(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6873654号
(P6873654)
(45)発行日　令和3年5月19日(2021.5.19)　(24)登録日　令和3年4月23日(2021.4.23)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 83/06	(2006.01)	C08L	83/06
C08L 83/05	(2006.01)	C08L	83/05
C08K 5/098	(2006.01)	C08K	5/098
H01L 33/56	(2010.01)	H01L	33/56

請求項の数 8　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2016-205537(P2016-205537)
(22)出願日　平成28年10月19日(2016.10.19)
(65)公開番号　特開2018-65938(P2018-65938A)
(43)公開日　平成30年4月26日(2018.4.26)
審査請求日　令和1年8月1日(2019.8.1)

(73)特許権者　515107720
ＭＣＰＰイノベーション合同会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(74)代理人　100100549
弁理士　川口　嘉之
(74)代理人　100105407
弁理士　高田　大輔
(74)代理人　100151596
弁理士　下田　俊明
(72)発明者　高巣　真弓子
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石１番１号
三菱化学株式会社内
(72)発明者　加藤　波奈子
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石１番１号
三菱化学株式会社内
最終頁に続く

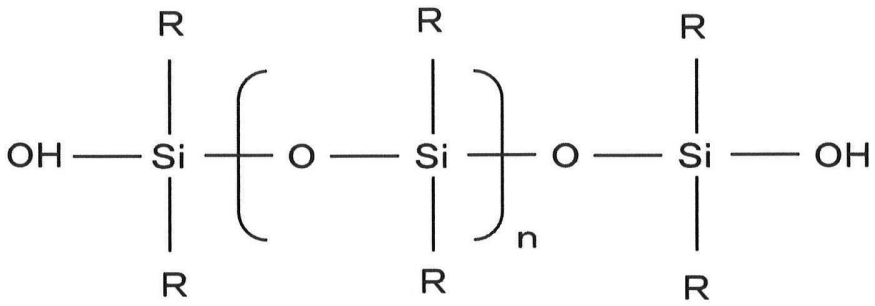
(54)【発明の名称】硬化性ポリシロキサン組成物、該硬化性ポリシロキサン組成物を含む半導体発光装置用封止材及び、該封止材の硬化物を備えた半導体発光装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）シラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物、（Ｂ）ヒドロシリル基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物、（Ｃ）白金族金属触媒、並びに、（Ｄ）有機カルボン酸金属塩を含有し、
前記（Ｂ）の化合物が有するヒドロシリル基の合計と、前記（Ａ）の化合物が有するシラノール基の合計と、のモル比ＳｉＨ／ＳｉＯＨが１～２０であり、前記（Ｄ）の化合物における金属の含有量が、（Ａ）の化合物と（Ｂ）の化合物の合計重量に対し１ｐｐｍ以上であることを特徴とする硬化性ポリシロキサン組成物。
【請求項２】
更に（Ｅ）反応抑制剤を含有することを特徴とする、請求項１に記載の硬化性ポリシロキサン組成物。
【請求項３】
前記（Ｄ）の化合物が、２－エチルヘキサン酸もしくはオクチル酸の金属塩を含むことを特徴とする請求項１又は２に記載の硬化性ポリシロキサン組成物。
【請求項４】
前記（Ｄ）の化合物が、２－エチルヘキサン酸セリウムを含むことを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性ポリシロキサン組成物。
【請求項５】
温度２０℃での屈折率が、１．４６以下である請求項１～４のいずれか１項に記載の硬

化性ポリシロキサン組成物。
【請求項６】
前記（Ｄ）の化合物が有機カルボン酸金属塩を含み、該有機カルボン酸金属塩と有機カルボン酸とを組成物中で共存させることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の硬化性ポリシロキサン組成物。
【請求項７】
請求項１～６のいずれか１項に記載の硬化性ポリシロキサン組成物を含むことを特徴とする半導体発光装置用封止材。
【請求項８】
請求項７に記載の封止材の硬化物を備えた半導体発光装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、新規な硬化性ポリシロキサン組成物、それを用いた半導体発光装置用封止材及び、該封止材の硬化物を備えた半導体発光装置に関する。詳しくは、耐熱性、耐光性、耐水熱性、耐ＵＶ性、特に耐クラック性に優れ、さらに発泡性の低い脱水素縮合型の硬化性ポリシロキサン組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
半導体発光デバイス、特に発光ダイオード（ｌｉｇｈｔ　ｅｍｉｔｔｉｎｇ　ｄｉｏｄｅ：以下適宜「ＬＥＤ」と略する。）や半導体レーザー等の半導体発光デバイスにおいては、半導体発光素子を透明の樹脂等の部材（半導体発光デバイス用部材）によって封止したものが一般的である。
この半導体発光デバイス用部材としては、例えばエポキシ樹脂が用いられている。また、このエポキシ樹脂等の中に蛍光体などの顔料を含有させることによって、半導体発光素子からの発光波長を変換するものなどが知られている。
【０００３】
しかし、エポキシ樹脂は吸湿性が高いので、半導体発光デバイスを長時間使用した際に生ずる半導体発光素子からの熱によってクラックが生じたり、また水分の浸入により蛍光体や発光素子が劣化したりする課題があった。
また近年、ＬＥＤの発光波長の短波長化に伴いエポキシ樹脂が劣化して着色するために、長時間の点灯及び高出力での使用においては半導体発光デバイスの輝度が著しく低下するという課題もあった。
【０００４】
これらの課題に対して、エポキシ樹脂の代替品として耐熱性、紫外耐光性に優れるシリコーン樹脂が使用されるようになった。即ち、耐熱性、紫外耐光性に優れた材料として、シリコーン樹脂（ポリシロキサン組成物）を用いた半導体発光デバイスが提案されている。シリコーン樹脂は、硬化のメカニズムにより分類すると、付加重合硬化タイプ、縮重合硬化タイプ、紫外線硬化タイプ、パーオキサイド架硫タイプなどのポリオルガノシロキサンを挙げることができ、半導体発光デバイス用部材、特にＬＥＤ素子封止用としては、アルケニル基含有ポリオルガノシロキサンとポリオルガノハイドロジェンシロキサンとを白金系触媒の存在下、ヒドロシリル化反応により硬化させる付加硬化タイプと、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンのシラノール基間の縮合反応により硬化させる脱水縮合硬化タイプがよく知られている。
【０００５】
一方、シラノール基含有ポリオルガノシロキサンと、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンと、を脱水素反応を促進する触媒で硬化させる脱水素縮合タイプのポリオルガノシロキサンは、ポリオルガノシロキサン発泡材として、例えば、特許文献１に開示されている。脱水素縮合型のポリオルガノシロキサンは、架橋時にアルキレン鎖が導入されないので耐熱性、耐光性に優れ、また残存シラノール基により接着性の点でも優れているが、Ｌ

ＥＤ素子封止用途への適用は難しかった。
【０００６】
特許文献２のポリシロキサン組成物はＬＥＤ素子封用樹脂組成物として使用されうるゲル状物質であるが、ゲル状のものはＬＥＤ点灯時にその性状が安定せず、発光素子を保護するという目的を封止用硬化性樹脂組成物が担うべきであることを鑑みれば好適とは言えない。さらに、内在的に脱水素型の反応で硬化する系であることから、副生する水素ガスの影響によって発泡を生じてしまうという決定的な問題があった。
【０００７】
また特許文献３には、２－エチルヘキサン酸の希土類塩を添加したシリコーンゴム組成物を使用し、アルケニル基とヒドロシリル基の反応を利用した付加型のシリコーン樹脂組成物を用いたシリコーンゴム組成物に関する発明が記載されている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開２００２－１８８００９号公報
【特許文献２】特許第３２７７７４９号
【特許文献３】特許第５４２２７５５号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
近年、半導体発光デバイスの使用環境は拡大し、要求性能は高くなる一方である。封止材に関しても、耐熱性、硬度、特性の経時変化が小さくなること、耐クラック性などの要求特性は高くなる一方であり、より優れたものが求められている。本発明は、このような高い要求に耐え得る封止材として使用し得る硬化性ポリシロキサン組成物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】
【００１０】
そこで本発明者らは鋭意検討の結果、脱水素縮合型のシリコーン樹脂に、白金族金属触媒と、有機カルボン酸金属塩及びセリウム化合物からなる群から選択される１種以上の化合物と、を併用することにより、発泡の問題をおさえつつ耐クラック性能等を大きく向上させることができることを見出し、本発明に到達した。
【００１１】
すなわち本発明の要旨は、以下に存する。
（１）（Ａ）シラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物、（Ｂ）ヒドロシリル基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物、（Ｃ）白金族金属触媒、並びに、（Ｄ）有機カルボン酸金属塩、及びセリウム化合物からなる群から選択される１種以上の化合物、を含有し、前記（Ｂ）の化合物の有するヒドロシリル基の合計と、前記（Ａ）の化合物の有するシラノール基の合計と、のモル比ＳｉＨ／ＳｉＯＨが１～２０であり、前記（Ｄ）の化合物における金属の含有量が、（Ａ）の化合物と（Ｂ）の化合物の合計重量に対し１ｐｐｍ以上であることを特徴とする硬化性ポリシロキサン組成物。
【００１２】
より好ましくは、
（２）更に（Ｅ）反応抑制剤を含有することを特徴とする（１）に記載の硬化性ポリシロキサン組成物；
（３） 前記（Ｄ）の化合物が、２－エチルヘキサン酸もしくはオクチル酸の金属塩を含むことを特徴とする（１）又は（２）に記載の硬化性ポリシロキサン組成物；
（４）前記（Ｄ）の化合物が、2-エチルヘキサン酸セリウムを含むことを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の硬化性ポリシロキサン組成物；
（５）温度２０℃での屈折率が、１．４６以下である（１）～（４）のいずれかに記載の硬化性ポリシロキサン組成物；

（６）前記（Ｄ）の化合物が有機カルボン酸金属塩を含み、該有機カルボン酸金属塩と有機カルボン酸とを組成物中で共存させることを特徴とする（１）～（５）のいずれかに記載の硬化性ポリシロキサン組成物；
（７）（１）～（６）のいずれかに記載の硬化性ポリシロキサン組成物を含むことを特徴とする半導体発光装置用封止材；
（８）（７）に記載の封止材の硬化物を備えた半導体発光装置；である。
【発明の効果】
【００１３】
本発明により、耐熱性、耐光性、耐水熱性、耐ＵＶ性、特に耐クラック性に優れ、さらに発泡が抑制された脱水素縮合型の硬化性ポリシロキサン組成物を得ることが出来る。
また、本発明の硬化性ポリシロキサン組成物の硬化物は、光線透過性（透明性）、耐光性、耐熱性、耐クラック性等が高く、発泡が抑制されているため、種々の光学部材に好適に用いることができる。
【図面の簡単な説明】
【００１４】
【図１】半導体発光装置の一実施形態を示す概略断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
以下、本発明を実施形態に即して詳細に説明する。ただし、本発明は本明細書に明示的又は黙示的に記載された実施形態に限定されるものではない。
【００１６】
＜１．（Ａ）シラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物＞
本実施形態においては、（Ａ）成分として、シラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物を用いる。
シラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物とは、ヒドロシリル基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物と脱水素縮合反応により組成物を硬化させる主剤として作用するものであり、１分子中に少なくとも２個以上のシラノール基を有する直鎖状、分岐状、３次元ネット状のオルガノポリシロキサンである。
【００１７】
３次元ネット状のオルガノポリシロキサンにはＭ単位ケイ素とＱ単位ケイ素からなるＭＱレジンやＤ単位ケイ素とＴ単位ケイ素からなるＤＴレジン等も含まれる。このシロキサン化合物の置換基としては後述のオルガノハイドロジェンポリシロキサンと同様の置換基を用いることが出来るが、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないものが良い。中でも一般式（１）で表される化合物を好ましく用いることが出来る。
【００１８】
【化１】



・・・（１）

【００１９】
一般式（１）中、Ｒは、互いに同一でも異なっていてもよい、非置換または置換の一価の炭化水素基及び水酸基からなる群から選択される。一価の炭化水素として、メチル、エ

チル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ｔ－ブチル、シクロヘキシル、オクチル、ノニル、デシルのようなアルキル基、ビニル、アリルのようなアルケニル基、フェニルのようなアリール基、２－フェニルエチルのようなアラルキル基などが挙げられる。さらに、これらの炭化水素基中の水素原子の一部が他の原子又は置換基で置換されたもの、すなわち、クロロメチルのようなハロゲン化アルキル基、クロロフェニルのようなハロゲン化アリール基、３－メトキシプロピルのようなアルコキシアルキル基、３－シアノプロピルのようなシアノアルキル基などの置換炭化水素基が挙げられる。これらの中でも、好ましいものとしては、フェニル基、メチル基等が挙げられる。上記式中Ｒのうちの６５％程度以上がメチル基であることが好ましく、上記式中Ｒのうちの８０％以上がメチル基であることがより好ましい。特に耐ＵＶ性が要求される場合には、水酸基を除く全有機基中９９％以上がメチル基であることがより好ましい。

【００２０】

具体的には、ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンなどが挙げられ、これらシラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物は市販のものを使用することができる。例えば、Momentive Performance Materials社製ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサンＣ９６－７２３、ＸＦ３９０５、ＹＦ３０５７、ＹＦ３８００、ＹＦ３８０２、ＹＦ３８０７、ＹＦ３８９７などが挙げられる。

【００２１】

前記シラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常５００以上、好ましくは１０００以上、さらに好ましくは５０００以上、また、通常１５００００以下、好ましくは１０００００以下、さらに好ましくは８００００以下である。この範囲を下回ると、硬化物が固く脆くなる可能性がある。また、この範囲を上回ると組成物が硬化しづらくなる可能性がある。

【００２２】

前記シラノール基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物は、１種類を単独で用いてもよく、また２種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。

また（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計重量に対する（Ａ）成分の重量比の上限は、通常９９％、好ましくは９７％、より好ましくは９５％であり、下限は通常２０％、好ましくは４０％、より好ましくは、６０％である。（Ａ）成分の（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計重量に対する重量比が大きすぎると、組成物の硬化が遅くなったり、硬化物の硬度が低く機械強度が小さくなるおそれがあり、（Ａ）成分の（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計重量に対する重量比が小さすぎると、硬化物が脆くなる傾向にある。

【００２３】

＜２．（Ｂ）ヒドロシリル基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物＞

本実施形態において（Ｂ）成分として使用されるヒドロシリル基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物とは、１分子中に少なくとも２個、好ましくは３個以上のＳｉＨ結合を有するオルガノハイドロジェンシラン又は直鎖状、分岐状、３次元ネット状のオルガノハイドロジェンポリシロキサンである。なかでもオルガノハイドロジェンポリシロキサンが硬化時に揮発しにくく好ましい。このオルガノハイドロジェンポリシロキサンの置換基としては後述の基を用いることが出来るが、好ましくは脂肪族不飽和結合を有さないものが良い。

【００２４】

前記オルガノハイドロジェンポリシロキサンにおいて、ケイ素原子に結合した置換又は非置換の一価炭化水素基としては、通常、炭素数１～１２、好ましくは１～８程度のものが挙げられ、具体的にはメチル基、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、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これら

の基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基やシアノエチル基等が挙げられる。また、３ｗｔ％以内の炭素数１～３のアルコキシ基が含まれていてもよい。

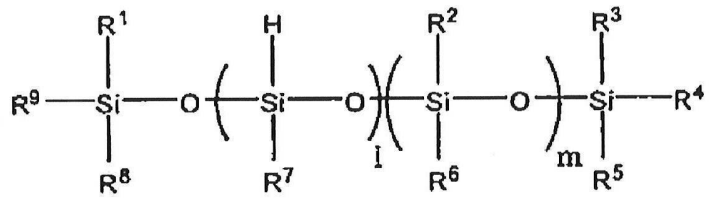
【００２５】

上記オルガノハイドロジェンシラン及びオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、（CH_3）SiH_3、（CH_3）$_2SiH_2$、（C_6H_5）SiH_3、１，１，３，３－テトラメチルジシロキサン、１，３，５，７－テトラメチルシクロテトラシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、（CH_3）$_2HSiO_{1/2}$単位と$SiO_{4/2}$単位とからなる共重合体、（CH_3）$_2HSiO_{1/2}$単位と$SiO_{4/2}$単位と（C_6H_5）$SiO_{3/2}$単位とからなる共重合体などが挙げられる。

中でも前記一般式（２）で表される化合物を好ましく用いることが出来る。

【００２６】

【化２】



・・・(2)

【００２７】

一般式（２）中、R^1～R^3およびR^5～R^8は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、および$R^{10}R^{11}R^{12}Si$から選ばれる基を示す。R^4、R^9～R^{12}は、それぞれ独立して、水素原子、アルキル基、アルケニル基、およびアリール基から選ばれる基を示す。ｌは、２以上の整数を示す。ｍは、０以上の整数を示す。

R^1～R^{12}のうち、少なくとも８０ｍｏｌ％以上、好ましくは９５ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは９９ｍｏｌ％以上がメチル基であることが好ましい。

【００２８】

前記ヒドロシリル基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物のポリスチレン換算の重量平均分子量は、通常３００以上、好ましくは５００以上、さらに好ましくは１０００以上、また、通常５００００以下、好ましくは２００００以下、さらに好ましくは１００００以下である。この範囲を下回ると、組成物の硬化物が固く脆くなるという可能性がある。また、この範囲を上回ると、組成物全体が均一に硬化しづらくなる可能性がある。

前記ヒドロシリル基を一分子中に２個以上含有するシロキサン化合物中のヒドロシリル基含有量の上限は、通常２０ｍｍｏｌ／ｇ、好ましくは１５ｍｍｏｌ／ｇ、より好ましくは１０ｍｍｏｌ／ｇ、下限は通常０．１ｍｍｏｌ／ｇ、好ましくは１ｍｍｏｌ／ｇ、より好ましくは、３ｍｍｏｌ／ｇである。

【００２９】

また（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計重量に対する（Ｂ）成分の重量比の上限は、通常７０％、好ましくは５０％、より好ましくは３０％であり、下限は通常０．５％、好ましくは１％、より好ましくは、３％である。大きすぎると、硬化物が脆くなる傾向にあり、小

さすぎると組成物の硬化が遅くなったり、硬化が不十分になり硬化物の機械強度が小さくなるおそれがある。

そして（Ｂ）成分の化合物が有するヒドロシリル基の合計と、前記（Ａ）成分の化合物の有するシラノール基と、の合計のモル比ＳｉＨ／ＳｉＯＨが１～２０である。モル比の下限は、好ましくは、１．５、より好ましくは２、上限は好ましくは１５、より好ましくは１０、更に好ましくは５である。モル比が１より小さくても、２０より大きくても、組成物の硬化が不十分になる傾向にあり、残存するシラノール基やヒドロシリル基が多くなるため硬化物の耐熱性、耐光性、耐クラック性が低下する場合がある。

【００３０】

＜３．（Ｃ）脱水素縮合反応触媒（硬化触媒ともいう）＞

本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物は、脱水素縮合反応触媒として、（Ｃ）白金族金属触媒を含有する。白金族金属触媒としては、白金黒、塩化第２白金、塩化白金酸、塩化白金酸と一価アルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン類との錯体、白金ビスアセトアセテート等の白金系触媒、パラジウム系触媒、ロジウム系触媒などが挙げられる。具体例としては、例えば、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－２，４，６，８－テトラメチル－２，４，６，８－テトラビニルシクロテトラシロキサン錯体などを好適に用いることができる。

【００３１】

なお、この（Ｃ）白金族金属触媒の配合量は触媒量とすることができるが、通常、白金族金属として（Ａ）成分および（Ｂ）成分の合計重量に対して通常０．５ｐｐｍ以上、好ましくは１ｐｐｍ以上であり、通常１００ｐｐｍ以下、好ましくは５０ｐｐｍ以下、より好ましくは２０ｐｐｍ以下である。これにより触媒活性を高いものとすることができる。

【００３２】

前記白金族金属触媒は１種類を単独で用いてもよく、また２種類以上を任意の組み合わせ、及び比率で用いてもよい。 また任意の反応促進剤や反応抑制剤と併用してもよい。

また、前記白金族金属触媒とは異なるシロキサン化合物脱水素縮合反応触媒を併用してもよく、錫、チタン、アルミニウム等、白金族金属以外の金属錯体、ヒドロキシルアミンを含有するアミノキシ化合物、などが挙げられる。

なお、前記の硬化触媒の含有率は、ＩＣＰ分析により測定できる。

【００３３】

＜４．（Ｄ）有機カルボン酸金属塩、又はセリウム化合物＞

本実施形態の（Ｄ）成分は、有機カルボン酸金属塩、及びセリウム化合物からなる群から選択される１種以上の化合物である。

（Ｄ）成分として用いられる有機カルボン酸金属塩の金属としては、特に限定されないが、亜鉛、ジルコニウム、鉄、インジウム、ニッケル、マンガン、ランタン、サマリウム、プラセオジム、ネオジム、セリウムなどが挙げられる。好ましい金属としては、ランタン、サマリウム、プラセオジム、ネオジム、セリウム等の希土類金属とジルコニウム、インジウム、亜鉛であり、特に好ましくはセリウムである。

【００３４】

また有機カルボン酸金属塩の有機カルボン酸としては、特に限定されないが、炭素数４－１０の直鎖、分岐又は環状のカルボン酸などがあげられ、好ましくは、２－エチルヘキサン酸もしくはオクチル酸である。そしてこれが、上述の金属に２から４個結合しているものが好ましく、より好ましくは金属との結合数は３、つまり３価の金属であるものがより好ましい。そして最も好ましい有機カルボン酸金属塩は、２－エチルヘキサン酸セリウムである。

【００３５】

本実施形態において、シリコーンとの相溶性を上げる等の目的で、有機カルボン酸金属塩と有機カルボン酸とを組成物中で共存させることが好ましい。組成物中で共存させる有機カルボン酸は、有機カルボン酸金属塩と同種の有機カルボン酸であっても、異種の有機カルボン酸であってもよいが、２－エチルヘキサン酸もしくはオクチル酸がポリシロキサ

ンとの相溶性の観点で好ましい。有機カルボン酸の添加量は、有機カルボン酸塩の添加量を１００（重量換算）として概ね１０から１０００程度である。

【００３６】

有機カルボン酸金属塩の金属は、本実施形態の（Ａ）および（Ｂ）成分の合計重量に対し、下限値としては１ｐｐｍであり、より好ましくは１０ｐｐｍである。１ｐｐｍ未満では十分な効果が発現しない可能性が有る。また、上限値としては１００ｐｐｍが好ましく、１００ｐｐｍ以下とすると、高い透明性を維持することができて好ましい。

【００３７】

また、本実施形態の（Ｄ）成分として用いられるセリウム化合物としては、シロキサン組成物に添加可能なものであれば特に限定されないが、例えば、酸化セリウムなどの酸化物、３価又は４価のセリウムの、炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩などの無機塩、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩などの有機酸塩、３価又は４価のセリウムイオンを中心金属とし、アルコールやジケトンを配位子とするセリウム錯体、が挙げられる。中でも、有機カルボン酸塩とジケトン錯体が好ましく、具体的には、トリス（アセチルアセトナト）セリウム、オクチル酸セリウム、２－エチルヘキサン酸セリウムなどが挙げられる。なお、上記有機カルボン酸金属塩と重複する化合物も例示される。

【００３８】

セリウム化合物がシリコーンに溶解しない場合、セリウム化合物の平均粒子径は小さい方が、高い効果が得られやすいので、好ましい。また、硬化性ポリシロキサン組成物の透明性を維持する観点からは、セリウム化合物の一次粒子径は１００ｎｍ以下が好ましく、セリウム化合物を分散媒に分散したゾルの状態でポリシロキサン組成物へ添加してもよい。セリウム化合物の添加量は、シリコーンへのセリウム化合物の溶解性や、不溶性の場合はセリウム化合物の粒子径によって、最適な範囲が異なってくるため、セリウム化合物の種類や形状、粒子径、ゾルの場合は分散状態、などに応じて適宜選択すればよい。

【００３９】

セリウム化合物のセリウム量は、本実施形態の（Ａ）および（Ｂ）成分の合計重量に対し、下限値としては１ｐｐｍであり、より好ましくは１０ｐｐｍである。上限値としては通常１００００ｐｐｍであり、それより大きいとポリシロキサン硬化物の透明性が著しく低下するおそれがある。

【００４０】

本実施形態において、（Ｄ）成分は、ポリシロキサン硬化物の透明性を大きく損なうことなく、耐熱性、耐光性、耐クラック性等を著しく向上させる効果があり、また、（Ｃ）白金族金属触媒と併用することで、白金族金属触媒の働きを穏やかにし、硬化反応で副生する水素ガスによる発泡をコントロールする効果や、脱水縮合反応の触媒として作用し、残存シラノール基間の縮合を進める効果が期待できる。

【００４１】

＜５．（Ｅ）反応抑制剤＞

本実施形態において、硬化性ポリシロキサン組成物の常温での使用可能時間を延長する、脱水素反応の反応温度を高めに制御する、水素ガスの発生温度や発生速度を制御する、硬化物中の気泡の残存を抑制する、等の目的で反応抑制剤を添加することが好ましい。

本実施形態において（Ｅ）成分として使用される反応抑制剤としては、例えば脂肪族不飽和結合を含有する化合物が挙げられ、脂肪族不飽和結合を含有する化合物としては、３－ヒドロキシ－３－メチル－１－ブチン、３，５－ジメチル－１－ヘキシン－３－オール、３－ヒドロキシ－３－フェニル－１－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、ジメチルマレート等のマレイン酸エステル類等が例示される。脂肪族不飽和結合を含有する化合物の中でも、三重結合を有する化合物が好ましい。

【００４２】

反応抑制剤の添加量は種々設定できるが、使用する（Ｃ）硬化触媒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10^{-2}モルである。また、これらの反応抑制剤は単独で使用してもよく、２種以上併用してもよい。

【００４３】

＜６．その他の成分＞

その他の成分として、耐熱向上剤としての金属酸化物、難燃助剤、導電付与剤、帯電防止剤、加工助剤などを用いることができる。

また、アルコキシシリル基を含有するアルコキシシラン系化合物、シランカップリング剤、チタン系やジルコニウム系等のシロキサン化合物脱水縮合触媒などを架橋補助剤として配合することもできる。

本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物を、半導体発光装置用封止材として用いる場合などにおいては、蛍光体や無機粒子などを含有させてもよい。

【００４４】

＜７．無機粒子（フィラー）の併用＞

本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物の硬化物を少なくとも備えることを特徴とした光学部材を、半導体発光装置に使用する場合などにおいては、光学的特性や作業性を向上させるため、また、以下の＜１＞～＜５＞の何れかの効果を得ることを目的として、更に無機粒子を含有させてもよい。

＜１＞硬化性ポリシロキサン組成物の硬化物に光散乱物質として無機粒子を混入し、半導体発光装置の光を散乱させることにより、蛍光体に当たる半導体発光素子の光量を増加させ、波長変換効率を向上させると共に、半導体発光装置から外部に放出される光の指向角を広げる。

＜２＞硬化性ポリシロキサン組成物の硬化物に結合剤として無機粒子を配合することにより、クラックの発生を防止する。

＜３＞硬化性ポリシロキサン組成物に、粘度調整剤として無機粒子を配合することにより、当該組成物液の粘度を高くする。

＜４＞硬化性ポリシロキサン組成物の硬化物に無機粒子を配合することにより、その収縮を低減する。

＜５＞硬化性ポリシロキサン組成物の硬化物に無機粒子を配合することにより、その屈折率を調整して、光取り出し効率を向上させる。

この場合は、硬化性ポリシロキサン組成物に、蛍光体の粉末と同様に、無機粒子を目的に応じて適量混合すればよい。

【００４５】

無機粒子としては、シリカ微粒子、溶融球状シリカ、破砕状シリカ、アモルファスシリカ、石英ビーズ、ガラスビーズ、シリコーン粒子、などが挙げられる。中でも、シリカ微粒子を粘度調整剤として好適に使用することができ、特に限定されるものではないが、ＢＥＴ法による比表面積が、通常５０m^2／ｇ以上、好ましくは８０m^2／ｇ以上、さらに好ましくは１００m^2／ｇ以上である。また、通常３００m^2／ｇ以下、好ましくは２００m^2／ｇ以下である。比表面積が小さすぎるとシリカ微粒子の添加効果が認められず、大きすぎると樹脂中への分散処理が困難になる傾向にある。シリカ微粒子は、例えば親水性のシリカ微粒子の表面に存在するシラノール基と表面改質剤を反応させることにより表面を疎水化したものを使用してもよい。

【００４６】

表面改質剤としては、アルキルシラン類の化合物が挙げられ、具体例としてジメチルジクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、オクチルシラン、ジメチルシリコーンオイルなどが挙げられる。

【００４７】

シリカ微粒子としては、例えばフュームドシリカを挙げることができる。フュームドシリカは、H_2とO_2との混合ガスを燃焼させた１１００～１４００℃の炎で$SiCl_4$ガスを酸化、加水分解させることにより作製される。フュームドシリカの一次粒子は、平均粒径が５～５０ｎｍ程度の非晶質の二酸化ケイ素（SiO_2）を主成分とする球状の超微粒

子であり、この一次粒子がそれぞれ凝集し、粒径が数百ｎｍである二次粒子を形成する。
【００４８】
フュームドシリカは、超微粒子であるとともに、急冷によって作製されるため、表面の構造が化学的に活性な状態となっている。
具体的には、例えば日本アエロジル株式会社製「アエロジル」（登録商標）が挙げられ、親水性アエロジル（登録商標）の例としては、「９０」、「１３０」、「１５０」、「２００」、「３００」、疎水性アエロジル（登録商標）の例としては、「Ｒ８２００」、「Ｒ９７２」、「Ｒ９７２Ｖ」、「Ｒ９７２ＣＦ」、「Ｒ９７４」、「Ｒ２０２」、「Ｒ８０５」、「Ｒ８１２」、「Ｒ８１２Ｓ」、「ＲＹ２００」、「ＲＹ２００Ｓ」「ＲＸ２００」が挙げられる。
本実施形態のポリシロキサン硬化物における無機粒子の含有率は、本発明の効果を著しく損なわない限り任意であるが、その適用形態により自由に選定できる。例えば、無機粒子を光散乱剤として用いる場合は、その含有率は組成物全体の０．０１～１０重量％が好適である。また、例えば、無機粒子を骨材として用いる場合は、その含有率は１～８０重量％が好適である。また、例えば、無機粒子を増粘剤（チキソ剤）として用いる場合は、その含有率は０．１～２０重量％が好適である。また、例えば、無機粒子を屈折率調整剤として用いる場合は、その含有率は１０～８０重量％が好適である。無機粒子の量が少なすぎると所望の効果が得られなくなる可能性があり、多すぎると硬化物の密着性、透明性、硬度等の諸特性に悪影響を及ぼす可能性がある。
【００４９】
＜８．硬化性ポリシロキサン組成物の製造方法＞
本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物は、上記した各成分を均一に混合することによって得ることができる。その混合方法は特に限定されない。
この混合には一般のシリコーンゴム調製に使用される混合機を用いることができ、例えば、万能混練機、プラネタリミキサー、バンバリーミキサー、ニーダー、ゲートミキサー、品川ミキサー、加圧ニーダー、三本ロール、二本ロールを用いることができる。
【００５０】
＜９．硬化性ポリシロキサン組成物の屈折率について＞
本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物の屈折率は、該硬化性ポリシロキサン組成物の温度が２０℃における波長５８９ｎｍの光の屈折率が、通常１．５６以下、好ましくは１．４５以下、更に好ましくは１．４２以下であり、通常１．３５以上、好ましくは１．４０以上である。光学部材に応用する場合には一般的な発光デバイスの屈折率が約２．５以下であるが、樹脂の光安定性の観点からも比較的屈折率の低いものを選択することが好ましい。
【００５１】
本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物は、含有するシロキサン化合物のケイ素原子に結合した全置換基のうち、ヒドリド基とシラノール基を除く置換基の８０ｍｏｌ％以上、好ましくは９５ｍｏｌ％以上、さらに好ましくは９９ｍｏｌ％以上がアルキル基であることが好ましい。また、アルキル基は、メチル基であることが好ましい。
本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物の屈折率は、通常屈折計により測定することができる。具体的には、Ａｂｂｅ屈折計（ナトリウムＤ線（５８９ｎｍ）使用）を用いることができる。
【００５２】
＜１０．硬化性ポリシロキサン組成物の特性＞
本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物の粘度に制限は無いが、液温２５℃において、通常２０ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは１００ｍＰａ・ｓ以上、より好ましくは２００ｍＰａ・ｓ以上、また、通常２００００ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは１００００ｍＰａ・ｓ以下、より好ましくは５０００ｍＰａ・ｓ以下である。なお、前記粘度はＲＶ型粘度計（例えばブルックフィールド社製ＲＶ型粘度計「ＲＶＤＶ－ＩＩ＋Ｐｒｏ」により測定できる。

【００５３】
＜１１．他の部材との組み合わせ＞
本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物は単独で用いてもよいが、粘度、硬化速度、硬化物の硬度、塗布しやすさの向上などの性状の調整を目的として、他の液状媒体と混合してもよい。使用される液状媒体としては無機系材料および／または有機系材料が使用できる。
無機系材料としては、例えば、金属アルコキシド、セラミック前駆体ポリマー若しくは金属アルコキシドを含有する溶液をゾルーゲル法により加水分解重合して成る溶液、またはこれらの組み合わせを固化した無機系材料（例えばシロキサン結合を有する無機系材料）等を挙げることができる。
有機系材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂等が挙げられる。具体的には、例えば、ポリメタアクリル酸メチル等のメタアクリル樹脂；ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体等のスチレン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリエステル樹脂；フェノキシ樹脂；ブチラール樹脂；ポリビニルアルコール；エチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂；エポキシ樹脂；フェノール樹脂；シリコーン樹脂等が挙げられる。特に照明など大出力の発光装置が必要な場合、耐熱性や耐光性等を目的として珪素含有化合物を使用することが好ましい。
【００５４】
珪素含有化合物とは分子中に珪素原子を有する化合物をいい、ポリオルガノシロキサン等のシリコーン系材料、酸化ケイ素、窒化ケイ素、酸窒化ケイ素等の無機材料、及びホウケイ酸塩、ホスホケイ酸塩、アルカリケイ酸塩等のガラス材料を挙げることができる。中でも、ハンドリングの容易さ等の点から、シリコーン系材料が好ましい。
シリコーン系材料とは、通常、シロキサン結合を主鎖とする重合体をいい、例えば一般組成式（３）で表される化合物及び／またはそれらの混合物が挙げられる。
$(R^{21}R^{22}R^{23}SiO_{1/2})_M(R^{24}R^{25}SiO_{2/2})_D(R^{26}SiO_{3/2})_T(SiO_{4/2})_Q$・・・式（３）
ここで、R^{21}からR^{26}は同じであっても異なってもよく、有機官能基、シリル基、水酸基、水素原子からなる群から選択される。またＭ、Ｄ、Ｔ及びＱは０から１未満であり、Ｍ＋Ｄ＋Ｔ＋Ｑ＝１を満足する数である。
【００５５】
＜１２．硬化条件について＞
本実施形態のポリシロキサン硬化物を製造する方法は、本実施形態の硬化性ポリシロキサン組成物を硬化させる工程を有していれば制限されない。なお、重縮合物が溶媒を含有している場合には、乾燥させる前に事前に溶媒を留去するようにしてもよい。
本実施形態のポリシロキサン硬化物は、通常、空気中で、１５０℃にて６時間以内で硬化するが、好ましい硬化条件を以下に詳述する。硬化処理は、常圧で実施する場合、通常１５℃以上、好ましくは５０℃以上、より好ましくは１００℃以上、また、通常３００℃以下、好ましくは２００℃以下、より好ましくは１８０℃以下の範囲で行なう。加圧下で液相を維持することでより高い温度で行なうことも可能である。
硬化時間は反応温度により異なるが、通常０．１時間以上、好ましくは０．５時間以上、更に好ましくは０．８時間以上、また、通常１００時間以下、好ましくは２０時間以下、更に好ましくは１５時間以下の範囲で実施される。
【００５６】
以上の硬化条件において、時間が短くなったり温度が低すぎたりすると、重合が不十分なため硬化物の強度が不十分となる可能性がある。また、時間が長くなったり温度が高すぎたりすると、硬化性ポリシロキサン組成物の分子量が高くなり、硬化が早すぎて硬化物の構造が不均一となり、クラックを生じやすくなる。
また、硬化温度をステップ昇温とすると発泡を抑制することができる。硬化物中の気泡の残存を極力抑えた本実施形態のポリシロキサン硬化物の２５℃での密度は概ね０．９５

ｇ／ｃｍ^{3}以上となる。
【００５７】
＜１３．半導体発光装置の実施形態＞
本実施形態のポリシロキサン硬化物を少なくとも備えてなる光学部材の例として、半導体発光装置を例に挙げて、実施形態を用いて説明する。なお、以下の各実施形態では、本実施形態の半導体発光装置を適宜「発光装置」と略称することがある。
さらに、本実施形態の半導体発光装置に用いる光学部材は、半導体発光装置用部材と呼ぶこととする。これらの実施形態はあくまでも説明の便宜のために用いるものであって、本実施形態の光学部材を少なくとも備えてなる半導体発光装置の例は、これらの実施形態に限られるものではない。
【００５８】
［基本概念］
本実施形態に係る半導体発光装置用部材を用いた半導体発光装置は、例えば、以下のＡ）、Ｂ）の適用例がある。本実施形態に係る半導体発光装置用部材は、何れの適用例においても、従来の半導体発光装置用の光学部材と比較して、優れた光耐久性及び熱耐久性を示し、クラックや剥離が起きにくく、輝度の低下が少ない。したがって、本実施形態に係る半導体発光装置用部材は、長期にわたって信頼性の高い部材である。
Ａ）発光素子の発光色をそのまま利用する半導体発光装置。
Ｂ）発光素子の近傍に蛍光体部を配設し、発光素子からの光により蛍光体部中の蛍光体や蛍光体成分を励起させ、蛍光を利用して所望の波長の光を発光する半導体発光装置。
【００５９】
Ａ）の適用例においては、本実施形態に係る半導体発光装置用部材の高い耐久性、透明性および封止材性能を生かし、単独使用にて高耐久封止材、光取り出し膜、各種機能性成分保持材として用いることができる。特に、半導体発光装置用部材を上記無機粒子等を保持する機能性成分保持材として用い、半導体発光装置用部材に透明高屈折成分を保持させた場合には、半導体発光装置用部材を発光素子の出光面と密着させて使用し、かつ、発光素子に近い屈折率にすることで、発光素子の出光面での反射を低減し、より高い光取り出し効率を得ることが可能となる。
【００６０】
また、Ｂ）の適用例においても、本実施形態に係る半導体発光装置用部材は、上記のＡ）の適用例と同様の優れた性能を発揮することができ、かつ、蛍光体や蛍光体成分を保持することにより高耐久性で光取り出し効率の高い蛍光体部を形成することができる。さらに、半導体発光装置用部材に、蛍光体や蛍光体成分に加えて透明高屈折成分を併せて保持させた場合、半導体発光装置用部材の屈折率を発光素子や蛍光体の屈折率近傍にすることで、界面反射を低減し、より高い光取り出し効率を得ることができる。
【００６１】
［Ａ．蛍光を利用しない実施形態］
〔実施形態Ａ〕
本実施形態の発光装置１Ａは、図１に示すように、プリント配線１７が施された絶縁基板１６上に発光素子２が表面実装されている。この発光素子２は発光層部２１のｐ形半導体層（図示せず）及びｎ形半導体層（図示せず）それぞれが、導電ワイヤ１５，１５を介してプリント配線１７，１７に電気的に接続されている。なお、導電ワイヤ１５，１５は、発光素子２から放射される光を妨げないように、断面積の小さいものが用いられている。
ここにおいて、発光素子２としては、紫外～赤外域までどのような波長の光を発するものを用いてもよいが、ここでは、窒化ガリウム系のＬＥＤチップを用いているものとする。また、この発光素子２は、図１における下面側にｎ形半導体層（図示せず）、上面側にｐ形半導体層（図示せず）が形成されており、ｐ形半導体層側から光出力を取り出すから図１の上方を前方として説明する。
【００６２】

また、絶縁基板１６上には発光素子２を囲む枠状の枠材１８が固着されており、枠材１８の内側には発光素子２を封止・保護する封止部１９を設けてある。この封止部１９は、本発明の半導体発光デバイス用部材である透明部材３Ａにより形成されたもので、上記の硬化性ポリシロキサン組成物でポッティングを行なうことにより形成できる。

しかして、本実施形態の発光装置１Ａは、発光素子２と、透明部材３Ａとを備えているため、発光装置１Ａの耐光性、耐熱性を向上させることができる。また、封止部３Ａにクラックや剥離が起きにくいため、封止部３Ａの透明性を高めることが可能となる。

【００６３】

さらに、従来に比べて光色むらや光色ばらつきを少なくすることができるとともに、外部への光の取り出し効率を高めることができる。すなわち、封止部３Ａを、曇りや濁りがなく透明性が高いものとすることができるため、光色の均一性に優れ、発光装置１Ａ間の光色ばらつきもほとんどなく、発光素子２の光の外部への取り出し効率を従来に比べて高めることができる。また、発光物質の耐候性を高めることができ、従来に比べて発光装置１Ａの長寿命化を図ることが可能となる。

【００６４】

［Ｂ．蛍光を利用する実施形態］

〔実施形態Ｂ〕

実施形態Ｂは、封止部３Ａに適宜蛍光体を添加して蛍光体部を形成する以外は、実施形態Ａに準じた構成とすることができる。封止部３Ａに添加する蛍光体の種類、量は、半導体発光装置に要求される出射光のスペクトルにより適宜選択される。なお、蛍光体部は発光装置１Ａの上部に積層するように配置してもよい。

【実施例】

【００６５】

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、それらは本発明の説明を目的とするものであって、本発明をこれらの態様に限定することを意図したものではない。

［実施例１］

（Ａ）両末端がシラノール基で封鎖されたポリジメチルシロキサン(Ｓｉ－ＯＨ：０．１３ｍｍｏｌ／ｇ)１００重量部、（Ｂ）両末端がトリメチルシリル基で封鎖されたメチルヒドロシロキサン－ジメチルシロキサン共重合体（粘度２０mm^2／ｓ、Ｓｉ－Ｈ：７．５ｍｍｏｌ／ｇ）７．２３重量部、（Ｃ）白金錯体触媒としてモメンティブ製ＸＣ８６－２５０　０．２３重量部、（Ｄ－１）２－エチルヘキサン酸セリウム４９％　ｉｎ　２－エチルヘキサン酸、Ｃｅ１２％（和光純薬工業株式会社）０．００３重量部、（Ｅ）１－エチニル－１－シクロヘキサノール０．００６重量部、を秤量、混合し、硬化性ポリシロキサン組成物を得た。

硬化性ポリシロキサン組成物２．２ｇを直径５ｃｍのポリテトラフルオロエチレン製シャーレに入れ、真空デシケーター内で数分間脱気した後、恒温器中、１００℃にて１時間、１５０℃にて５時間保持し、厚さ約１ｍｍのエラストマー状硬化物を得た。

【００６６】

［実施例２～６、参考例１、比較例１～４］

Ｄ成分として、以下の化合物を用いた以外は、実施例１と同様にして、表１に示す組成の硬化性ポリシロキサン組成物と、厚さ約１ｍｍのエラストマー状硬化物を得た。

（Ｄ－１）２-エチルヘキサン酸セリウム４９％　ｉｎ　２-エチルヘキサン酸、Ｃｅ１２％（和光純薬工業株式会社）

（Ｄ－２）８％オクチル酸インジウム（新興化学工業株式会社）

（Ｄ－３）Ｚｉｒｃｏｎｙｌ　２－ｅｔｈｙｌｈｅｘａｎｏａｔｅ　ｉｎ　ｍｉｎｅｒａｌ　ｓｐｉｒｉｔｓ（～６％Ｚｒ）（ＳＴＲＥＭ　ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ）

（Ｄ－４）２－エチルヘキサン酸亜鉛ミネラルスピリット溶液（Ｚｎ：１５％）（和光純薬工業株式会社）

（Ｄ－５）ＮａｎｏＴｅｋ　Ｐｏｗｄｅｒ　CeO_2（シーアイ化成株式会社）

（Ｄ－６）ＵＥＰ酸化ジルコニウム　ZrO_2（第一稀元素化学工業株式会社）

【００６７】
表１に示す各試験方法は次の通りである。
［ショアＡ硬度］
厚さ約１ｍｍのエラストマー状硬化物を中心から放射線状に６等分したピースを６枚重ね、ショアＡ硬度を測定した。測定後のピースをテフロン（登録商標）板の上に円形に並べて２３０℃の恒温器で５００時間保持した後、ピースを６枚重ね、ショアＡ硬度を測定した。
［重量変化］
厚さ約１ｍｍのエラストマー状硬化物を２３０℃の恒温器で５００時間保持した後、重量を測定し、初期値と比較した。
［クラック試験］
厚さ約１ｍｍのエラストマー状硬化物を中心から放射線状に６等分した１／６のピースをアルミ板にのせ、２６０℃の電気炉で２４時間保持し、室温に冷ました後、クラックの有無を目視観察した。
【００６８】
【表１】

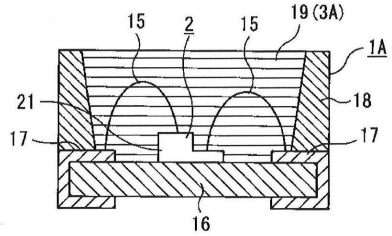
表１

		実施例						参考例	比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	1	2	3	4
D成分		D-1	D-1	D-2	D-3	D-4	D-1	D-5	−	−	D-1	D-6
組成物（質量部）	A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	B	7.23	7.23	7.23	7.23	7.23	13.64	4.96	7.23	13.63	7.23	4.94
	C	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.24	0.22	0.23	0.24	0.23	0.22
	D	0.003	0.022	0.028	0.074	0.027	0.015	0.105	0	0	0.0005	1.052
	E	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006	0.007	0.006	0.006
D成分の金属元素(ppm) ※1		3	24	21	41	38	17	814	0	0	0.6	7330
Si-H/Si-OH		4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	7.8	2.8	4.1	7.8	4.1	2.8
硬度(ショアA)	初期値	15	19	22	21	20	17	13	20	20	17	9
	230℃500時間	31	27	63	56	61	39	51	79	78	75	20
重量変化	230℃500時間	97.2	96.6	90.6	90.7	90.1	96.8	97.0	86.6	88.9	88.6	92.0
クラック試験	260℃24時間	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG	NG	OK
硬化物外観	厚み1mm	透明	透明	透明	透明	透明	透明	半透明	透明	透明	透明	不透明

※１：（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計重量に対する値

【００６９】
比較例では、２３０℃５００時間経過後の硬度変化と重量変化が共に大きく、クラック試験で概ねＮＧであった。酸化ジルコニウムの添加量が多い比較例４は、クラック試験では問題無かったものの硬化物が不透明であった。
Ｃｅを有効量添加した組成物は、２３０℃５００時間経過後の重量変化が顕著に小さい。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　猿渡　洋孝
福岡県北九州市八幡西区黒崎城石１番１号　三菱化学株式会社内

審査官　土橋　敬介

(56)参考文献　特開２００７－０６３３８８（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２５６６７０（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－１８８００９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｌ　８３／０６
Ｃ０８Ｋ　５／０９８
Ｃ０８Ｌ　８３／０５
Ｈ０１Ｌ　３３／５６