

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-155136

(P2017-155136A)

(43) 公開日 平成29年9月7日(2017.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/08 (2006.01)	CO8L 83/08	4J002
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04	4J246
CO8L 83/06 (2006.01)	CO8L 83/06	
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	
CO8K 3/20 (2006.01)	CO8K 3/20	

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-39769 (P2016-39769)
 (22) 出願日 平成28年3月2日 (2016.3.2)

(71) 出願人 503447036
 サムスン エレクトロニクス カンパニー
 リミテッド
 大韓民国・16677・キョンギド・ス
 ウォン-シ・ヨントン-ク・サムスン-ロ
 ・129
 (74) 代理人 100088605
 弁理士 加藤 公延
 (74) 代理人 100101890
 弁理士 押野 宏
 (72) 発明者 神谷 亮介
 神奈川県横浜市鶴見区菅沢町2-7 株式
 会社サムスン日本研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物及びそれを用いて形成される光学部材

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】屈折率が高く、かつ光学的透明性に優れた光学部材を形成することが可能な無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物の提供。

【解決手段】無機酸化物粒子の表面への結合に関与する表面結合用官能基と第1の架橋性官能基とを有する第1の硬化性シリコーン樹脂と、無機酸化物粒子の表面への結合に関与する表面結合用官能基と第2の架橋性官能基とを有する第2の硬化性シリコーン樹脂と、表面結合用官能基を介して第1の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子と、表面結合用官能基を介して第2の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子と、を含む無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。第1の架橋性官能基と第2の架橋性官能基とは、エネルギー印加により結合可能であり、無機酸化物粒子の平均一次粒子径は1~40nmである樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

硬化性シリコーン樹脂と無機酸化物粒子とを含む無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物において、

無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第 1 の架橋性官能基とを有する第 1 の硬化性シリコーン樹脂と、

無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第 2 の架橋性官能基とを有する第 2 の硬化性シリコーン樹脂と、

前記表面結合用官能基を介して前記第 1 の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子と、

前記表面結合用官能基を介して前記第 2 の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子と

を含み、

前記第 1 の架橋性官能基と前記第 2 の架橋性官能基とは、エネルギー印加により結合可能であり、

前記無機酸化物粒子の平均一次粒子径は 1 nm 以上 40 nm 以下である無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 2】

前記第 1 の架橋性官能基と前記第 2 の架橋性官能基との結合を促進する触媒を含む請求項 1 に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 3】

無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基を有する非硬化性シリコーン樹脂を含み、

前記非硬化性シリコーン樹脂は、前記表面結合用官能基を介して前記無機酸化物粒子の表面に結合している請求項 1 又は 2 に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 4】

前記非硬化性シリコーン樹脂は、分子量の異なる複数の樹脂から構成される請求項 3 に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 5】

前記第 1 及び第 2 の架橋性官能基の組合せは、ヒドロシリル基及びビニル基、エポキシ基及び酸無水物基、又はアクリル基及びアクリル基である請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 6】

前記表面結合用官能基は、カルボキシ基、スルホニル基、又はリン酸基である請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 7】

前記無機酸化物粒子は、ジルコニア、チタニア、セリア、及びチタン酸バリウムからなる群から選択される少なくとも 1 種類を含む請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 8】

前記第 1 及び第 2 の架橋性官能基の組合せは、ヒドロシリル基及びビニル基であり、

前記触媒は、ヒドロシリル化反応を促進する触媒である請求項 2 に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 9】

前記触媒は、白金を含む請求項 8 に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物

【請求項 10】

前記エネルギー印加は加熱である請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

請求項 1 から 10 のいずれか 1 項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を、前記第 1 の架橋性官能基と前記第 2 の架橋性官能基とを結合することにより硬化させてなる光学部材。

【請求項 1 2】

前記無機酸化物粒子の体積割合は、10 体積%以上である請求項 1 1 に記載の光学部材。

【請求項 1 3】

400 nm 以上 800 nm 以下の波長における全光線透過率は、80%以上である請求項 1 1 又は 1 2 に記載の光学部材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物及びそれを用いて形成される光学部材に関する。

【背景技術】

【0002】

LED (Light Emitting Diode) 装置では、実装される LED チップを保護するため、エポキシ樹脂やシリコーン樹脂などの透明な樹脂によって LED チップを封止している。

【0003】

LED チップ封止用のエポキシ樹脂として、フェニル基を有するビスフェノール A 型のエポキシ樹脂やクレゾールノボラック型のエポキシ樹脂が用いられている。このようなエポキシ樹脂を封止樹脂として用いる場合、熱や光により発生するラジカルによって封止樹脂が酸化劣化して、黄変が生じる。このため、LED チップ封止用のエポキシ樹脂として、耐黄変性を向上させた水素添加型のエポキシ樹脂を用いる場合がある。しかしながら、このようなエポキシ樹脂を封止樹脂として用いる場合でも、LED 装置の短波長化や高輝度化に伴って、LED チップから放出されるエネルギーが増加すると、封止樹脂が黄変して、LED 装置の輝度が低下する。

【0004】

一方、LED チップ封止用のシリコーン樹脂として、ジメチルシリコーン樹脂を用いる場合がある。ジメチルシリコーン樹脂は、エポキシ樹脂と比較して耐熱性や耐光性に優れている。しかしながら、ジメチルシリコーン樹脂の屈折率 n_D は 1.4 程度と低く、LED チップの屈折率より小さい。このため、LED チップから放出される光は、臨界角より小さな角度でジメチルシリコーン樹脂に入射すると、ジメチルシリコーン樹脂との界面で全反射する。全反射が生じると、光の取り出し効率が低下して、LED 装置の輝度が低下する。

【0005】

そこで、シリコーン樹脂を高屈折率化するために、フェニル基を有するシリコーン樹脂を用いる手法が検討されている。しかしながら、フェニル基は紫外光を吸収してラジカルを発生するため、LED 装置の短波長化に伴って、エポキシ樹脂の場合と同様に、封止樹脂が酸化劣化して、黄変が生じる。また、出力 1 W 以上のハイパワー LED 装置に適用した場合、発生する熱によって劣化する。

【0006】

また、耐熱性や耐光性を維持した状態でシリコーン樹脂を高屈折率化するために、熱的安定性に優れ、かつ屈折率の高いジルコニアなどの無機酸化物粒子をシリコーン樹脂に混合する手法が検討されている。ジルコニアなどの無機酸化物粒子をシリコーン樹脂に混合する場合、無機酸化物粒子の粒子径が数百 nm 以上であると、シリコーン樹脂との屈折率差から粒子表面での光の散乱が生じて、混合物が白濁する。透明な混合物を得るためには、シリコーン樹脂に混合する無機酸化物粒子の粒子径を数十 nm 以下にする必要がある。しかしながら、無機酸化物粒子の表面は一般的に水酸基で覆われており、親水性が高い。

10

20

30

40

50

このため、粒子径が数十nm以下であるナノメートルサイズの無機酸化物粒子をシリコーン樹脂のような疎水性物質に混合すると、無機酸化物粒子が凝集し、無機酸化物粒子は均一に分散しない。その結果、混合物が白濁し、光学部材に求められる透明性を維持できない。

【0007】

無機酸化物粒子を凝集させることなく、シリコーン樹脂に均一に分散させるために、シランカップリング剤などの表面処理剤により無機酸化物粒子の表面を疎水化させる手法が多く用いられている。しかしながら、表面処理剤により無機酸化物粒子の表面を疎水化すると、表面処理剤自体の立体障害による未反応の粒子表面水酸基や、表面処理剤の加水分解産物由来の未反応水酸基などの多くの水酸基が残存する。このため、無機酸化物粒子の疎水化は進行しない。従って、シリコーン樹脂のような疎水性物質に混合すると、無機酸化物粒子は凝集する。

10

【0008】

特許文献1には、無機酸化物粒子の表面を疎水化させるとともに、残存する水酸基を低減させるために、無機酸化物粒子を一次表面修飾、二次表面修飾した後に、さらに残存水酸基を無くするためにアルキルシラザン系表面処理剤により三次表面修飾をする手法が開示されている。しかしながら、この手法では、多量の表面修飾剤と多段階の表面修飾工程を要することから生産性が低くなる。また、この手法では、屈折率が1.4程度の表面修飾剤を粒子重量以上に使用するため、表面修飾された無機酸化物粒子の屈折率が低くなる。また、この手法で表面修飾された無機酸化物粒子は、低粘度のシリコーン樹脂に分散させることはできるが、LEDチップ封止用に一般的に用いられている1~10Pa・sの高粘度のシリコーン樹脂に分散させることは困難である。

20

【0009】

特許文献2には、LEDチップ封止用に一般的に用いられる高粘度のシリコーン樹脂に無機酸化物粒子を分散させるために、表面修飾剤としてシリコーン樹脂を用いる手法が開示されている。この手法では、表面修飾剤として用いるシリコーン樹脂の末端に、無機酸化物粒子の表面と結合可能な官能基を設けて、無機酸化物粒子の表面に高分子量のシリコーン樹脂を結合させる。その結果、マトリックスとなる高粘度のシリコーン樹脂に無機酸化物粒子を分散させることを可能にしている。しかしながら、無機酸化物粒子の表面をシリコーン樹脂で修飾すると、シリコーン樹脂の分子量が大きいため、修飾層の膜厚が厚くなり、マトリックスとなるシリコーン樹脂に分散できる無機酸化物粒子が少なくなり、屈折率上昇の効果が出にくい。

30

【0010】

非特許文献1では、マトリックスとなるシリコーン樹脂を用いることなく、無機酸化物粒子と表面修飾剤として用いるシリコーン樹脂とから構成されるマトリックスフリー型のシリコーン樹脂-無機酸化物粒子複合体が提案されている。表面修飾剤として用いるシリコーン樹脂の分子量を変えて、修飾層の膜厚を調節することにより、複合体中に入れられる無機酸化物粒子の量を調節することによって、屈折率を1.6まで向上させることができる。また、無機酸化物粒子の表面を修飾するシリコーン樹脂間を硬化剤で架橋することにより、樹脂粘度が上昇することが報告されている。この場合、シリコーン樹脂間を架橋する硬化剤がマトリックスとなるため、無機酸化物粒子とマトリックスが相分離し、白濁することが懸念される。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2009-173757号公報

【特許文献2】米国特許出願公開第2014/0343233号明細書

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】RSC Adv., 2015, 5, 14788-14795

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

このため、本発明は、上述した問題点に鑑みてなされたものであり、マトリックスとなるシリコン樹脂や硬化剤を用いることなく、屈折率が高く、かつ光学的透明性に優れた光学部材を形成することが可能な無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物及びそれを用いて形成される光学部材を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者は、上述した目的を達成するために鋭意検討し、無機酸化物粒子の表面を特定のシリコン樹脂で修飾し、そのシリコン樹脂を介して無機酸化物粒子間を結合して硬化することにより、ナノメートルサイズの無機酸化物粒子を凝集させることなく均一分散させることができるという知見を得るに至った。

10

【0015】

本発明は、この知見に基づいてなされたものであり、以下の構成を有する。

【0016】

(構成1)

硬化性シリコン樹脂と無機酸化物粒子とを含む無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物において、

無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第1の架橋性官能基とを有する第1の硬化性シリコン樹脂と、

20

無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第2の架橋性官能基とを有する第2の硬化性シリコン樹脂と、

前記表面結合用官能基を介して前記第1の硬化性シリコン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子と、

前記表面結合用官能基を介して前記第2の硬化性シリコン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子と

を含み、

前記第1の架橋性官能基と前記第2の架橋性官能基とは、エネルギー印加により結合可能であり、

30

前記無機酸化物粒子の平均一次粒子径は1nm以上40nm以下である無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物。

【0017】

(構成2)

前記第1の架橋性官能基と前記第2の架橋性官能基との結合を促進する触媒を含む構成1に記載の無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物。

【0018】

(構成3)

無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基を有する非硬化性シリコン樹脂を含み、

40

前記非硬化性シリコン樹脂は、前記表面結合用官能基を介して前記無機酸化物粒子の表面に結合している構成1又は2に記載の無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物。

【0019】

(構成4)

前記非硬化性シリコン樹脂は、分子量の異なる複数の樹脂から構成される構成3に記載の無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物。

【0020】

(構成5)

前記第1及び第2の架橋性官能基の組合せは、ヒドロシル基及びビニル基、エポキシ基及び酸無水物基、又はアクリル基及びアクリル基である構成1から4のいずれか1項に

50

記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【0021】

(構成6)

前記表面結合用官能基は、カルボキシ基、スルホニル基、又はリン酸基である構成1から5のいずれか1項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【0022】

(構成7)

前記無機酸化物粒子は、ジルコニア、チタニア、セリア、及びチタン酸バリウムからなる群から選択される少なくとも1種類を含む構成1から6のいずれか1項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

10

【0023】

(構成8)

前記第1及び第2の架橋性官能基の組合せは、ヒドロシリル基及びビニル基であり、前記触媒は、ヒドロシリル化反応を促進する触媒である構成2に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

【0024】

(構成9)

前記触媒は、白金を含む構成8に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物

【0025】

(構成10)

前記エネルギー印加は加熱である構成1から9のいずれか1項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物。

20

【0026】

(構成11)

構成1から10のいずれか1項に記載の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を、前記第1の架橋性官能基と前記第2の架橋性官能基とを結合することにより硬化させる光学部材。

【0027】

(構成12)

前記無機酸化物粒子の体積割合は、10体積%以上である構成11に記載の光学部材。

30

【0028】

(構成13)

400nm以上800nm以下の波長における全光線透過率は、80%以上である構成11又は12に記載の光学部材。

【発明の効果】

【0029】

上述したように、本発明に係る無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物によれば、表面結合用官能基を介して第1の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合した無機酸化物粒子と、表面結合用官能基を介して第2の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合した無機酸化物粒子とを含む。第1の硬化性シリコーン樹脂は第1の架橋性官能基を有し、第2の硬化性シリコーン樹脂は第2の架橋性官能基を有する。無機酸化物粒子の平均一次粒子径は1nm以上40nm以下である。このため、この無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、第1の架橋性官能基と第2の架橋性官能基とが結合して、第1の硬化性シリコーン樹脂と第2の硬化性シリコーン樹脂とが架橋することにより硬化する。その際、無機酸化物粒子間が第1の硬化性シリコーン樹脂と第2の硬化性シリコーン樹脂とを介して結合する。従って、ナノメートルサイズの無機酸化物粒子をシリコーン樹脂中に高濃度で均一に分散させることができる。

40

【0030】

また、本発明に係る光学部材によれば、上述した無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を、第1の架橋性官能基と第2の架橋性官能基とを結合することにより硬化させて

50

なるものである。このため、ナノメートルサイズの無機酸化物粒子が、シリコーン樹脂中に高濃度で均一に分散しているため、屈折率が高く、かつ光学的透明性に優れた光学部材を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【0031】

以下、本発明の実施の形態について、具体的に説明する。なお、以下の実施の形態は、本発明を具体化する際の形態であって、本発明をその範囲内に限定するものではない。

【0032】

A．無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物

この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第1の架橋性官能基とを有する第1の硬化性シリコーン樹脂と、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第2の架橋性官能基とを有する第2の硬化性シリコーン樹脂と、表面結合用官能基を介して第1の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子と、表面結合用官能基を介して第2の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子とを含む。第1の架橋性官能基と第2の架橋性官能基とは、エネルギーを印加することにより結合可能である。

また、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、第1の硬化性シリコーン樹脂の第1の架橋性官能基と第2の硬化性シリコーン樹脂の第2の架橋性官能基との結合を促進する触媒を含むことが好ましい。

さらに、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基を有する非硬化性シリコーン樹脂を含む場合がある。非硬化性シリコーン樹脂は、表面結合用官能基を介して無機酸化物粒子の表面に結合している。非硬化性シリコーン樹脂は、架橋性官能基を有していない。非硬化性シリコーン樹脂を用いることにより、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成される光学部材の硬さを調整することができる。

【0033】

(1) 硬化性シリコーン樹脂

第1の硬化性シリコーン樹脂は、シリコーン主鎖と、シリコーン主鎖に結合する表面結合用官能基及び第1の架橋性官能基とを有する。同様に、第2の硬化性シリコーン樹脂は、シリコーン主鎖と、シリコーン主鎖に結合する表面結合用官能基及び第2の架橋性官能基とを有する。第1及び第2の硬化性シリコーン樹脂の表面結合用官能基は、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する。

第1及び第2の硬化性シリコーン樹脂のシリコーン主鎖の構造として、ジメチルシリコーン構造、メチルフェニルシリコーン構造、ジフェニルシリコーン構造などが挙げられる。また、シリコーン主鎖の構造は、それらの構造が組み合わさったもの（例えば、シリコーン主鎖が、ジメチルシリコーン構造の部分とジメチルフェニルシリコーン構造の部分とから構成される場合）であってもよい。第1の硬化性シリコーン樹脂と第2の硬化性シリコーン樹脂とは、同じ構造のシリコーン主鎖を有するものでもあってよいし、異なる構造のシリコーン主鎖を有するものでもあってよい。1つの無機酸化物粒子に、同じシリコーン主鎖の構造を有する第1の硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよいし、異なるシリコーン主鎖の構造を有する第1の硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよい。同様に、1つの無機酸化物粒子に、同じシリコーン主鎖の構造を有する第2の硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよいし、異なるシリコーン主鎖の構造を有する第2の硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよい。

無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物にエネルギーを印加することにより、第1の硬化性シリコーン樹脂の第1の架橋性官能基と第2の硬化性シリコーン樹脂の第2の架橋性官能基とは結合可能である。そのような第1及び第2の架橋性官能基の組合せとして、ヒドロシル基及びビニル基、エポキシ基及び酸無水物基、アクリル基及びアクリル基などが挙げられる。無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物中、第1の架橋性官能基

と第2の架橋性官能基は同じモル量で含まれていることが好ましい。第1及び第2の架橋性官能基のシリコン主鎖への結合位置は、シリコン主鎖の末端であってもよいし、末端以外のシリコン主鎖の間であってもよい。

第1及び第2の硬化性シリコン樹脂は、表面結合用官能基を介して無機酸化物粒子の表面に結合している。表面結合用官能基が無機酸化物粒子表面の水酸基と結合している。そのような表面結合用官能基として、カルボキシ基、スルホニル基、リン酸基などが挙げられる。これらを表面結合用官能基として用いると、無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物が透明になりやすい。第1の硬化性シリコン樹脂と第2の硬化性シリコン樹脂とは、同じ表面結合用官能基を有するものであってもよいし、異なる表面結合用官能基を有するものであってもよい。また、1つの無機酸化物粒子に、同じ表面結合用官能基を有する第1の硬化性シリコン樹脂が結合する場合であってもよいし、異なる表面結合用官能基を有する第2の硬化性シリコン樹脂が結合する場合であってもよい。同様に、1つの無機酸化物粒子に、同じ表面結合用官能基を有する第1の硬化性シリコン樹脂が結合する場合であってもよいし、異なる表面結合用官能基を有する第2の硬化性シリコン樹脂が結合する場合であってもよい。表面結合用官能基のシリコン主鎖への結合位置は、シリコン主鎖の末端であってもよいし、末端以外のシリコン主鎖の間であってもよい。

硬化性シリコン樹脂の粘度は、 $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは、 $0.005 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下である。粘度が $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えると、無機酸化物含有硬化性シリコン樹脂組成物を液体状態に保つことができないため、好ましくない。粘度が $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、無機酸化物粒子を分散させにくくなるため、好ましくない。また、粘度が $0.005 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、揮発成分が発生するため、好ましくない。非硬化性シリコン樹脂の粘度は、分子量により制御することができる。すなわち、非硬化性シリコン樹脂は、粘度が $0.001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下の範囲である分子量のものを用いる。

【0034】

(2) 無機酸化物粒子

無機酸化物粒子は、個数平均の平均一次粒子径が 1 nm 以上 40 nm 以下であり、好ましくは、 1 nm 以上 10 nm 以下、より好ましくは、 1 nm 以上 5 nm 以下である。平均一次粒子径が 40 nm を超えると、レイリー散乱が起こりやすくなるため、好ましくない。また、「 1 nm 」は無機酸化物粒子として存在できる大きさ下限である。

無機酸化物粒子は、有機溶媒中で凝集せずに分散して存在している状態のものを用いることが好ましい。

無機酸化物粒子として、ジルコニア、チタニア、セリア、及びチタン酸バリウムからなる群から選択される少なくとも1種類を含むものを用いることが好ましい。

第1の硬化性シリコン樹脂が結合している無機酸化物粒子と第2の硬化性シリコン樹脂が結合している無機酸化物粒子とは、同じ材料を含むものであってもよいし、異なる材料を含むものであってもよい。

無機酸化物粒子は、第1の硬化性シリコン樹脂が表面に結合しているものと、第2の硬化性シリコン樹脂が表面に結合しているものに分けられる。ただし、光学部材の屈折率及び光学的透明性や、光学部材の硬度に影響を与えない範囲において、第1の硬化性シリコン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子に、第2の硬化性シリコン樹脂が結合していてもよいし、第2の硬化性シリコン樹脂が表面に結合している無機酸化物粒子に、第1の硬化性シリコン樹脂が結合していてもよい。

【0035】

(3) 触媒

使用する触媒は、第1及び第2の架橋性官能基の組合せに依存する。

第1及び第2の架橋性官能基の組合せがヒドロシル基及びビニル基である場合、ヒドロシル化反応を促進する触媒を用いる。ヒドロシル化反応を促進する触媒のうち、熱で活性化するものとして、白金を含むもの、パラジウムを含むものなどが挙げられる。白

金は、ヒドロシリル化反応後も無色透明であるため、ヒドロシリル化反応を促進する触媒として好ましい。

第1及び第2の架橋性官能基の組合せがエポキシ基及び酸無水物基である場合、重合反応を促進する触媒を用いる。重合反応を促進する触媒として、3級アミン、3級アミン塩、イミダゾール、ホスフィンなどが挙げられる。

第1及び第2の架橋性官能基の組合せがアクリル基及びアクリル基である場合、ラジカル反応を促進する触媒を用いる。ラジカル反応を促進する触媒として、アゾ化合物、過酸化化合物などが挙げられる。

【0036】

(4) 非硬化性シリコーン樹脂

非硬化性シリコーン樹脂は、シリコーン主鎖と、シリコーン主鎖に結合する表面結合用官能基とを有する。非硬化性シリコーン樹脂の表面結合用官能基は、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する。

非硬化性シリコーン樹脂のシリコーン主鎖の構造として、ジメチルシリコーン構造、ジメチルフェニルシリコーン構造、ジフェニルシリコーン構造などが挙げられる。また、シリコーン主鎖の構造は、それらの構造が組み合わさったもの（例えば、シリコーン主鎖が、ジメチルシリコーン構造の部分とジメチルフェニルシリコーン構造の部分とから構成される場合）であってもよい。1つの無機酸化物粒子に、同じシリコーン主鎖の構造を有する非硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよいし、異なるシリコーン主鎖の構造を有する非硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよい。

非硬化性シリコーン樹脂は、表面結合用官能基を介して無機酸化物粒子の表面に結合している。そのような表面結合用官能基として、カルボキシ基、スルホニル基、リン酸基などが挙げられる。1つの無機酸化物粒子に同じ表面結合用官能基を有する非硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよいし、異なる表面結合用官能基を有する非硬化性シリコーン樹脂が結合する場合であってもよい。

非硬化性シリコーン樹脂は、分子量の異なる複数の樹脂から構成される場合がある。

【0037】

(5) エネルギー印加

この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を硬化させる際、エネルギーを印加する。エネルギー印加は、加熱、光照射などにより行うことができる。この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成される光学部材を、LED装置に実装されるLEDチップの封止樹脂として用いる場合には、エネルギー印加を加熱により行うことが好ましい。

【0038】

(6) 無機酸化物粒子及びシリコーン樹脂の含有量

この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物中の無機酸化物粒子及びシリコーン樹脂（第1の硬化性シリコーン樹脂、第2の硬化性シリコーン樹脂、非硬化性シリコーン樹脂）の含有量は、以下のように決められる。

まず、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成される光学部材の屈折率の目標値を決める。

目標値が決まると、屈折率の目標値に達するために必要な無機酸化物粒子の体積割合（体積％）が決まる。この体積割合（体積％）は、使用するシリコーン樹脂（第1の硬化性シリコーン樹脂、第2の硬化性シリコーン樹脂、非硬化性シリコーン樹脂）の種類に依存する。

体積割合（体積％）が決まると、その体積割合（体積％）を確保するために必要な無機酸化物粒子の含有量（重量％）が決まる。

無機酸化物粒子の含有量（重量％）が決まると、無機酸化物粒子が必要とする体積割合（体積％）を確保するように、第1の硬化性シリコーン樹脂及び第2の硬化性シリコーン樹脂のそれぞれの分子量及び含有量（重量％）を調整する。また、非硬化性シリコーン樹脂を用いる場合には、非硬化性シリコーン樹脂の分子量及び含有量（重量％）も調整する

10

20

30

40

50

。また、非硬化性シリコーン樹脂が分子量の異なる複数の樹脂から構成される場合には、非硬化性シリコーン樹脂を構成する個々の樹脂の分子量及び含有量（重量％）も調整する。

シリコーン樹脂の分子量が大きくなれば、無機酸化物粒子の含有量（重量％）を高くすることができない。一方、シリコーン樹脂の分子量が小さくなれば、無機酸化物粒子の含有量（重量％）を高くすることはできるが、無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物の流動性が低下する。また、非硬化性シリコーン樹脂を用いず、硬化性シリコーン樹脂だけを用いる場合、無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成される光学部材が硬くなりすぎる。また、無機酸化物粒子の体積割合（体積％）が同じ場合、無機酸化物粒子の粒子径が大きくなるにしたがって、シリコーン樹脂の分子量を大きくする必要が

10

ある。また、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成される光学部材を、LED装置に実装されるLEDチップの封止樹脂として用いる場合、シリコーン樹脂の粘度はLEDチップ封止用に一般的に用いられている1～10Pa・sであることが好ましい。これらの点も考慮して、第1の硬化性シリコーン樹脂及び第2の硬化性シリコーン樹脂のそれぞれの分子量及び含有量（重量％）、非硬化性シリコーン樹脂の分子量及び含有量（重量％）、非硬化性シリコーン樹脂を構成する個々の樹脂の分子量及び含有量（重量％）を調整する。

20

【0039】

B．光学部材

この実施の形態の光学部材は、上述した無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を、第1の硬化性シリコーン樹脂の第1の架橋性官能基と第2の硬化性シリコーン樹脂の第2の架橋性官能基とを結合することにより硬化させてなるものである。

30

無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物にエネルギーを印加することにより、第1の硬化性シリコーン樹脂の第1の架橋性官能基と第2の硬化性シリコーン樹脂の第2の架橋性官能基とが結合する。

【0040】

光学部材は、無機酸化物粒子の体積割合（体積％）が10体積％以上であることが好ましく、より好ましくは、15体積％以上である。無機酸化物粒子の体積割合（体積％）が10体積％以上であると、屈折率を十分に向上させることができる。

【0041】

光学部材は、400nm以上800nm以下の波長における全光線透過率が、60％以上であることが好ましく、より好ましくは、80％以上である。

40

【0042】

従来のように、表面修飾された無機酸化物粒子とマトリックスとなるシリコーン樹脂とを混合する手法では、得られる光学部材中の無機酸化物粒子間の距離は、マトリックスの存在によりばらつく。これに対し、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、第1の架橋性官能基を有する第1のシリコーン樹脂で表面修飾された無機酸化物粒子と第2の架橋性官能基を有する第2のシリコーン樹脂で表面修飾された無機酸化物粒子とを混合するものである。このため、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を用いて形成される光学部材中の無機酸化物粒子間には、第1の硬化性シリコーン樹脂と第2の硬化性シリコーン樹脂とを介して結合する。従って、無機酸化物粒子間の距離のばらつきは小さい。

50

【 0 0 4 3 】

なお、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、光学部材の屈折率及び光学的透明性や、光学部材の硬度に影響を与えない範囲において、酸化劣化防止剤、蛍光体、その他の添加剤などを含んでいてもよい。

【 0 0 4 4 】

C．無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物及び光学部材の製造方法

この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物及び光学部材は、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第1の架橋性官能基とを有する第1の硬化性シリコーン樹脂を形成する第1の硬化性シリコーン樹脂形成工程と、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基と第2の架橋性官能基とを有する第2の硬化性シリコーン樹脂を形成する第2の硬化性シリコーン樹脂形成工程と、無機酸化物粒子の分散液を形成する粒子分散液形成工程と、無機酸化物粒子の分散液中に、第1の硬化性シリコーン樹脂を添加し、無機酸化物粒子の表面に第1の硬化性シリコーン樹脂を結合して、第1の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子を形成する第1の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程と、第1の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液を形成する第1の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子分散液形成工程と、無機酸化物粒子の分散液中に、第2の硬化性シリコーン樹脂を添加し、無機酸化物粒子の表面に第2の硬化性シリコーン樹脂を結合して、第2の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子を形成する第2の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程と、第2の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液を形成する第2の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子分散液形成工程と、第1の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液と第2の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液とを混合し、その後、混合物から溶媒を留去することにより、ゲル状物を形成するゲル状物形成工程と、ゲル状物にエネルギーを印加することにより、第1の硬化性シリコーン樹脂の第1の架橋性官能基と第2の硬化性シリコーン樹脂の第2の架橋性官能基とを結合し、硬化物を形成する硬化物形成工程とを行うことにより、製造することができる。ゲル状物形成工程により得られるゲル状物が、無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物に該当し、硬化物形成工程により得られる硬化物が、光学部材に該当する。

また、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物が第1の硬化性シリコーン樹脂の第1の架橋性官能基と第2の硬化性シリコーン樹脂の第2の架橋性官能基との結合を促進する触媒を含む場合には、ゲル状物形成工程において、所定の触媒を添加する。

さらに、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物が無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基を有する非硬化性シリコーン樹脂を含む場合には、無機酸化物粒子の表面への結合に關与する表面結合用官能基を有する非硬化性シリコーン樹脂を形成する非硬化性シリコーン樹脂形成工程を行う。そして、第1の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程において、無機酸化物粒子の分散液中に、第1の硬化性シリコーン樹脂と共に、非硬化性シリコーン樹脂を添加し、無機酸化物粒子の表面に第1の硬化性シリコーン樹脂と非硬化性シリコーン樹脂とを結合させる。同様に、第2の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程において、無機酸化物粒子の分散液中に、第2の硬化性シリコーン樹脂と共に、非硬化性シリコーン樹脂を添加し、無機酸化物粒子の表面に第2の硬化性シリコーン樹脂と非硬化性シリコーン樹脂とを結合させる。

【 0 0 4 5 】

以下、表面結合用官能基としてリン酸基を用い、第1の架橋性官能基としてヒドロシル基を用い、第2の架橋性官能基としてビニル基を用い、また、触媒及び非硬化性シリコーン樹脂を用い、さらに、エネルギー印加を加熱により行う場合について、無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物及び光学部材の製造方法を具体的に説明する。

【 0 0 4 6 】

(1) 第1の硬化性シリコーン樹脂形成工程

第1の硬化性シリコーン樹脂形成工程は、リン酸基とヒドロシル基とを有する第1の

硬化性シリコーン樹脂を形成する工程である。

この工程では、先ず、両末端にヒドロシル基を有するシリコーン樹脂を溶媒に溶解させる。その溶液中に、ビニルホスホン酸を添加する。ビニルホスホン酸は、ヒドロシル基に対して0.5当量となる量を添加する。さらに、その溶液中に、ヒドロシル化反応を促進する触媒を添加する。その後、その溶液を、所定の温度で攪拌し、シリコーン樹脂のヒドロシル基とビニルホスホン酸のビニル基とを結合させる。その後、溶液から沈殿物を取り出し、一方の末端にリン酸基を有し、他方の末端にヒドロシル基を有する第1の硬化性シリコーン樹脂を得る。

【0047】

(2) 第2の硬化性シリコーン樹脂工程

第2の硬化性シリコーン樹脂工程は、リン酸基とビニル基とを有する第2の硬化性シリコーン樹脂を形成する工程である。

この工程では、先ず、一方の末端にヒドロシル基を有し、他方の末端にビニル基を有するシリコーン樹脂を溶媒に溶解させる。その溶液中に、ビニルホスホン酸を添加する。ビニルホスホン酸は、ヒドロシル基に対して5.0当量となる量を添加する。さらに、その溶液中に、ヒドロシル化反応を促進する触媒を添加する。その後、その溶液を、所定の温度で攪拌し、シリコーン樹脂のヒドロシル基とビニルホスホン酸のビニル基とを結合させる。その後、溶液から沈殿物を取り出し、一方の末端にリン酸基を有し、他方の末端にビニル基を有する第2の硬化性シリコーン樹脂を得る。

【0048】

(3) 非硬化性シリコーン樹脂形成工程

非硬化性シリコーン樹脂形成工程は、リン酸基を有する非硬化性シリコーン樹脂を形成する工程である。

この工程では、先ず、末端にメチロール基を有するシリコーン樹脂を溶媒に溶解させる。その溶液中に、塩化ホスホリルを添加する。塩化ホスホリルは、メチロール基に対して過剰量を添加する。その後、その溶液を、所定の温度で攪拌し、シリコーン樹脂のメチロール基と塩化ホスホリルとを結合させる。その後、その溶液中に、水を添加し、塩化ホスホリルの未反応の塩素基を水酸基に置換する。その後、溶液から沈殿物を取り出し、末端にリン酸基を有する非硬化性シリコーン樹脂を得る。

【0049】

(4) 粒子分散液形成工程

粒子分散液形成工程は、無機酸化物粒子の分散液を形成する工程である。

この工程では、先ず、個数平均の平均一次粒子径が1nm以上40nm以下である無機酸化物粒子が所定の有機溶媒中に分散している無機酸化物粒子分散液を用意する。その分散液中に、脂肪族カルボン酸を添加する。その後、その分散液を、所定の温度で攪拌し、無機酸化物粒子の表面に脂肪族カルボン酸を結合させる。その後、分散液から沈殿物を取り出し、取り出した沈殿物に溶媒を添加し、脂肪族カルボン酸で修飾された無機酸化物粒子の分散液を得る。

【0050】

(5) 第1の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程

第1の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程は、無機酸化物粒子の分散液中に、第1の硬化性シリコーン樹脂と非硬化性シリコーン樹脂とを添加し、無機酸化物粒子の表面に第1の硬化性シリコーン樹脂と非硬化性シリコーン樹脂とを結合して、第1の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子を形成する工程である。

この工程では、先ず、脂肪族カルボン酸で修飾された無機酸化物粒子の分散液中に、第1の硬化性シリコーン樹脂と非硬化性シリコーン樹脂とを添加する。その後、その分散液を、所定の温度で攪拌し、第1の硬化性シリコーン樹脂及び非硬化性シリコーン樹脂のリン酸基を介して、第1の硬化性シリコーン樹脂及び非硬化性シリコーン樹脂を無機酸化物粒子の表面に結合させる。その後、分散液から沈殿物を取り出し、第1の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子を得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

(6) 第 1 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子分散液形成工程

第 1 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子分散液形成工程は、第 1 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液を形成する工程である。

この工程では、第 1 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子を溶媒に添加して、第 1 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液を得る。

【 0 0 5 2 】

(7) 第 2 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程

第 2 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程は、無機酸化物粒子の分散液中に、第 2 の硬化性シリコーン樹脂を添加し、無機酸化物粒子の表面に第 2 の硬化性シリコーン樹脂を結合して、第 2 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子を形成する工程である。

この工程は、上述した第 1 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子形成工程と同様の方法に行う。

【 0 0 5 3 】

(8) 第 2 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子分散液形成工程

第 2 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子分散液形成工程は、第 2 の硬化性シリコーン樹脂修飾された無機酸化物粒子の分散液を形成する工程である。

この工程は、上述した第 1 の硬化性シリコーン樹脂修飾粒子分散液形成工程と同様の方法に行う。

【 0 0 5 4 】

(9) ゲル状物形成工程

ゲル状物形成工程は、第 1 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液と第 2 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液とを混合し、その後、混合物から溶媒を留去することにより、ゲル状物を形成する工程である。

この工程では、先ず、第 1 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子の分散液と第 2 の硬化性シリコーン樹脂修飾された無機酸化物粒子の分散液とを混合する。ここで、混合は、第 1 の硬化性シリコーン樹脂で修飾された無機酸化物粒子と第 2 の硬化性シリコーン樹脂修飾された無機酸化物粒子とが所定の比になるように行う。さらに、ヒドロシリル化反応を促進する触媒を添加する。その後、その混合物が均一になるまで攪拌する。その後、混合物から溶媒を留去し、ゲル状物を得る。

【 0 0 5 5 】

(1 0) 硬化物形成工程

硬化物形成工程は、ゲル状物を加熱することにより、第 1 の硬化性シリコーン樹脂の第 1 の架橋性官能基と第 2 の硬化性シリコーン樹脂の第 2 の架橋性官能基とを結合し、硬化物を形成する工程である。

この工程では、得られたゲル状物を、所定の温度で加熱し、第 1 の硬化性シリコーン樹脂のヒドロシリル基と第 2 の硬化性シリコーン樹脂のビニル基とを結合させ、硬化物を得る。

【 0 0 5 6 】

D . 効果

従来のように、表面修飾された無機酸化物粒子とマトリックスとなるシリコーン樹脂とを混合する手法では、無機酸化物粒子の濃度が 1 ~ 2 0 重量 % 程度の低濃度の場合には、マトリックスとなるシリコーン樹脂に無機酸化物粒子を均一に分散することができる。しかしながら、無機酸化物粒子の濃度が 2 0 重量 % 以上の高濃度になると、粒子間距離が小さくなるため、粒子間のファンデルワールス引力が大きくなり、粒子が凝集する。このため、従来手法では、高濃度の無機酸化物粒子を均一に分散することができず、混合物が白濁する。

これに対し、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、表面結合用官能基を介して第 1 の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合した無機酸化物粒子と、表

10

20

30

40

50

面結合用官能基を介して第2の硬化性シリコーン樹脂が表面に結合した無機酸化物粒子を含む。第1の硬化性シリコーン樹脂は第1の架橋性官能基を有し、第2の硬化性シリコーン樹脂は第2の架橋性官能基を有する。第1の架橋性官能基と第2の架橋性官能基とは、エネルギー印加により結合可能である。無機酸化物粒子の平均一次粒子径は1 nm以上40 nm以下である。このため、この無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、エネルギーを印加することにより、第1の架橋性官能基と第2の架橋性官能基とが結合して、第1の硬化性シリコーン樹脂と第2の硬化性シリコーン樹脂とが架橋することにより硬化する。その際、無機酸化物粒子間が第1の硬化性シリコーン樹脂と第2の硬化性シリコーン樹脂とを介して結合する。

このように、この実施の形態の無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物は、第1の架橋性官能基を有する第1のシリコーン樹脂で表面修飾された無機酸化物粒子と第2の架橋性官能基を有する第2のシリコーン樹脂で表面修飾された無機酸化物粒子とを混合するものであり、マトリックスとなるシリコーン樹脂を用いない。このため、無機酸化物粒子の濃度を50重量%以上の高濃度にすることができる。また、マトリックスとなるシリコーン樹脂を用いないため、無機酸化物粒子の濃度が50重量%以上の高濃度の場合でも、無機酸化物粒子の表面をシリコーン樹脂で十分に修飾することができるため、粒子の凝集を防止することができる。このため、この実施の形態では、無機酸化物粒子が高濃度で均一に分散された透明な無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を得ることができる。

【0057】

また、この実施の形態の光学部材は、上述した無機酸化物含有硬化性シリコーン樹脂組成物を、第1の架橋性官能基と第2の架橋性官能基とを結合することにより硬化させてなるものである。このため、ナノメートルサイズの無機酸化物粒子が、シリコーン樹脂中に高濃度で均一に分散しているため、屈折率が高く、かつ光学的透明性に優れた光学部材を得ることができる。

従って、この実施の形態の光学部材を、LED装置に実装されるLEDチップの封止樹脂として用いると、LEDチップとの屈折率差が減少する。よって、LEDチップから放出される光が封止樹脂に入射する際の反射が低減して、光の取り出し効率が高くなる。その結果、LED装置の発光輝度を向上させることができる。

【実施例】

【0058】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下の実施例は、本発明の一例であって、本発明を限定するものではない。

【0059】

まず、実施例及び比較例の説明に先立って、種々の測定方法について、説明する。

【0060】

<屈折率の測定方法>

屈折率は、日本工業規格：JIS K 7142「プラスチックの屈折率測定方法」に準拠し、アッペ屈折計（株式会社アタゴ製、DR-M2）により測定した。

【0061】

<全光線透過率の測定方法>

全光線透過率は、日本工業規格：JIS K 7361「プラスチック - 透明材料の全光線透過率の試験方法」に準拠し、ヘーズメーター（日本電色製、NDH7000（商品名））により測定した。

【0062】

製造例1.

製造例1では、リン酸基とヒドロシリル基とを有する第1の硬化性シリコーン樹脂の製造方法を説明する。

まず、反応容器内で、両末端にヒドロシリル基を有する、数平均分子量6000のシリコーン樹脂（Gelest製、DMS-H21（商品名））10gをテトラヒドロフラン（THF（略称））100mlに入れ、両末端にヒドロシリル基を有するシリコーン樹脂

10

20

30

40

50

をテトラヒドロフランに溶解させた。その後、その溶液中に、ビニルホスホン酸（東京化成製）180mgを添加した。ビニルホスホン酸は、ヒドロシリル基に対して0.5当量となる量を添加した。その後、その溶液を均一に攪拌した後、Karstedt触媒を、白金濃度がシリコーン樹脂に対して50ppmになるように添加した。その後、その溶液を70℃で一晩攪拌し、シリコーン樹脂のヒドロシリル基とビニルホスホン酸のビニル基とを結合させた。反応終了後、40℃、真空下で、溶液から溶媒を留去した。その後、メタノールを添加して、沈殿物を洗浄した。その後、洗浄に用いたメタノールを捨て、一方の末端にリン酸基を有し、他方の末端にヒドロシリル基を有する第1の硬化性シリコーン樹脂を得た。

【0063】

製造例2.

製造例2では、リン酸基とビニル基とを有する第2の硬化性シリコーン樹脂の製造方法を説明する。

まず、反応容器内で、一方の末端にヒドロシリル基を有し、他方の末端にビニル基を有する、数平均分子量10000のシリコーン樹脂（Gelest製、DMS-HV22（商品名））10gをテトラヒドロフラン（TFE（略称））100mlに入れ、一方の末端にヒドロシリル基を有し、他方の末端にビニル基を有するシリコーン樹脂をテトラヒドロフランに溶解させた。その後、その溶液中に、ビニルホスホン酸（東京化成製）540mgを添加した。ビニルホスホン酸は、ヒドロシリル基に対して5.0当量となる量を添加した。その後、その溶液を均一に攪拌した後、Karstedt触媒を、白金濃度がシリコーン樹脂に対して50ppmになるように添加した。その後、その溶液を70℃で一晩攪拌し、シリコーン樹脂のヒドロシリル基とビニルホスホン酸のビニル基とを結合させた。反応終了後、40℃、真空下で、溶液から溶媒を留去した。その後、メタノールを添加して、沈殿物を洗浄した。その後、洗浄に用いたメタノールを捨て、一方の末端にリン酸基を有し、他方の末端にビニル基を有する第2の硬化性シリコーン樹脂を得た。

【0064】

製造例3.

製造例3では、リン酸基を有する非硬化性シリコーン樹脂の製造方法を説明する。以下の説明は、参考文献「Langmuir 2013、29、1211」に示される方法に基づいている。

まず、反応容器内で、末端にメチロール基を有するシリコーン樹脂（Gelest製、MCR-C12（商品名））20gをトルエン100mlに入れ、末端にメチロール基を有するシリコーン樹脂をトルエンに溶解させた。反応容器内を窒素で置換し、その溶液中にトリエチルアミン2.5mlを添加した後、さらに、氷冷下において、塩化ホスホリル2.0mlを添加した。塩化ホスホリルは、メチロール基に対して過剰量を添加した。その後、その溶液を室温に戻し、3時間攪拌し、シリコーン樹脂のメチロール基と塩化ホスホリルの塩素基とを反応させた。その後、その溶液中に、純水10mlを添加し、塩化ホスホリルの未反応の塩素基を水酸基に置換した。トルエン層を純水を用いた分液操作により洗浄し、過剰に添加した塩化ホスホリルの加水分解物およびトリエチルアミン塩酸塩をトルエン層より除去した。トルエン層を40℃、真空下で溶媒を除去することで、末端にリン酸基を有する、数平均分子量10000の非硬化性シリコーン樹脂を得た。

また、トリエチルアミン0.5ml、塩化ホスホリルの添加量を0.4mlに変更した以外は、同様の方法により、末端にリン酸基を有する、数平均分子量10000の非硬化性シリコーン樹脂を得た。

【0065】

製造例4.

製造例4では、ジルコニア粒子の分散液の製造方法を説明する。

まず、反応容器内で、個数平均の平均一次粒子径が3~4nmのジルコニア粒子が分散した状態で30重量%含まれているメタノール溶液（堺化学製、SZR-M（商品名））100mlに、トルエン50mlとn-オクタン酸15mlを添加した。その後、その溶

10

20

30

40

50

液を、50 で一晩攪拌し、n - オクタン酸のカルボキシ基を介して、n - オクタン酸をジルコニア粒子の表面に結合させた。反応終了後、40、真空下で、溶液から溶媒を除去した。その後、メタノールを添加して、沈殿物を洗浄した。その後、洗浄に用いたメタノールを捨て、n - オクタン酸で修飾されたジルコニア粒子を得た。その後、得られたジルコニア粒子にトルエン100mlを添加し、n - オクタン酸で修飾されたジルコニア粒子の分散液を得た。

【0066】

合成例1 .

合成例1では、第1の硬化性シリコン樹脂と非硬化性シリコン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液の合成方法を説明する。

まず、反応容器内で、製造例4で得られたジルコニア粒子の分散液100gに、製造例1で得られた第1の硬化性シリコン樹脂54gと、製造例3で得られた数平均分子量10000の非硬化性シリコン樹脂16gと、製造例3で得られた数平均分子量1000の非硬化性シリコン樹脂20gとを添加した。その後、その溶液を70で一晩攪拌し、ジルコニア粒子の表面に結合しているn - オクタン酸を、第1の硬化性シリコン樹脂、数平均分子量10000の非硬化性シリコン樹脂、及び数平均分子量1000の非硬化性シリコン樹脂と置換させた。第1の硬化性シリコン樹脂及び非硬化性シリコン樹脂は、リン酸基を介して、ジルコニア粒子の表面に結合する。反応終了後、40、真空下で、溶液から溶媒を除去した。その後、メタノールを添加して、沈殿物を洗浄した。その後、洗浄に用いたメタノールを捨て、第1の硬化性シリコン樹脂と数平均分子量10000の非硬化性シリコン樹脂と数平均分子量1000の非硬化性シリコン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液を得た。

【0067】

合成例2 .

合成例2では、第2の硬化性シリコン樹脂と非硬化性シリコン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液の合成方法を説明する。

まず、反応容器内で、製造例4で得られたジルコニア粒子の分散液100gに、製造例2で得られた第2の硬化性シリコン樹脂54gと、製造例3で得られた数平均分子量10000の非硬化性シリコン樹脂16gと、製造例3で得られた数平均分子量1000の非硬化性シリコン樹脂20gとを添加した。それ以外は、合成例1と同様と同様の手順に従って、第2の硬化性シリコン樹脂と数平均分子量10000の非硬化性シリコン樹脂と数平均分子量1000の非硬化性シリコン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液を得た。

【0068】

合成例3 .

合成例3では、非硬化性シリコン樹脂で修飾されたジルコニア粒子の分散液の合成方法を説明する。

まず、反応容器内で、製造例4で得られたジルコニア粒子の分散液100gに、製造例3で得られた数平均分子量10000の非硬化性シリコン樹脂80gと、製造例3で得られた数平均分子量1000の非硬化性シリコン樹脂20gとを添加した。それ以外は、合成例1と同様と同様の手順に従って、数平均分子量10000の非硬化性シリコン樹脂と数平均分子量1000の非硬化性シリコン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液を得た。

【0069】

表1は、合成例1 - 3で使用した原料を示している。

【0070】

10

20

30

40

【表 1】

表1

化合物名	n-オクタ酸修飾ジルコニア粒子(g)	第1の硬化性シリコーン樹脂(g)	第2の硬化性シリコーン樹脂(g)	非硬化性シリコーン樹脂(g)	非硬化性シリコーン樹脂(g)
合成例1	100	54	—	16	20
合成例2		—	54	16	20
合成例3		—	—	80	20

【0071】

実施例 1 .

先ず、反応容器内で、合成例 1 で得られた、第 1 の硬化性シリコーン樹脂と数平均分子量 10000 の非硬化性シリコーン樹脂と数平均分子量 10000 の非硬化性シリコーン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液と、合成例 2 で得られた、第 2 の硬化性シリコーン樹脂と数平均分子量 10000 の非硬化性シリコーン樹脂と数平均分子量 10000 の非硬化性シリコーン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液とを混合した。混合は、合成例 1 で得られた分散液中の固形分と合成例 2 で得られた分散液中の固形分が、それぞれ 1 g になるように行った。さらに、Karsstedt 触媒を、固形分全体に対して白金濃度が 50 ppm になるように添加した。その後、その混合物が均一になるまで、自転公転ミキサーを用いて攪拌した。その後、40℃、真空下で、混合物から溶媒を留去し、無色透明なゲル状物を得た。得られたゲル状物を、150℃で 1 時間加熱し、第 1 の硬化性シリコーン樹脂のヒドロシル基と第 2 の硬化性シリコーン樹脂のビニル基とを結合させ、無色透明な硬化物を得た。

得られた硬化物の屈折率 n_D は、1.51 であった。実施例 1 で用いた、第 1 の硬化性シリコーン樹脂、第 2 の硬化性シリコーン樹脂、及び非硬化性シリコーン樹脂の主鎖は、ジメチルシリコーン構造である。ジメチルシリコーン樹脂の屈折率 n_D は 1.41 であるため、実施例 1 の硬化物は、ジルコニア粒子を含むことにより、屈折率が向上したと認められる。

また、実施例 1 では、ジメチルシリコーン構造のシリコーン樹脂を用いて、フェニルシリコーン樹脂と同等の屈折率を実現している。このため、実施例 1 の硬化物をハイパワー LED 装置に適用した場合、LED 装置の輝度を向上させ、消費電力の低減をもたらすことができる。

また、得られた硬化物の全光線透過率は、87.5% であり、ジルコニア粒子を含んでも、透明な硬化物が得られたと認められる。

【0072】

比較例 1 .

先ず、合成例 1 で得られた第 1 の硬化性シリコーン樹脂と非硬化性シリコーン樹脂とで修飾されたジルコニア粒子の分散液と、合成例 3 で得られた非硬化性シリコーン樹脂で修飾されたジルコニア粒子の分散液とを混合した。それ以外は、実施例 1 と同様と同様の手順に従った。

比較例 1 では、透明なゲル状物は得られたが、150℃で加熱しても、硬化物が得られず、ゲル状のままであった。

【0073】

以上のように、本発明を実施の形態及び実施例に基づいて詳細に説明したが、本発明はこれに限定されない。該当分野における通常の知識を有する者であれば、本発明の技術的思想内にての変形や改良が可能であることは明白である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 G 77/382 (2006.01) C 0 8 G 77/382

Fターム(参考) 4J002 CP04W CP04X CP05W CP05X CP05Y CP10W CP10X CP10Y CP11W CP11X
CP11Y CP14W CP14X DD047 DE096 DE136 DE186 EC047 EC077 FD157
FD206 GQ05
4J246 AA03 AB01 BA020 BA02X BB020 BB021 BB02X CA010 CA01E CA01U
CA01X CA340 CA34E CA34U CA34X CA530 CA53E CA53U CA53X CA870
CA87E CA87M CA87X FA222 FA322 FA432 FB143 FB203 FC162 FE02
FE22 GA01 HA11 HA29