

(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2017-193631

(P2017-193631A)

(43) 公開日 平成29年10月26日(2017.10.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09C 3/12 (2006.01)	C09C 3/12	4G048
C08K 9/00 (2006.01)	C08K 9/00	4J002
C08L 83/04 (2006.01)	C08L 83/04	4J037
H01L 33/56 (2010.01)	H01L 33/56	5F142
C01G 25/02 (2006.01)	C01G 25/02	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-84580 (P2016-84580)	(71) 出願人	000183266
(22) 出願日	平成28年4月20日 (2016.4.20)		住友大阪セメント株式会社
			東京都千代田区六番町6番地28
		(74) 代理人	100078732
			弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100153866
			弁理士 滝沢 喜夫
		(72) 発明者	原田 健司
			東京都千代田区六番町6番地28 住友大
			阪セメント株式会社内
		(72) 発明者	大塚 剛史
			東京都千代田区六番町6番地28 住友大
			阪セメント株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 表面修飾無機粒子含有分散液、シリコーン樹脂組成物、硬化体、光学部材、発光装置、及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】従来よりも短時間で表面修飾無機粒子が分散媒中に分散し、かつ分散液の分散安定性及び保管安定性に優れる表面修飾無機粒子含有分散液を提供する。

【解決手段】ヒドロシリル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子と、分散媒とを含有する表面修飾無機粒子含有分散液であって、前記ヒドロシリル基と前記シラノール基との割合が5：95以上50：50以下であり、表面修飾無機粒子含有分散液は、燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法で測定される硫酸イオンを、5ppm以上1000ppm以下含み、前記表面修飾無機粒子の平均分散粒子径は、1nm以上50nm以下である表面修飾無機粒子含有分散液。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒドロシリル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子と、分散媒とを含有する表面修飾無機粒子含有分散液であって、

前記ヒドロシリル基と前記シラノール基との割合が 5 : 95 以上 50 : 50 以下であり、

前記表面修飾無機粒子含有分散液は、燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法で測定される硫酸イオンを、5 ppm 以上 1000 ppm 以下含み、

前記表面修飾無機粒子の平均分散粒子径は、1 nm 以上 50 nm 以下である表面修飾無機粒子含有分散液。

10

【請求項 2】

請求項 1 記載の表面修飾無機粒子含有分散液、及び、ヒドロシリル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子の少なくとも一方と、シリコーン樹脂と、を含有してなるシリコーン樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 2 記載のシリコーン樹脂組成物を硬化してなる硬化体。

【請求項 4】

請求項 3 記載の硬化体を備えてなる光学部材。

【請求項 5】

発光素子が、請求項 3 に記載の硬化体により封止されてなる発光装置。

20

【請求項 6】

請求項 5 記載の発光装置を備えてなる表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表面修飾無機粒子含有分散液、シリコーン樹脂組成物、硬化体、光学部材、発光装置、及び表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコーン樹脂は、透明性、耐熱性、耐光性等の特性が優れ、かつ硬度及びゴム弾性にも優れるため、光半導体封止材及び光導波路材料等として用いられている。特に耐熱性の高いシリコーン樹脂は広く使用されている。

30

しかし、シリコーン樹脂は、屈折率が低いため、LED チップからの光の取り出し効率が低いといった課題がある。また、シリコーン樹脂は、ガスバリア性が低いため、大気中の硫黄成分により反射板が黒色化し、輝度が低下する等の課題がある。

【0003】

上記課題に鑑みて、シリコーン樹脂と無機粒子の複合化により、高屈折率化及びガスバリア性向上といった高性能化の検討がなされている。シリコーン樹脂と無機粒子の複合化には、シラン化合物又はシリコーン化合物を用いて無機粒子の表面を疎水化する必要がある。シラン化合物又はシリコーン化合物による無機粒子への表面修飾方法として、加熱攪拌、高温高圧処理、ホモジナイザー処理、超音波処理及びミル処理等の外部からエネルギーを加えて、無機粒子の表面修飾をしつつ、溶媒中で無機粒子を分散させる方法が提案されている（例えば、特許文献 1 及び 2 参照）。

40

【0004】

また、無機粒子表面の疎水化としては、ケイ素－水素結合（ヒドロシリル基）を有するシラン化合物と疎水性官能基を有する飽和アルキルシランとにより表面修飾された金属酸化物粒子をシリコーン樹脂中に分散させることによって、透明性、屈折率等の光学特性、及び硬度等の機械的特性を兼ね備えた金属酸化物粒子－シリコーン樹脂複合体に関する技術（例えば、特許文献 3 参照）が提案されている。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2008-024524号公報

【特許文献2】国際公開第2011/162293号

【特許文献3】特開2008-106186号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、加熱攪拌による表面修飾方法では、直接溶媒中での反応が困難であるため、無機粒子を一度水に分散させた後に、有機溶媒中で反応させなければならない。そのため製造プロセスが多段階になり製造に時間がかかるという課題があった。 10

また、高温高圧処理、ホモジナイザー処理、超音波処理及びミル処理等の方法では、粒子の解砕は可能であっても、表面修飾が不十分な場合がある。そのため、分散処理直後は表面修飾無機粒子が分散媒中に分散していても、保管中に表面修飾無機粒子が凝集し、平均分散粒子径が大きくなるという課題があった。

また、ヒドロシシル基を有するシラン化合物で表面処理された無機粒子を含有する分散液やシリコーン樹脂組成物は、保存中に水素ガスが発生することがあり、保存状態に特別の配慮が必要である等、改良の余地があった。

【0007】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、具体的には、従来よりも短時間で表面修飾無機粒子が分散媒中に分散し、かつ分散液の分散安定性と保管安定性に優れる表面修飾無機粒子含有分散液、及びこれを用いて得られるシリコーン樹脂組成物、硬化体、光学部材、発光装置、表示装置を提供することを目的とする。 20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者等は、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、下記本発明によれば当該課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は下記のとおりである。

【0009】

〔1〕ヒドロシシル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子と、分散媒とを含有する表面修飾無機粒子含有分散液であって、前記ヒドロシシル基と前記シラノール基との割合が5：95以上50：50以下であり、前記表面修飾無機粒子含有分散液は、燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法で測定される硫酸イオンを、5ppm以上1000ppm以下含み、前記表面修飾無機粒子の平均分散粒子径は、1nm以上50nm以下である表面修飾無機粒子含有分散液。 30

〔2〕前記〔1〕記載の表面修飾無機粒子含有分散液、及び、ヒドロシシル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子の少なくとも一方と、シリコーン樹脂と、を含有してなるシリコーン樹脂組成物。

〔3〕前記〔2〕のシリコーン樹脂組成物が硬化してなる硬化体。

〔4〕前記〔3〕の硬化体を備えてなる光学部材。 40

〔5〕発光素子が、前記〔3〕に記載の硬化体により封止されている発光装置。

〔6〕前記〔5〕に記載の発光装置を備えてなる表示装置。

【発明の効果】

【0010】

従来よりも短時間で表面修飾無機粒子が分散媒中に分散し、かつ分散液の分散安定性と保管安定性に優れる表面修飾無機粒子含有分散液、及びこれを用いて得られるシリコーン樹脂組成物、硬化体、光学部材、発光装置、表示装置を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の表面修飾無機粒子含有分散液、シリコーン樹脂組成物、硬化体、光学部 50

材、発光素子、表示装置のそれぞれに係る実施形態について説明する。

なお、この実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。

【0012】

〔表面修飾無機粒子含有分散液〕

本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液は、特定の表面修飾無機粒子と分散媒とを含有し、特定量の硫酸イオンを含む分散液である。

すなわち、換言すれば、本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液は、ヒドロシリル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子と分散媒を含有し、前記ヒドロシリル基と前記シラノール基との割合が5：95以上50：50以下であり、燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法で測定される硫酸イオンを、5ppm以上1000ppm以下含み、上記表面修飾無機粒子の平均分散粒子径が1nm以上50nm以下である。

【0013】

ヒドロシリル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子とは、ヒドロシリル基と、疎水性官能基と、シラノール基とが、無機粒子表面に直接的にまたは他の基を介して間接的に結合していればよい。ヒドロシリル基と、疎水性官能基と、シラノール基とはそれぞれ単独で無機粒子に表面修飾されていてもよく、ヒドロシリル基と、シラノール基と、疎水性官能基とが、直接的にまたは間接的に結合された状態で、無機粒子に表面修飾されていてもよい。

【0014】

上記のような3種の置換基を共存させ、かつ、ヒドロシリル基とシラノール基との割合（モル比率）を5：95以上かつ50：50以下とすることで、それぞれの機能が複合的に発揮されて、透明性、屈折率等の光学特性、及び硬度等の機械的特性、更には保管安定性を兼ね備えた、表面修飾無機粒子含有分散液が得られる。なお、本明細書において「保管安定性を有する」とは、表面修飾無機粒子含有分散液における水素発生が抑制されることを意味する。

ヒドロシリル基とシラノール基との割合（モル比率）は、10：90以上40：60以下とすることが好ましく、15：85以上30：70以下とすることがより好ましい。

当該割合は、本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液をフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）で測定することにより求めることができる。

【0015】

また、本実施形態の表面修飾無機粒子が、後述するシリコーン樹脂と効率的に反応し、かつシリコーン樹脂との相溶性をも両立する観点から、ヒドロシリル基と疎水性官能基との割合（モル比率）は、2：98以上40：60以下とすることが好ましく、3：97以上22：78以下とすることがより好ましく、10：90以上22：78以下とすることがさらに好ましい。

当該割合は、本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液を、核磁気共鳴（NMR）を用いて解析することにより求めることができる。

【0016】

本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液は、燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法で測定される硫酸イオン濃度が、40ppm以上500ppm以下であることが好ましく、80ppm以上300ppm以下であることがより好ましく、100ppm以上200ppm以下であることがさらに好ましい。

上記範囲の硫酸イオン濃度である表面修飾無機粒子含有分散液であることにより、分散安定性に優れる。

【0017】

分散液中の硫酸イオンの定量方法としては、燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法を用いて測定する。燃焼分解ーイオンクロマトグラフ法による測定は、以下の手順で行う。

測定手順は、表面修飾無機粒子含有分散液100mgを精秤し、仮焼した石英ウールに

10

20

30

40

50

表面修飾無機粒子含有分散液を湿らせて、燃焼分解ユニット（三菱化学アナリティック製自動試料燃焼装置 A Q F - 1 0 0 ）に投入する。

次いで、この熱分解ユニットに、酸素ガスを供給しながら I n l e t 部 1 0 0 0 ℃、O u t l e t 部 1 1 0 0 ℃で熱分解することにより、分散液を気化させてガスを発生させる。

次いで、この発生されたガスを吸収ユニットで吸収液（過酸化水素水）に捕集し、捕集した吸収液をイオンクロマトグラフ分析（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、型番：D i o n e x I C S - 1 6 0 0 ）にて測定する。

【0018】

表面修飾無機粒子含有分散液の平均分散粒子径は、3 nm 以上 4 0 nm 以下であることが好ましく、5 nm 以上 3 5 nm 以下であることがより好ましく、5 nm 以上 3 0 nm 以下であることがさらに好ましい。平均分散粒子径が上記範囲であることにより、透明性に優れた分散液を得ることができる。

平均分散粒子径を上記範囲内にするためには、無機粒子の一次粒子の大きさを制御すればよい。

【0019】

表面修飾無機粒子の平均分散粒子径は、粒度分布計（H O R I B A 社製、型番：S Z - 1 0 0 S P）を用いて測定し、散乱強度における累積散乱強度百分率が 5 0 % のときの粒子径（d 5 0）の値を使用した。

【0020】

本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液は、表面修飾無機粒子を 5 質量 % 含有する分散液を光路長 1 0 mm で測定した時の 4 6 0 nm の透過率が 5 0 % 以上 1 0 0 % 以下であることが好ましく、5 5 % 以上 9 5 % 以下であることがより好ましく、6 0 % 以上 9 0 % 以下であることがさらに好ましい。

【0021】

〔分散媒〕

本実施形態で用いられる分散媒としては、ヒドロシリル基、疎水性官能基、シラノール基と相溶性がよいものであれば特に限定されない。分散媒としては、例えば、アルコール類、ケトン類、芳香族類、飽和炭化水素類、不飽和炭化水素類等の有機溶媒が挙げられる。

これらの溶媒を 1 種以上用いてもよく、2 種以上用いてもよい。

後述するシリコーン樹脂と混合する場合には、芳香環を有する有機溶媒が好ましく、トルエン、キシレン、ベンゼン等が挙げられる。

【0022】

本実施形態の分散液中における表面修飾無機粒子の含有量は、所望の特性に応じて適宜調整すればよく、例えば、1 質量 % 以上 8 0 質量 % 以下が好ましく、5 質量 % 以上 6 0 質量 % 以下がより好ましく、1 0 質量 % 以上 4 0 質量 % 以下がさらに好ましい。

【0023】

〔表面修飾無機粒子含有分散液の製造方法〕

本実施形態の表面修飾無機粒子の製造方法は、無機粒子と、硫酸イオン源と、疎水性官能基とヒドロシリル基を有する表面修飾剤と、分散媒とを混合し、分散機で分散させ、次いで、ヒドロシリル基の一部をシラノール基に変換すればよい。

【0024】

疎水性官能基とヒドロシリル基を有する表面修飾剤とは、疎水性官能基を有する表面修飾剤を 1 種以上と、ヒドロシリル基を有する表面修飾剤を 1 種以上併用してもよく、疎水性官能基とヒドロシリル基を共に含む表面修飾剤を 1 種以上用いてもよい。

【0025】

ヒドロシリル基を含む表面修飾剤は、ヒドロシリル基を有しており、無機粒子の表面に修飾できるものであれば、特に限定されない。

本実施形態のヒドロシリル基を含む表面修飾剤（ヒドロシリル基含有表面修飾剤）は、ヒドロシリル基を有するシラン化合物であることが好ましい。また、本実施形態のヒドロ

10

20

30

40

50

シリル基含有表面修飾剤は、ヒドロシリル基と疎水性官能基を共に含むシラン化合物であることが好ましい。このヒドロシリル基と疎水性官能基を共に含むシラン化合物は、モノマーであることが好ましい。

【0026】

ヒドロシリル基含有表面修飾剤は、式： $H_r Si Y_{4-r}$ （Yは、塩素、水酸基、式： $C_p H_{2p+1} O$ （pは1以上かつ5以下の整数）で表されるアルコキシ基、アセトキシ基、ジメチルアミノ基、またはジエチルアミノ基であり、Yが複数の場合はそれぞれ同じでも異なってもよい。rは1以上かつ3以下の整数である）で表されるヒドロシリル基含有シラン化合物を用いてもよい。rは1であることが好ましい。

ヒドロシリル基と疎水性官能基を共に含む表面修飾剤は、式： $H_r Si X_q Y_{4-q-r}$ （X（疎水性官能基）は、式： $C_n H_{2n+1}$ （nは1以上かつ20以下の整数）で表される飽和アルキル基、フェニル基、シクロヘキシル基、またはベンジル基であり、Xが複数の場合はそれぞれ同じでも異なってもよい。Yは、塩素、水酸基、式： $C_p H_{2p+1} O$ （pは1以上かつ5以下の整数）で表されるアルコキシ基、アセトキシ基、ジメチルアミノ基、またはジエチルアミノ基であり、Yが複数の場合はそれぞれ同じでも異なってもよい。rは1以上かつ2以下の整数である。qは1以上かつ2以下の整数である。r+q=2以上かつ3以下の整数である。）で表されるヒドロシリル基と疎水性官能基を有するシラン化合物であることが好ましい。rは1であることが好ましい。

【0027】

このようなヒドロシリル基含有シラン化合物の代表例としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリスジメチルアミノシラン等が挙げられる。

ヒドロシリル基及び疎水性官能基含有シラン化合物の代表例としては、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、プロピルジクロロシラン、ヘキシルジクロロシラン、デシルジクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジエチルエトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、フェニルジクロロシラン、フェニルメチルクロロシラン、メチルフェニルシラン、ジフェニルシラン、ジメチルジメチルアミノシラン、ジエチルアミノジメチルシラン、ビス（ジメチルアミノ）メチルシラン、ジアセトキシメチルシラン、ジフェニルクロロシラン、トリプロピルシラン、オクチルシラン、ジメチルフェニルシラン、ジエチルアミノジメチルシラン、ブチルジメチルシラン、トリエチルシラン、フェニルシラン、ジメチルアミノメチルシラン、ジエチルメチルシラン、アリルジメチルシラン、ジエチルシラン、ジフェニルメチルシラン、トリフェニルシラン、トリヘキシルシラン、1，4-ビス（ジメチルシリル）ベンゼン等が挙げられる。

【0028】

また、ヒドロシリル基と疎水性官能基とを共に含む表面修飾剤として、ヒドロシリル基及び疎水性官能基を共に含むシロキサン化合物を用いてもよい。このヒドロシリル基及び疎水性官能基を共に含むシロキサン化合物は、モノマーであることが好ましい。

【0029】

このようなシロキサン化合物の代表例としては、1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン、1，1，3，3，5，5-ヘキサメチルシクロトリシロキサン、1，1，1，3，5，5，5-ヘプタメチルトリシロキサン、1，3，5，7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1，1，1，3，5，7，7-オクタメチルテトラシロキサン、トリス（トリメチルシロキシ）シラン、1，3，5，7，9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、ヒドロシリル基含有ジメチルシロキサン、ヒドロシリル基含有メチルフェニルシロキサン、ヒドロシリル基含有ジフェニルシロキサン等が挙げられる。

【0030】

なお、後述のシリコーン樹脂組成物において、シリコーン樹脂（基剤となるポリマー）にフェニル基を含有するシリコーン樹脂を用いる場合、本実施形態の表面修飾剤の中からフェニル基を含有するものを選択することが好ましい。その理由は、フェニル基を含有するシリコーン樹脂の屈折率に対して、表面修飾剤自体が屈折率を低下させる要因とならな

10

20

30

40

50

いようにするためである。

【0031】

疎水性官能基を有する表面修飾剤（疎水性官能基含有表面修飾剤）は、式： $\text{SiX}_m\text{Y}_{4-m}$ （X（疎水性官能基）は、式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ （nは1以上かつ20以下の整数）で表される飽和アルキル基、フェニル基、シクロヘキシル基、またはベンジル基であり、Xが複数の場合はそれぞれ同じでも異なってもよい。Yは、塩素、水酸基、式： $\text{C}_p\text{H}_{2p+1}\text{O}$ （pは1以上かつ5以下の整数）で表されるアルコキシ基、またはアセトキシ基であり、Yが複数の場合はそれぞれ同じでも異なってもよい。mは1以上かつ3以下の整数である）で表される疎水性官能基を有する疎水性官能基含有シラン化合物（以下、「疎水性官能基含有シラン化合物」ということがある）ことが好ましい。

本実施形態の疎水性官能基含有表面修飾剤は、換言すれば、ヒドロシリル基を有さず、かつ、疎水性官能基を有する表面修飾剤である。

【0032】

このような疎水性官能基含有表面修飾剤としての疎水性官能基含有シラン化合物の代表例としては、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン、n-プロピルトリクロロシラン、ヘキシルトリクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、オクタデシルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ヘキシルメチルジクロロシラン、デシルメチルジクロロシラン、トリメチルシラノール、トリエチルシラノール、トリフェニルシラノール、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、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、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

また、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、アセトキシトリエチルシラン、アセトキシトリフェニルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシメチルフェニルシラン、ジエトキシドデシルメチルシラン、ジメチルエトキシフェニルシラン、メトキシトリメチルシラン、メトキシトリエチルシラン、エトキシトリフェニルシラン等が挙げられる。

【0033】

表面修飾剤の合計量は、後述するシリコーン樹脂との相溶性を勘案して適宜調整すればよい。表面修飾剤の合計量は、例えば、無機粒子に対して、5質量%以上200質量%以下であることが好ましく、20質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、30質量%以上70質量%以下であることがさらに好ましい。

ヒドロシリル基含有表面修飾剤は、無機粒子に対して、1質量%以上30質量%以下含有されることが好ましく、1質量%以上15質量%以下含有されることがより好ましい。疎水性官能基表面修飾剤は、無機粒子に対して、4質量%以上180質量%以下含有されることが好ましく、10質量%以上90質量%以下含有されることがより好ましい。このような条件で無機粒子を表面修飾することで、表面修飾剤が、無機粒子に、シリコーン樹脂への架橋剤としての機能と疎水性をバランスよく付与することが可能となる。

【0034】

なお、前記「ヒドロシリル基の一部をシラノール基に変換する」とは、ヒドロシリル基含有表面修飾剤により修飾された無機粒子表面のヒドロシリル基の水素の一部を水酸基に置換することで、ヒドロシリル基の一部をシラノール基に変換している。ここで「置換することで、・・・変換」とするとは、加水分解等によりヒドロシリル基から水素を脱離させ水酸基をケイ素に結合させて、シラノール基とするものである。置換量は、ヒドロシリル

10

20

30

40

50

基とシラノール基との割合が5：95以上かつ50：50以下となるように適宜調整すればよい。

このようにシラノール基をより多く生成させることにより、水酸基同士あるいは残存するヒドロシリル基と水酸基との縮合反応をより促進することが可能となる。なお、加水分解の方法は、ヒドロシリル基に対して直接水を作用させて加水分解させてもよく、それ以外にも、例えば、ヒドロシリル基とアルコールを反応させてアルコキシ基を生成し、このアルコキシ基を最終的にシラノール基に変換する等の、異なる官能基を一旦経由する方法を用いてもよい。

【0035】

ヒドロシリル基含有表面修飾剤のヒドロシリル基は、無機粒子に付加重合型シリコーンにおける架橋剤（オルガノハイドロジェンポリシロキサン）としての機能を兼ね備えさせるためのものである。しかし、過剰に存在するヒドロシリル基は、水素の発生源となってしまうので、保管安定性が悪くなる原因となる。すなわち、ヒドロシリル基は、表面修飾無機粒子含有分散液中に存在する僅かな水分、酸や塩基等により徐々に加水分解され、水素を放出し、シラノール基に変換されてしまう。このため、容器の破裂や引火等の危険性があり、冷蔵保存等保存環境に気を配る必要が生じている。

表面修飾無機粒子含有分散液から水分、酸、塩基を完全に排除できればヒドロシリル基が過剰に残存していても問題ない。しかし、表面修飾無機粒子含有分散液中の水分を完全に除去することは非常に困難であり、また、本実施形態では製造過程で酸添加の必要があるため、これらの完全な除去は難しい。

また、ヒドロシリル基を過剰に排除した場合には、シリコーン樹脂と混合して複合体とした場合に機械的強度に劣るため好ましくない。

そこで本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液では、ヒドロシリル基とシラノール基の割合を所定の範囲としたので、水素の発生が抑制されて保管安定性に優れ、かつシリコーン樹脂と複合化した場合の特性にも優れるのである。

【0036】

本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液中のヒドロシリル基とシラノール基との割合は5：95以上50：50以下であるが、当該割合とするには、本実施形態の表面修飾剤の量や添加する水分の量を調整すればよい。

【0037】

表面修飾後は分散媒中で加水分解するが、ヒドロシリル基を加水分解等により水素を脱離させ、最終的にシラノール基に置換する方法は、加水分解前の分散液に水分を添加し、加温する等して加水分解反応を促進させる方法が好ましい。水分の添加量としては、表面修飾無機粒子に対して50ppm以上10000ppm以下が好ましく、100ppm以上5000ppm以下であることがより好ましい。

本実施形態の表面修飾剤で無機粒子を表面処理し、水を添加して加水分解反応が進行した結果、本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液には、水分が含有されることとなる。本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液には、カールフィッシャー水分計（平沼社製、型番：AQ-2000）で測定される水分量が5ppm以上200ppm以下であることが好ましく、6ppm以上150ppm以下であることがより好ましい。

【0038】

ヒドロシリル基をシラノール基に変換するためには、加水分解前の分散液に酸や塩基が含有されていることが、加水分解反応が促進されるため好ましい。

このような酸や塩基としては例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、アンモニア、アミン化合物、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム等を使用することができる。

【0039】

なお、硫酸イオン源としては、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等が挙げられる。また、分散機としては、ビーズミル、ホモジナイザー、アルティマイザー及び超音波分散機等が挙げられる。

【0040】

10

20

30

40

50

本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液によれば、従来よりも短時間で表面修飾無機粒子が分散媒中に分散し、かつ分散液の分散安定性及び保管安定性に優れる。

【0041】

[シリコン樹脂組成物]

本実施形態のシリコン樹脂組成物は、本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液及びヒドロシリル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾された表面修飾無機粒子の少なくとも一方と、シリコン樹脂と、を含有してなる。

【0042】

本実施形態のシリコン樹脂組成物は、表面修飾無機粒子を15質量%含有する組成物を光路長0.5mmで測定した時の透過率が75%以上100%以下であることが好ましく、80%以上100%以下であることがより好ましく、85%以上100%以下であることがさらに好ましい。

また、表面修飾無機粒子を30質量%含有する組成物の場合も同様に光路長0.5mmで測定した時の透過率が70%以上100%以下であることが好ましく、75%以上100%以下であることがより好ましく、80%以上100%以下であることがさらに好ましい。

【0043】

本実施形態のシリコン樹脂組成物は、表面修飾無機粒子含有分散液由来の分散媒を含んでいてもよく、除去されていてもよい。すなわち、分散媒は完全に除去してもよく、組成物中に1質量%以上10質量%以下程度残存していてもよく、2質量%以上5質量%以下程度残存していてもよい。

【0044】

シリコン樹脂組成物中の表面修飾無機粒子の含有量は、透明性の高い組成物を得るためには、5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、5質量%以上40質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上35質量%以下であることがさらに好ましい。表面修飾無機粒子の含有量が上記範囲であることで、屈折率上昇効果と透明性に優れたシリコン樹脂組成物を得ることができる。

【0045】

[シリコン樹脂]

シリコン樹脂は、LEDの封止剤に用いられている既知のものであれば特に限定されない。シリコン樹脂としては、例えば、フェニル基を有するシリコン樹脂及び変性シリコン樹脂等を用いることができる。

フェニル基を有するシリコン樹脂としては、具体的には、樹脂構造中のシロキサンポリマーが全てフェニル基からなるフェニルシリコン、及び少なくとも一つのフェニル基とメチル基を配したメチルフェニルシリコン等が挙げられる。

変性シリコン樹脂としては、具体的には、少なくとも一つのフェニル基を配したシロキサン構造とエポキシ基や他の炭化水素を組み合わせた変性シリコン等が挙げられる。変性シリコン樹脂の構造としては、二次元構造の鎖状のものや三次元網状構造のレジン、かご型構造等がある。

硬化前のシリコン樹脂の屈折率及び粘度は、シロキサンポリマーの構造及び鎖長、シロキサンポリマー中のフェニル基及びメチル基の量等に応じて変化することから、硬化前の状態で複数の樹脂を混合及び調整することにより、シリコン樹脂として必要な屈折率を有し、かつ成形性及び作業性のよいシリコン樹脂組成物（未硬化の液状体）を得ることができる。さらに、加える変性シリコン樹脂の種類及び量等を調整することにより、得られる硬化体の硬さ、タック性、基材との密着性等の特性を制御することができる。

【0046】

シリコン樹脂の粘度は、10mPa・s以上100,000mPa・s以下であることが好ましく、100mPa・s以上10,000mPa・s以下であることがより好ましく、1,000mPa・s以上7,000mPa・s以下であることがさらに好ましい。

10

20

30

40

50

【0047】

シリコーン樹脂の硬化方法は、付加硬化型が好ましいので、本実施形態のシリコーン樹脂は、ハイドロジェン基又はアルケニル基のうち少なくとも一方を有することが好ましい。

【0048】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、防腐剤、重合開始剤、重合禁止剤、硬化触媒等の、一般的に用いられる添加剤が含有されていてもよい。

【0049】

[シリコーン樹脂組成物の製造方法]

本実施形態のシリコーン樹脂組成物は、本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液と、シリコーン樹脂とを均一に混合できる方法であれば、特に限定されない。混合後、必要に応じて、表面修飾無機粒子含有分散液に含有されていた分散媒をエバポレーター等で除去してもよい。

【0050】

本発明のシリコーン樹脂組成物によれば、本実施形態の表面修飾無機粒子含有分散液及び当該実施形態に用いられる表面修飾無機粒子の少なくとも一方を含むので、透明性に優れる。

【0051】

[硬化体]

本実施形態の硬化体は、本実施形態のシリコーン樹脂組成物を硬化してなる。

本実施形態の硬化体は、表面修飾無機粒子の含有率が15質量%である場合、厚み（光路長）0.5mmにしたときの透過率が、60%以上100%以下であることが好ましく、65%以上100%以下であることがより好ましく、70%以上100%以下がさらに好ましい。

また、本実施形態の硬化体は、表面修飾無機粒子の含有率が30質量%である場合、厚み（光路長）0.5mmにしたときの透過率が、50%以上100%以下であることが好ましく、55%以上100%以下であることがより好ましく、60%以上100%以下がさらに好ましい。

【0052】

本実施形態のシリコーン樹脂組成物の硬化方法は、シリコーン樹脂の特性に応じて実施すればよく、例えば、熱硬化や電子線硬化等が挙げられる。

本実施形態のシリコーン樹脂組成物中のシリコーン樹脂を付加反応や重合反応により硬化することにより、本実施形態のシリコーン樹脂硬化体が得られる。この際、表面修飾剤とシリコーン樹脂とが架橋重合等により反応すれば、硬化過程で無機粒子とシリコーン樹脂とが相分離することを防げるので、より好ましい。

【0053】

本実施形態の硬化体によれば、本実施形態のシリコーン樹脂組成物を硬化してなるので、透明性に優れる。

【0054】

[光学部材]

本実施形態の光学部材は、本実施形態の硬化体を備えてなるものであり、例えば、マイクロレンズ等が挙げられる。

【0055】

光学部材用の硬化体とするには、本実施形態のシリコーン樹脂組成物を金型やパッケージ等に充填し、硬化させればよい。硬化方法としては、使用するシリコーン樹脂や硬化触媒等に合わせて適宜選択すればよく特に限定されないが、例えば加熱による熱硬化方法等を用いてよい。

【0056】

本実施形態の光学部材によれば、本発明の硬化体を備えてなるので、透明性に優れる。

10

20

30

40

50

【0057】

[発光装置、表示装置]

本実施形態の発光装置は、発光素子が、本実施形態の硬化体により封止されてなる。

【0058】

本実施形態の発光装置は、具体的には、発光ダイオード等の発光素子（チップ）を、上記硬化体により封止したものである。

本実施形態の発光装置では、上記硬化体による封止部分では、例えば、光路長を1mmとした場合に、可視光線に対して透明性を有することが好ましく、特に、460nmの透過率は50%以上であることが好ましい。

【0059】

本実施形態の発光装置によれば、封止部分を本実施形態の硬化体としたので、透明性を維持しつつ、屈折率等の光学特性や硬度等の機械的特性を発現することにより、発光素子の屈折率が高い場合においても、発光素子と本実施形態の硬化体との界面における光損失を抑制することができ、光取り出し効率を向上させることができる。

【0060】

本実施形態の表示装置によれば、本実施形態の硬化体により封止されてなる発光素子を備えてなるので、発光効率を向上させることができる。

【実施例】

【0061】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0062】

本実施例について、各種測定及び評価は下記のように行った。

【0063】

[表面修飾無機粒子の平均分散粒子径]

表面修飾無機粒子の平均分散粒子径は、粒度分布計（HORIBA社製、型番：SZ-100SP）を用いて測定し、散乱強度における累積散乱強度百分率が50%のときの粒子径（ d_{50} ）の値を使用した。

平均分散粒径は、2時間分散処理直後と、10時間分散処理直後と、10時間分散処理し24時間静置したものを測定した。

【0064】

[分散液中の硫酸イオンの定量]

分散液中の硫酸イオンの定量方法としては、燃焼分解－イオンクロマトグラフ法を用いて測定する。測定手順は、表面修飾無機粒子含有分散液100mgを精秤し、仮焼した石英ウールに表面修飾無機粒子含有分散液を湿らせて、燃焼分解ユニット（三菱化学アナリティック製 自動試料燃焼装置AQF-100）に投入した。

次いで、この熱分解ユニットに、酸素ガスを供給しながらInlet部1000℃、Outlet部1100℃で熱分解することにより、分散液を気化させてガスを発生させた。

次いで、この発生させたガスを吸収ユニットで吸収液（過酸化水素水）に捕集し、捕集した吸収液をイオンクロマトグラフ分析（サーモフィッシャーサイエンティフィック社製、型番：Dionex ICS-1600）にて測定した。

【0065】

[ヒドロシシル基とシラノール基との割合（モル比率）]

ヒドロシシル基とシラノール基との割合（モル比率）は、FT-IR法を用いて測定した。すなわち、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光社製、型番：FT/IR-670）で得られた分散液を液膜法にて測定し、 2200 cm^{-1} 近傍のヒドロシシル基に由来する吸収ピークと、 $3500\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ のシラノール基に由来する吸収ピークの面積比を比較して算出した。

【0066】

〔分散液の保管安定性〕

表面修飾無機粒子含有分散液の保管安定性は、金属製の容器に分散液を移し、圧力計を備え付けた蓋で密封し、23℃で保管し、時間の経過に伴う内圧の変化（内圧上昇）を観察した。容器内の圧力がほとんど上昇しないものは、分散液保管中のガス（水素）の発生が抑制されていて、良品であることを示す。容器内の圧力が上昇するものは、分散液保管中のガスの発生が抑制されず、不良品であることを示す。

【0067】

〔シリコン樹脂組成物及び硬化体の透過率〕

シリコン樹脂組成物の透過率は、分光光度計（日本分光社製、V-570）にて積分球を用いて測定した。測定サンプルは、シリコン樹脂組成物を薄層石英セルに挟んで、厚みを0.5mmにした状態のものを用いた。なお、シリコン樹脂組成物中の表面修飾無機粒子の量は15質量%で測定し、得られた組成物の含有量が15質量%よりも多い場合には、シリコン樹脂を添加して、15質量%となるように調整した。

シリコン硬化体の透過率は、分光光度計（V-570、日本分光社製）にて積分球を用いて測定した。測定サンプルは、土手を設けたガラス基板の上に、硬化性シリコン組成物を硬化後の厚みが0.5mmとなるように流し込み、150℃で4時間処理したものをを用いた。なお、シリコン樹脂組成物と硬化体の透過率は、ともに光路長0.5mmで測定した時の波長460nmにおける値を測定値とした。

【0068】

〔実施例1〕

（ジルコニア粒子への表面修飾：表面修飾ジルコニア粒子の作製）

平均一次粒子径が4nmのジルコニア粒子10g（住友大阪セメント社製：酸化ジルコニウム）、トルエン82g、フェニルジクロロシラン5g、分散液中の硫酸イオン濃度が218ppmになるように硫酸を加えて、混合し、ビーズミルで10時間表面修飾処理を行った後、ビーズを除去し、表面修飾ジルコニア粒子含有分散液を得た。

なお、評価用として、ビーズミルで2時間分散したあとの分散液を一部採取し、平均粒子径を評価した。

【0069】

次いで上記表面修飾された酸化ジルコニウムのトルエン分散液95gに純水1gを加え、60℃で24時間攪拌することで、ヒドロシル基の一部をシラノール基に変換した表面修飾ジルコニア粒子のトルエン分散液を作製し、実施例1の表面修飾ジルコニア粒子含有分散液を得た。

【0070】

（シリコン樹脂組成物の作製）

得られたジルコニア粒子含有分散液を10g、シリコン樹脂としてメチルフェニルシリコン樹脂（東レ・ダウコーニング社製OE-6520 屈折率1.54 A液：B液の質量配合比＝1：1（樹脂中に反応触媒含有））8.6gを混合した。ついで、この混合液を減圧乾燥によりトルエンを除去し、表面修飾ジルコニア粒子とメチルフェニルシリコン樹脂（OE-6520）を含有した、実施例1のシリコン樹脂組成物（表面修飾ジルコニア粒子含有量：15質量%）を得た。

【0071】

（硬化体の作製）

このシリコン樹脂組成物を150℃で4時間加熱処理して硬化することで、実施例1の硬化体を得た。

【0072】

得られた実施例1の評価は以下の通り実施した。

- 1) 表面修飾ジルコニア粒子含有分散液中の硫酸イオン濃度
- 2) 表面修飾ジルコニア粒子の平均分散粒径（d50）
- 3) シリコン樹脂組成物及び硬化体の透過率評価
- 4) 表面修飾ジルコニア粒子含有分散液の保管安定性の評価

10

20

30

40

50

結果を表 1 ～ 表 3 に示す。

【 0 0 7 3 】

[比較例 1]

平均一次粒子径が 4 n m のジルコニア粒子 1 0 g （住友大阪セメント社製：酸化ジルコニウム）、トルエン 8 2 g、フェニルジクロロシラン 5 g を混合し、ビーズミルで 1 0 時間表面修飾処理を行った後、ビーズを除去し、比較例 1 の表面修飾ジルコニア粒子含有分散液を得た。

すなわち、実施例 1 の分散液において、硫酸の添加を行わずに分散液を作製し、かつ、ヒドロシリル基をシラノール基に変換するための加水分解反応は行わなかった。

なお、評価用として、ビーズミルで 2 時間分散したあとの分散液を一部採取し、平均粒子径を評価した。

実施例 1 の表面修飾ジルコニア粒子含有分散液を用いる代わりに比較例 1 の表面修飾ジルコニア粒子分散液を用いた以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 のシリコーン樹脂組成物、硬化体を得た。実施例 1 と同様にして評価した結果を表 1 ～ 表 3 に示す。

【 0 0 7 4 】

[参考例 1]

実施例 1 で用いたメチルフェニルシリコーン樹脂そのものを、参考例 1 のシリコーン樹脂組成物とした。この樹脂組成物を、実施例 1 と同様にして硬化させ、参考例 1 の硬化体を得た。実施例 1 と同様にしてシリコーン樹脂組成物及び硬化体の透過率を評価した結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 1 】

[表1]

	硫酸イオン濃度 [ppm]	平均分散粒径(d50) [nm]	ヒドロシリル基とシラノール基の比率 (ヒドロシリル基:シラノール基)	内圧上昇
実施例1	218	28	30:70	ほとんど無し
比較例1	—	35	98:2	有り

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

[表2]

	シリコーン樹脂組成物 透過率 [%]	硬化体透過率 [%]
実施例1	80	82
比較例1	3	7
参考例1	95	97

【 0 0 7 7 】

【 表 3 】

[表3]

	分散処理開始2時間後の 平均分散粒径 [nm]	分散処理開始10時間後の 平均分散粒径 [nm]	分散処理開始10時間後サンプル 24時間静置後の平均分散粒径 [nm]
実施例1	31	28	28
比較例1	751	35	467

【 0 0 7 8 】

実施例 1 と比較例 1 とを比較することにより、ヒドロシリル基、疎水性官能基、及びシラノール基により表面修飾され、前記ヒドロシリル基と前記シラノール基との割合が 5 ： 9 5 以上 5 0 ： 5 0 以下であり、かつ、硫酸イオンを含有させた表面修飾無機粒子含有分散液は、分散液の生産効率、分散安定性及び保管安定性に優れることが確認された。また

、実施例 1 のシリコーン樹脂組成物を硬化体にしたときの、硬化体の透明性に優れることが確認された。

また、実施例 1 の表面修飾ジルコニア粒子含有分散液を、24 時間静置したあとの平均分散粒子径は、28 nm であり、分散直後の平均分散粒子径と同等であり、シラノール基に変換した分散液でも分散安定性に優れることが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明は、半導体発光素子（LED 等）の封止材はもちろんのこと、これ以外の様々な工業分野において、材料や部材等として利用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大友 恵

東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内

Fターム(参考) 4G048 AA01 AC08 AD04

4J002 CP031 DE096 FB096 FB116 FB146 FD016 GP00 GQ01

4J037 AA08 CB23 DD05 FF23

5F142 AA82 CG05 CG14 CG42