

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5922463号  
(P5922463)

(45) 発行日 平成28年5月24日 (2016.5.24)

(24) 登録日 平成28年4月22日 (2016.4.22)

(51) Int.Cl.		F I
CO8L 83/07 (2006.01)		CO8L 83/07
CO8L 83/05 (2006.01)		CO8L 83/05
CO8L 83/06 (2006.01)		CO8L 83/06
CO8G 77/44 (2006.01)		CO8G 77/44
CO8K 5/5419 (2006.01)		CO8K 5/5419

請求項の数 4 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-79251 (P2012-79251)  
 (22) 出願日 平成24年3月30日 (2012.3.30)  
 (65) 公開番号 特開2013-209454 (P2013-209454A)  
 (43) 公開日 平成25年10月10日 (2013.10.10)  
 審査請求日 平成27年2月13日 (2015.2.13)

(73) 特許権者 000110077  
 東レ・ダウコーニング株式会社  
 東京都千代田区大手町一丁目5番1号  
 (72) 発明者 官本 侑典  
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
 コーニング株式会社内  
 (72) 発明者 吉武 誠  
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ  
 コーニング株式会社内

審査官 岡▲崎▼ 忠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (A<sub>1</sub>) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合水酸基およびケイ素原子結合水素原子を有さないオルガノポリシロキサン、または該(A<sub>1</sub>)成分と(A<sub>2</sub>)平均単位式:

$(R^1_2 R^2 SiO_{1/2})_a (R^1_3 SiO_{1/2})_b (SiO_{4/2})_c (HO_{1/2})_d$   
 { 式中、R<sup>1</sup> は同じかまたは異なる炭素原子数1~10のアルキル基であり、R<sup>2</sup> はアルケニル基であり、a、b、cおよびdはいずれも、a + b + c = 1、a / (a + b) = 0.15 ~ 0.35、c / (a + b + c) = 0.53 ~ 0.62、d / (a + b + c) = 0.005 ~ 0.03 を満たす正数である。 }

で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサンの混合物 100質量部、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (A) 成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルとなる量 }、

(C) 一般式:

$R^3 R^4 Si(OR^5)_2$   
 ( 式中、R<sup>3</sup> はグリシドキシアルキル基、エポキシシクロヘキシルアルキル基、エポキシアルキル基、アクリロキシアルキル基、またはメタクリロキシアルキル基であり、R<sup>4</sup> は炭素原子数1~6のアルキル基であり、R<sup>5</sup> は炭素原子数1~4のアルキル基である。 )

で表されるジオルガノジアルコキシシラン 0.01~10質量部、

(D) 一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合水酸基を有し、ケイ素原子結合水素原子を有さない直鎖状オルガノシロキサンオリゴマー 0.01 ~ 10 質量部、および (E) 触媒量のヒドロシリル化反応用触媒 から少なくともなる、光半導体素子を封止あるいは接着するための硬化性シリコーン組成物。

【請求項2】

(A) 成分が (A<sub>1</sub>) 成分と (A<sub>2</sub>) 成分の混合物であり、(A) 成分中の (A<sub>2</sub>) 成分の含有量が 60 質量% 以下である、請求項1記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項3】

光半導体素子、および該素子を封止または接着してなる請求項1または2記載の硬化性シリコーン組成物の硬化物からなる光半導体装置。

10

【請求項4】

光半導体素子が発光ダイオードである、請求項3記載の光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性シリコーン組成物、その硬化物、およびその硬化物を用いた光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロシリル化反応硬化性シリコーン組成物は、耐候性、耐熱性等の特性に優れた硬化物を形成することから、さまざまな用途に使用されている。しかし、この組成物は接着性が乏しいという課題がある。このため、接着付与剤を含有する硬化性シリコーン組成物が提案されている。例えば、特許文献1には、アクリロキシ官能性アルコキシシランまたはメタクリロキシ官能性アルコキシシラン、アルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサン、およびエポキシ官能性アルコキシシランを含有する硬化性シリコーン組成物が提案され、また、特許文献2には、一分子中にケイ素原子に直接結合したアルコキシ基を2つ有するシランカップリング剤、およびほう素系カップリング剤、チタン系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、およびジルコニウム系カップリング剤から選ばれる少なくとも1種を含有する硬化性シリコーン組成物が提案されている。

20

30

【0003】

特許文献1に提案される硬化性シリコーン組成物は、合成繊維材料の被覆組成物に関し、特定のアルコキシシランとアルケニル官能性シラノール末端オルガノポリシロキサンの組み合わせにより、高温高湿条件下において、その硬化物の接着性と透明性が経時的に低下するという課題を解決できることは記載も示唆もない。

【0004】

また、特許文献2に提案される硬化性シリコーン組成物は、高温高湿条件下において、その硬化物の接着性と透明性が経時的に低下するという課題がある。このため、この組成物を光半導体素子の封止剤や接着剤として使用すると、高温高湿条件下での光半導体装置の信頼性が著しく低下するという課題がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特表2008-528788号公報

【特許文献2】特開2010-248384号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、初期の接着性および透明性が優れるとともに、高温高湿下での接着耐久性および透明保持性が優れる硬化物を形成する硬化性シリコーン組成物、このような硬

50

化物、およびこのような硬化物を用いた、信頼性が優れる光半導体装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、

(A) (A<sub>1</sub>) 一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合水酸基およびケイ素原子結合水素原子を有さないオルガノポリシロキサン、または該(A<sub>1</sub>)成分と(A<sub>2</sub>)平均単位式：

$(R^1_2 R^2 SiO_{1/2})_a (R^1_3 SiO_{1/2})_b (SiO_{4/2})_c (HO_{1/2})_d$   
 { 式中、R<sup>1</sup> は同じかまたは異なる炭素原子数1～10のアルキル基であり、R<sup>2</sup> はアルケニル基であり、a、b、cおよびdはいずれも、a + b + c = 1、a / (a + b) = 0.15～0.35、c / (a + b + c) = 0.53～0.62、d / (a + b + c) = 0.005～0.03を満たす正数である。 } 10

で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサンの混合物 100質量部、

(B) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{ (A)成分中のアルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1～10モルとなる量 }、

(C) 一般式：

$R^3 R^4 Si(OR^5)_2$   
 ( 式中、R<sup>3</sup> はグリシドキシアルキル基、エポキシシクロヘキシルアルキル基、エポキシアルキル基、アクリロキシアルキル基、またはメタクリロキシアルキル基であり、R<sup>4</sup> は炭素原子数1～6のアルキル基であり、R<sup>5</sup> は炭素原子数1～4のアルキル基である。 ) 20  
 で表されるジオルガノジアルコキシシラン 0.01～10質量部、

(D) 一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合水酸基を有し、ケイ素原子結合水素原子を有さない直鎖状オルガノシロキサンオリゴマー 0.01～10質量部、および  
 (E) 触媒量のヒドロシリル化反応用触媒  
 から少なくともなる。

【0008】

また、本発明の硬化物は、上記組成物を硬化してなることを特徴とする。

【0009】

さらに、本発明の光半導体装置は、光半導体素子、および該素子を封止または接着してなる上記組成物の硬化物からなることを特徴とする。 30

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、初期の接着性および透明性が優れるとともに、高温高湿下での接着耐久性および透明保持性が優れる硬化物を形成するという特徴がある。また、本発明の硬化物は、初期の接着性および透明性が優れるとともに、高温高湿下での接着耐久性および透明保持性が優れるという特徴がある。さらに、本発明の光半導体装置は、信頼性が優れるという特徴がある。

【発明を実施するための形態】 40

【0011】

はじめに、本発明の硬化性シリコーン組成物を詳細に説明する。

(A)成分は本組成物の主剤であり、(A<sub>1</sub>)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、ケイ素原子結合水酸基およびケイ素原子結合水素原子を有さないオルガノポリシロキサン、または該(A<sub>1</sub>)成分と(A<sub>2</sub>)平均単位式：

$(R^1_2 R^2 SiO_{1/2})_a (R^1_3 SiO_{1/2})_b (SiO_{4/2})_c (HO_{1/2})_d$

で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサンの混合物である。

【0012】

(A<sub>1</sub>)成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、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が例示され、好ましくは、ビニル基である 50

。(A<sub>1</sub>)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。

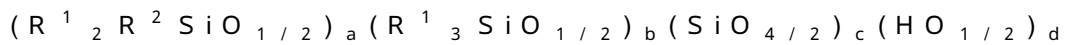
(A<sub>1</sub>)成分の25における粘度は限定されないが、好ましくは、10~10,000,000 mPa・sの範囲内であり、特に好ましくは、50~1,000,000 mPa・sの範囲内である。(A<sub>1</sub>)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状が例示され、好ましくは、直鎖状である。

#### 【0013】

このような(A<sub>1</sub>)成分としては、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

#### 【0014】

(A<sub>2</sub>)成分は本組成物の硬化物に適度な硬さと機械的強度を付与するための任意の成分であり、平均単位式：



で表される。式中、R<sup>1</sup>は同じかまたは異なる炭素原子数1~10のアルキル基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示され、好ましくは、メチル基である。式中、R<sup>2</sup>はアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、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が例示され、好ましくは、ビニル基である。式中、a、b、cおよびdはいずれも、a + b + c = 1、a / (a + b) = 0.15 ~ 0.35、c / (a + b + c) = 0.53 ~ 0.62、d / (a + b + c) = 0.005 ~ 0.03を満たす正数である。本組成物に十分な硬化性を付与するため、a / (a + b)は0.2 ~ 0.3の範囲内の数であることが好ましい。本組成物の硬化物に十分な硬さや機械的強度を付与するため、c / (a + b + c)は0.55 ~ 0.60の範囲内の数であることが好ましい。本組成物の硬化物に十分な接着性や機械的強度を付与するため、d / (a + b + c)は0.01 ~ 0.025の範囲内の数であることが好ましい。

#### 【0015】

(A<sub>2</sub>)成分は任意の成分であるが、本組成物の硬化物に適度な硬さと機械的強度を付与することから、(A)成分は、(A<sub>1</sub>)成分と(A<sub>2</sub>)成分の混合物であることが好ましい。本組成物の取扱性が良好であることから、(A)成分中の(A<sub>2</sub>)成分の含有量は60質量%以下であることが好ましく、特に、15~60質量%の範囲内であることが好ましい。

#### 【0016】

(B)成分は本組成物を硬化するための成分であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(B)成分中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリアル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。(B)成分の25における粘度は限定されないが、好ましくは、1~10,000 mPa・sの範囲内であり、特に好ましくは、5~1,000 mPa・sの範囲内である。(B)成分の分子構造は限定されず、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、環状、分岐鎖状が例示され、好ましくは、直鎖状である。

#### 【0017】

10

20

30

40

50

このような (B) 成分としては、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、 $\text{SiO}_{4/2}$  単位と  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  単位からなるオルガノポリシロキサン、 $\text{SiO}_{4/2}$  単位と  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  単位と  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  単位からなるオルガノポリシロキサン、およびこれらの 2 種以上の混合物が例示される。

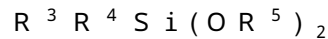
【0018】

(B) 成分の含有量は、(A) 成分中のアルケニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.1 ~ 10 モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.5 ~ 5 モルの範囲内となる量である。これは、(B) 成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物の硬化性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の機械的特性や耐熱性が向上するからである。

10

【0019】

(C) 成分は本組成物の接着性を向上させるための成分であり、一般式：



で表されるジオルガノジアルコキシシランである。式中、 $\text{R}^3$  は、3 - グリシドキシプロピル基、4 - グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；5, 6 - エポキシヘキシル基、9, 10 - エポキシデシル基等のエポキシアルキル基；3 - アクリロキシプロピル基、4 - アクリロキシブチル基等のアクリロキシアルキル基；または 3 - メタクリロキシプロピル基、4 - メタクリロキシブチル基等のメタクリロキシアルキル基である。式中、 $\text{R}^4$  は炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示され、好ましくは、メチル基である。式中、 $\text{R}^5$  は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が例示され、好ましくは、メチル基、エチル基である。

20

【0020】

このような (C) 成分としては、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジエトキシシラン、5, 6 - エポキシヘキシルメチルジメトキシシラン、5, 6 - エポキシヘキシルメチルジエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランが例示される。

30

【0021】

(C) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して 0.01 ~ 10 質量部の範囲内であり、好ましくは、0.1 ~ 10 質量部の範囲内である。これは、(C) 成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の接着性が向上するからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、本組成物の貯蔵安定性が向上するからである。

40

【0022】

(D) 成分は、本組成物を硬化して得られる硬化物の透明性と接着性の維持に寄与する成分であり、一分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合水酸基（いわゆる、シラノール基）を有し、ケイ素原子結合水素原子を有さない直鎖状オルガノシロキサンオリゴマーである。(D) 成分中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、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等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジ

50

ル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、ビニル基である。なお、(D)成分は、一分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有することが好ましい。(D)成分の25における粘度は限定されないが、好ましくは、1~100 mPa・sの範囲内であり、特に好ましくは、1~50 mPa・sの範囲内である。

**【0023】**

このような(D)成分としては、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマー、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサンオリゴマーが例示される。

10

**【0024】**

(D)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して0.01~10質量部の範囲内であり、好ましくは、0.1~10質量部の範囲内である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の透明性を良好に維持できるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の接着性を良好に維持できるからである。

**【0025】**

(E)成分は本組成物の硬化を促進するためのヒドロシリル化反応用触媒である。このような(E)成分としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒であることが好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体が例示され、特に、白金-アルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-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-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサンが例示される。特に、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンであることが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させることができることから、この錯体に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジアリル-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-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加することが好ましく、特に、アルケニルシロキサンを添加することが好ましい。

20

30

**【0026】**

(E)成分の含有量は触媒量であり、本組成物の硬化を促進する量であれば特に限定されないが、本組成物に対して、本成分中の金属原子が質量単位で0.01~500 ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.01~50 ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(E)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物を十分に硬化することができるからであり、一方、上記範囲の上限以下であると、本組成物を硬化して得られる硬化物の透明性が向上するからである。

40

**【0027】**

本組成物には、その他任意の成分として、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。この反応抑制剤の含有量は限定されないが、(A)成分100質量部に対して0.0001~5質量部の範囲内であることが好ましい。

**【0028】**

50

また、本組成物には、接着性を向上させるため、チタニウム イソプロポキシド、チタニウム イソブトキシド、チタニウム ジ-イソプロポキシド ビス(2,4-ペンタンジオネート)、チタニウム ジ-イソプロポキシド ビス(テトラメチルヘプタンジオネート)、チタニウム ジ-イソプロポキシド ビス(エチルアセトアセテート)等の有機チタン化合物；アルミニウム アセチルアセトネート、アルミニウム ジ-s-ブトキシド エチルアセトアセテート、アルミニウム ジ-イソプロポキシド エチルアセトアセテート等の有機アルミニウム化合物；ジルコニウム n-ブトキシド、ジルコニウム ジ-n-ブトキシド ビス(2,4-ペンタンジオネート)、ジルコニウム 2,4-ペンタンジオネート等の有機ジルコニウム化合物；アイロン 2,4-ペンタンジオネート、アイロン テトラメチルヘプタンジオネート等の有機鉄化合物等の有機金属化合物を含有してもよい。

10

**【0029】**

本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、シリカ、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛等の無機質充填剤；ポリメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粉末；耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤、溶剤等を含有してもよい。

**【0030】**

本組成物は、室温あるいは加熱により硬化が進行するが、迅速に硬化させるためには加熱することが好ましい。加熱温度としては、50～200の範囲内であることが好ましい。

20

**【0031】**

本発明の硬化物は、上記組成物を硬化してなることを特徴とする、この硬化物の硬さは限定されないが、好ましくは、JIS K 6253に規定のタイプAデュロメータ硬さが20～99の範囲内であり、特に好ましくは、30～95の範囲内である。これは、硬化物の硬さが上記範囲の下限以上であると、硬化物の表面タックが小さくなり、硬化物同士の密着やごみの付着を抑制できるからであり、上記範囲の上限以下であると、硬化物にクラックが生じ難くなるからである。

**【0032】**

この硬化物は高温高湿下での透明保持性が優れるが、上記組成物を光半導体素子の封止剤や接着剤として使用した場合、光半導体装置の信頼性を向上させるため、その硬化物(光路長1.0mm)の、25℃、波長450nmにおける初期光透過率をT1(%)、前記硬化物を85℃、85%RHの条件下で1,000時間暴露した後の光透過率をT2(%)としたとき、光透過率の変化率 $[(T2/T1) \times 100]$ が90%以上であることが好ましく、特に、95%以上であることが好ましい。

30

**【0033】**

また、この硬化物は高温高湿下での接着耐久性が優れるが、上記組成物を光半導体素子の封止剤や接着剤として使用した場合、光半導体装置の信頼性を向上させるため、その硬化物の、25℃、ポリフタルアミド(PPA)板に対する初期接着力をS1(%)、前記硬化物を85℃、85%RHの条件下で1,000時間暴露した後の接着力をS2(%)としたとき、接着力の変化率 $[(S2/S1) \times 100]$ が80%以上であることが好ましく、特に、90%以上であることが好ましい。

40

**【0034】**

次に、本発明の光半導体装置について詳細に説明する。

本発明の光半導体装置は、光半導体素子、および該素子を封止または接着してなる上記組成物の硬化物からなることを特徴とする。この光半導体素子としては、発光ダイオード(LED)、半導体レーザ、フォトダイオード、フォトトランジスタ、固体撮像、フォトカプラ用発光体と受光体が例示され、好ましくは、発光ダイオード(LED)である。

**【0035】**

発光ダイオード(LED)装置では、発光ダイオード(LED)の上下左右から発光するので、光半導体装置の構成部品は、光を吸収するものは好ましくなく、光透過率が高い

50

か、反射率の高い材料が選ばれる。光半導体素子が搭載される基板もその例外でない。この基板としては、銀、金、銅等の導電性金属；アルミニウム、ニッケル等の非導電性の金属；PPAやLCP等の白色顔料を混合した熱可塑性樹脂；エポキシ樹脂、BT樹脂、ポリイミド樹脂やシリコン樹脂等の白色顔料を含有する熱硬化性樹脂；アルミナ、窒化アルミナ等のセラミックスが例示される。本発明の光半導体装置では、上記の組成物を使用しているため、光半導体素子および基板に対して接着性が良好であり、光半導体装置の信頼性を向上することができる。

#### 【0036】

本発明の光半導体装置を図1により詳細に説明する。図1は光半導体装置の代表例である単体の表面実装型発光ダイオード(LED)装置の断面図である。図1の発光ダイオード(LED)装置は、ポリフタルアミド(PPA)樹脂製筐体1内のダイパッド3上に発光ダイオード(LED)チップ5が接着材4によりダイボンディングされている。発光ダイオード(LED)チップ5とインナーリード2は、ボンディングワイヤ6によりワイヤボンディングされ、封止材7により該筐体内壁とともに封止されている。この光半導体装置では、封止材7を形成する組成物として、上記の組成物が使用されている。

10

#### 【実施例】

#### 【0037】

本発明の硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、物性値は25における値であり、硬化物の特性は次のようにして測定した。

20

#### 【0038】

##### [硬化物の硬さ]

硬化性シリコン組成物を150で1時間加熱して硬化物を作製した。この硬化物の硬さをJIS K 6253に規定されたタイプAデュロメータを用いて測定した。

#### 【0039】

次に、この硬化物を85、85%RHの条件下で1,000時間暴露した。高温高湿処理後の硬化物の硬さを上記と同様に測定した。

#### 【0040】

##### [硬化物の光透過率]

硬化性シリコン組成物を150で1時間加熱して、光路長1.0mmの硬化物を作製した。この硬化物の波長450nmにおける光透過率を測定した。

30

#### 【0041】

次に、この硬化物を85、85%RHの条件下で1,000時間暴露した。高温高湿処理後の硬化物の光透過率を上記と同様に測定した。

#### 【0042】

##### [硬化物の接着力]

2枚のポリフタルアミド(PPA)樹脂板(幅25mm、長さ50mm、厚さ1mm)間にポリテトラフルオロエチレン樹脂製スペーサ(幅10mm、長さ20mm、厚さ1mm)を挟み込み、その隙間に硬化性シリコン組成物を充填し、クリップで留め、150の熱風循環式オープン中で1時間加熱して前記組成物を硬化させた。室温に冷却後、クリップとスペーサを外した試験片を引張試験機により水平反対方向に引張って、硬化物の接着力を測定した。

40

#### 【0043】

また、上記の試験片を85、85%RHの条件下で1,000時間暴露した。高温高湿処理後の試験片について、上記と同様にして、硬化物の接着力を測定した。

#### 【0044】

##### [実施例1~4、比較例1~5]

次の成分を表1に示す組成で均一に混合して硬化性シリコン組成物を調製した。なお、式中、Viはビニル基を表し、Meはメチル基を示す。また、表中、SiH/Viは、硬化性シリコン組成物において、(A-1)~(A-4)成分中のビニル基の合計1モルに

50



対する ( B - 1 ) ~ ( B - 2 ) 成分中のケイ素原子結合水素原子の合計モル数を示し、光線透過率の変化率は、初期の光線透過率に対する高温高湿処理後の光線透過率の変化率を示し、接着力の変化率は、初期の接着力に対する高温高湿処理後の接着力の変化率を示す。

【 0 0 4 5 】

( A - 1 ) 成分：粘度 3 6 0 m Pa · s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン ( ビニル基の含有量 = 0 . 4 4 質量 % )

( A - 2 ) 成分：粘度 1 1 , 0 0 0 m Pa · s の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン ( ビニル基の含有量 = 0 . 1 4 質量 % )

( A - 3 ) 成分：2 5 において白色固体状で、トルエン可溶性である、平均単位式：  
 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.13}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.45}(\text{SiO}_{4/2})_{0.42}(\text{HO}_{1/2})_{0.01}$

10

で表されるオルガノポリシロキサンレジン ( ビニル基の含有量 = 3 . 4 質量 % )

( A - 4 ) 成分：2 5 において白色固体状で、トルエン可溶性である、平均単位式：  
 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.38}(\text{SiO}_{4/2})_{0.47}(\text{HO}_{1/2})_{0.01}$

で表されるオルガノポリシロキサン ( ビニル基の含有量 = 4 . 2 質量 % )

( B - 1 ) 成分：粘度 5 m Pa · s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体 ( ケイ素原子結合水素原子の含有量 = 1 . 4 質量 % )

20

( B - 2 ) 成分：粘度 2 0 m Pa · s の分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ポリメチルヒドロジェンシロキサン ( ケイ素原子結合水素原子含有量 = 1 . 5 7 質量 % )

( C - 1 ) 成分：3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

( C - 2 ) 成分：3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン

( C - 3 ) 成分：3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

( C - 4 ) 成分：3 - アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン

( D - 1 ) 成分：粘度 4 0 m Pa · s であり、分子鎖両末端がケイ素原子結合水酸基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合オリゴマー

( E - 1 ) 成分：白金の 1 , 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体の 1 , 3 - ジビニルテトラメチルジシロキサン溶液 ( 白金金属の含有量 = 4 , 0 0 0 p p m )

30

( F - 1 ) 成分：3 , 5 - ジメチル - 1 - オクチン - 3 - オール

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	本 発 明				比 較 例						
	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	比較例 4	比較例 5		
硬化性シリコーン組成物 (質量部)	(A-1) 成分	35	33	0	95	78	79	36	34	0	
	(A-2) 成分	30	30	39	0	0	0	30	30	40	
	(A-3) 成分	30	0	55	0	0	0	30	0	55	
	(A-4) 成分	0	30	0	0	15	15	0	30	0	
	(B-1) 成分	3	0	4	0	0	0	3	0	4	
	(B-2) 成分	0	5	0	3	5	5	0	5	0	
	(C-1) 成分	0	0	0	0	1	1	0	0	0	
	(C-2) 成分	1	0	0	1	0	0	1	0	0	
	(C-3) 成分	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
	(C-4) 成分	0	0	1	0	0	0	0	1	0	
	(D-1) 成分	1	1	1	1	1	0	0	0	1	
	(E-1) 成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	(F-1) 成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	SiH/Vi	0.9	1.5	0.8	3.0	2.2	2.2	0.9	1.5	0.8	
	硬化物	初期	50	70	80	31	35	35	50	70	80
		光透過率 (%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99
接着力 (MPa)		5.3	6.5	6.3	0.6	4.2	4.0	5.1	6.4	3.2	
後期		52	70	80	31	36	36	51	70	80	
光透過率 (%)		98	98	98	98	88	80	87	87	98	
接着力 (MPa)		5.0	6.0	5.8	0.7	4.3	3.1	4.0	5.0	0.7	
光透過率の変化率 (%)	99.0	99.0	99.0	99.0	88.9	80.8	87.9	87.9	99.0		
接着力の変化率 (%)	94.3	92.3	92.1	117	102	77.5	78.4	78.1	21.9		

【産業上の利用可能性】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

本発明の硬化性シリコン組成物は、スチール、ステンレススチール、アルミニウム、銅、銀、チタン、チタン合金等の金属；シリコン半導体、ガリウムリン系半導体、ガリウム砒素系半導体、ガリウムナイトライド系半導体等の半導体素子；セラミック、ガラス、熱硬化性樹脂、極性基を有する熱可塑性樹脂等に対する初期接着性、および接着耐久性、特に、冷熱サイクルを受けたときの接着耐久性が優れるので、発光ダイオード（LED）、半導体レーザ、フォトダイオード、フォトトランジスタ、固体撮像素子、フォトカプラー用発光体と受光体等の光半導体素子の封止剤あるいは接着剤として有用である。また、本発明の光半導体装置は、光学装置、光学機器、照明機器、照明装置等の光半導体装置として有用である。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【 0 0 4 8 】

【図 1】本発明の光半導体装置の一例である LED の断面図である。

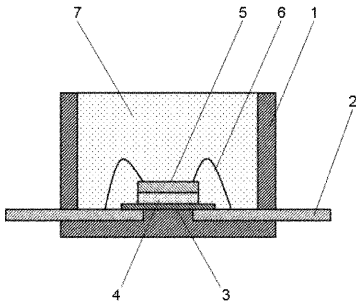
## 【符号の説明】

## 【 0 0 4 9 】

- 1 ポリフタルアミド（PPA）樹脂製筐体
- 2 インナーリード
- 3 ダイパッド
- 4 接着材
- 5 発光ダイオード（LED）チップ
- 6 ボンディングワイヤ
- 7 封止材

20

## 【図 1】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 J 183/05	(2006.01)	C 0 9 J 183/05	
C 0 9 J 183/06	(2006.01)	C 0 9 J 183/06	
C 0 9 J 11/04	(2006.01)	C 0 9 J 11/04	
C 0 9 J 183/07	(2006.01)	C 0 9 J 183/07	
C 0 9 J 11/06	(2006.01)	C 0 9 J 11/06	
H 0 1 L 23/29	(2006.01)	H 0 1 L 23/30	F
H 0 1 L 23/31	(2006.01)	H 0 1 L 23/30	R
H 0 1 L 33/52	(2010.01)	H 0 1 L 33/00	4 2 0

(56)参考文献 特表2008-528788(JP,A)  
 特開2012-012433(JP,A)  
 特表2012-507582(JP,A)  
 特表2008-527622(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 8 3 / 0 0 - 8 3 / 1 6  
 C 0 8 G 7 7 / 0 0 - 7 7 / 6 2  
 C 0 8 K 5 / 0 0 - 5 / 5 9  
 C 0 9 J 1 1 / 0 0 - 1 1 / 0 8  
 1 8 3 / 0 0 - 1 8 3 / 1 6  
 H 0 1 L 2 3 / 0 0 - 2 3 / 5 6  
 3 3 / 0 0