

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5621211号
(P5621211)

(45) 発行日 平成26年11月12日(2014.11.12)

(24) 登録日 平成26年10月3日(2014.10.3)

(51) Int.Cl. F I
CO8L 83/07 (2006.01) CO8L 83/07
CO8K 5/5419 (2006.01) CO8K 5/5419
HO1L 33/56 (2010.01) HO1L 33/00 424

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-102163 (P2009-102163)	(73) 特許権者	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成21年4月20日(2009.4.20)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望稔
(65) 公開番号	特開2010-248446 (P2010-248446A)	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(43) 公開日	平成22年11月4日(2010.11.4)	(72) 発明者	武井 吉仁 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
審査請求日	平成24年4月9日(2012.4.9)	(72) 発明者	石川 和憲 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
		審査官	前田 孝泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体封止用シリコーン樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

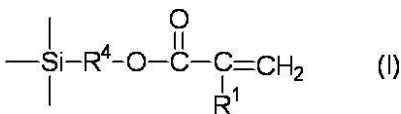
(A) 1分子中に、アルコキシシリル基を1個以上および下記式(I)で示される官能基を2個有し、重量平均分子量が10,000~150,000である(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンと、

(B) ラジカル開始剤と、

(C) ビス(アルコキシシリル)アルカンとを含有し、

前記ビス(アルコキシシリル)アルカンの量が、前記(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサン100質量部に対して、0.01~3質量部である、光半導体封止用シリコーン樹脂組成物。

【化1】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R⁴は炭素原子数1~8の2価の炭化水素基である。)

【請求項2】

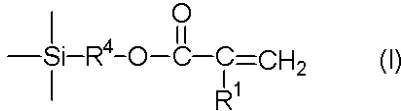
前記(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンが、下記式(2)で表される請求項1に記載の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、(A) 1分子中に、下記式(I)で示される官能基を2個以上およびアルコキシシリル基を1個以上有し、重量平均分子量が10,000~150,000である(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンと、

(B) ラジカル開始剤と、を含有する組成物に

(C) ビス(アルコキシシリル)アルカンを加えることによって、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性に優れる光半導体封止用シリコーン樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【化1】



10

(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R⁴は炭素原子数1~8の2価の炭化水素基である。)

【0006】

すなわち、本発明は、下記1~4を提供する。

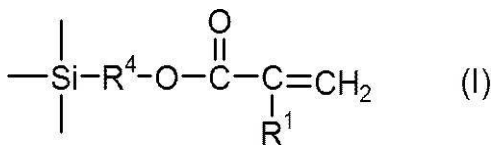
1. (A) 1分子中に、下記式(I)で示される官能基を2個以上およびアルコキシシリル基を1個以上有し、重量平均分子量が10,000~150,000である(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンと、

20

(B) ラジカル開始剤と、

(C) ビス(アルコキシシリル)アルカンとを含有する光半導体封止用シリコーン樹脂組成物。

【化2】

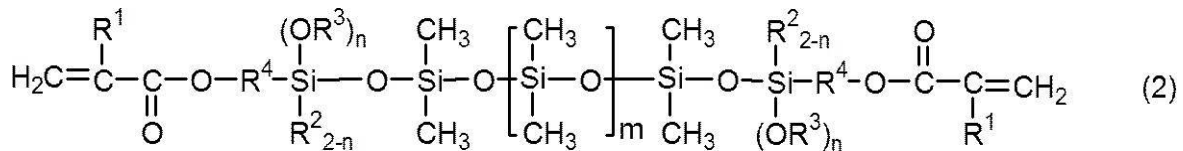


(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R⁴は炭素原子数1~8の2価の炭化水素基である。)

30

2. 前記(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンが、下記式(2)で表される上記1に記載の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物。

【化3】



(式中、R¹はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、R²、R³はそれぞれアルキル基であり、R⁴はそれぞれ炭素原子数1~8の2価の炭化水素基であり、nはそれぞれ1または2であり、mは100~2000である。)

40

3. 前記ビス(アルコキシシリル)アルカンが、1, 2 - ビス(トリエトキシシリル)エタン、1, 6 - ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1, 7 - ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、1, 8 - ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1, 9 - ビス(トリメトキシシリル)ノナンおよび1, 10 - ビス(トリメトキシシリル)デカンからなる群から選ばれる少なくとも1種である上記1または2に記載の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物。

4. 前記ビス(アルコキシシリル)アルカンの量が、前記(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサン100質量部に対して、0.01~10質量部である上記1~3のいずれか

50

に記載の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物。

【発明の効果】

【0007】

本発明の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物は、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、実施例において本発明の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物を硬化させるために使用した型を模式的に表す断面図である。

【発明を実施するための形態】

10

【0009】

本発明について以下詳細に説明する。

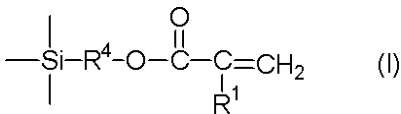
本発明の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物は、

(A) 1分子中に、下記式(I)で示される官能基を2個以上およびアルコキシシリル基を1個以上有し、重量平均分子量が10,000~150,000である(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンと、

(B) ラジカル開始剤と、

(C) ビス(アルコキシシリル)アルカンとを含有する組成物である。

【化4】



20

(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R⁴は炭素原子数1~8の2価の炭化水素基である。)

本発明の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物を以下「本発明の組成物」ということがある。

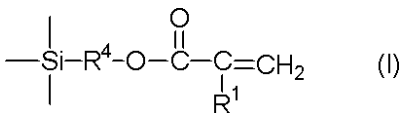
【0010】

(A) (メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンについて以下に説明する。

本発明の組成物に含有される(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンは、主鎖がオルガノポリシロキサンであり、1分子中に、式(I)で示される官能基を2個以上およびアルコキシシリル基を1個以上有する化合物であり、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は10,000~150,000である。

30

【化5】



(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R⁴は炭素原子数1~8の2価の炭化水素基である。)

40

なお、本発明において(メタ)アクリルは、アクリルおよびメタクリルのうちの一方または両方を意味する。

【0011】

主鎖としてのオルガノポリシロキサンは、特に制限されない。例えば、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサンが挙げられる。主鎖としてのオルガノポリシロキサンは、直鎖状および分岐状のうちのいずれであってもよい。

【0012】

式(I)で示される官能基において、R⁴としての炭素原子数1~8の2価の炭化水素基は特に制限されない。例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンチレン基のようなアルキレン基；シクロヘキシレン基のようなシクロアルキ

50

レン基が挙げられる。

(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンが有するアルコキシシリル基は特に制限されない。例えば、トリアルコキシシリル基、ジアルコキシ基を有する2価のシリル基、モノアルコキシ基およびモノアルキル基を有する2価のシリル基が挙げられる。アルコキシシリル基中のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピル基が挙げられる。アルコキシシリル基が有することができるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。

【0013】

式(I)で示される官能基は主鎖としてのオルガノポリシロキサンの側鎖および/または末端に結合することができる。式(I)で示される官能基は主鎖としてのオルガノポリシロキサンの両末端に結合することができる。

10

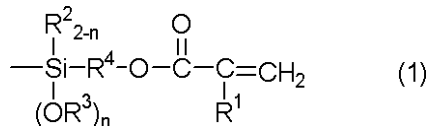
アルコキシシリル基は主鎖としてのオルガノポリシロキサンの側鎖および/または末端に結合することができる。アルコキシシリル基は主鎖としてのオルガノポリシロキサンの両末端に結合することができる。

【0014】

本発明において、式(I)中のケイ素原子を、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンが有するアルコキシシリル基とすることができる。

式(I)中のケイ素原子がアルコキシシリル基である場合、式(I)で示される官能基として、例えば、下記式(1)で表されるものが挙げられる。

【化6】



20

(式中、R¹は水素原子またはメチル基であり、R²、R³はそれぞれアルキル基であり、R⁴は炭素原子数1~8の2価の炭化水素基であり、nは1または2である。)

式(I)で示される官能基は、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性により優れるという観点から、式(1)で表されるものが好ましい。

【0015】

式(1)で示される基は主鎖としてのオルガノポリシロキサンの側鎖および/または末端に結合することができる。式(1)で示される基は主鎖としてのオルガノポリシロキサンの両末端に結合することができる。

30

【0016】

式(1)で示される基において、R²、R³としてのアルキル基は特に制限されない。例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。

また、式(1)中、R⁴としての炭素原子数1~8の2価の炭化水素基は特に制限されない。例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンチレン基が挙げられる。

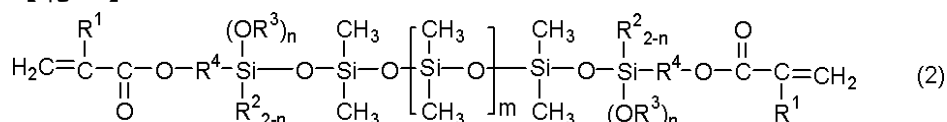
nは、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性により優れるという観点から、2であるのが好ましい。

40

【0017】

(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンとしては、例えば、下記式(2)で表されるものが挙げられる。

【化7】



(式中、R¹はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、R²、R³はそれぞれアルキル基

50

であり、 R^4 はそれぞれ炭素原子数1～8の2価の炭化水素基であり、 n は1または2であり、 m は100～2,000である。))

$R^1 \sim R^4$ 、 n は式(1)と同義である。

m は、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性により優れ、作業性に優れるという観点から、100～1,350であるのが好ましい。

【0018】

(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンは、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性により優れるという観点から、式(2)で表されるものが好ましい。

【0019】

本発明において、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は10,000～150,000である。

(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性により優れ、作業性に優れるという観点から、10,000～100,000が好ましい。

式(2)中の n が2の場合、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は耐熱着色安定性により優れ、透明性に優れるという観点から、10,000～100,000であるのが好ましい。

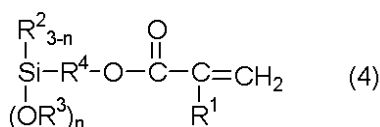
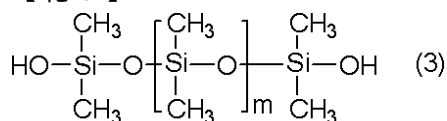
なお本発明において(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量は、クロロホルムを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算で表わされるものとする。

(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0020】

(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンはその製造について特に制限されない。例えば、両末端にヒドロキシ基を有するオルガノポリシロキサン(例えば、式(3)で表されるオルガノポリシロキサン)と、式(4)で表される化合物とを反応させることによって製造することができる。

【化8】



(式中、 R^1 はそれぞれ水素原子またはメチル基であり、 R^2 、 R^3 はそれぞれアルキル基であり、 R^4 はそれぞれ炭素原子数1～8の2価の炭化水素基であり、 n は2または3であり、 m は100～2000である。))

$R^1 \sim R^4$ は式(1)と同義である。 m は式(2)と同義である。

密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性により優れ、加熱減量の抑制、硬化性に優れるという観点から、両末端にヒドロキシ基を有するオルガノポリシロキサン1モルに対して、式(4)で表される化合物を2モルを超える量で反応させるのが好ましい。

【0021】

(B) ラジカル開始剤について以下に説明する。

本発明の組成物に含有されるラジカル開始剤は、熱および/または光によって(メタ)アクリロイル基をラジカル重合させるものであれば特に制限されない。

ラジカル開始剤は、密閉系内における硬化性、耐熱着色安定性により優れ、耐光性に優れるという観点から、窒素原子もしくは硫黄原子またはベンゼン環を含まないものが好ましく、炭素原子、水素原子および酸素原子からなるものがより好ましい。

【0022】

熱によるラジカル開始剤（熱ラジカル開始剤）としては、有機酸化物系とアゾ化合物などが挙げられる。有機酸化物としてはケトンパーオキシド系、パーオキシケタール系、ヒドロパーオキシド系、ジアルキルパーオキシド系、ジアシルパーオキシド系、パーオキシエステル系、パーオキシジカーボネート系化合物が挙げられる。例えばメチルエチルケトンパーオキシド、1, 1 - ジ (t - ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、2, 2 - (t - ブチルパーオキシ) ブタン、2, 2 - ジ - (t - アミルパーオキシ) ブタン、p - メンタンパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、ジアミルパーオキシド、ジラウリルパーオキシド、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネート、ジ - (2 エチルヘキシル) パーオキシジカーボネートのような脂肪族炭化水素のパーオキシドやクメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド、クミルパーオキシネオデカネート、t - ブチルパーオキシベンゾエートなどの芳香族系が酸化物が挙げられる。

10

アゾ化合物としては例えば2, 2' - アゾビス (2 - メチルブチロニトリル) やジメチル2, 2' - アゾビス (2 - メチルピオネート) や2, 2' - アゾビス (2, 4, 4 - トリメチルペンテイト) などが挙げられる。

20

【0023】

光によるラジカル開始剤（光ラジカル開始剤）としては、例えば、アセトフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンゾフェノン系化合物のようなカルボニル化合物、硫黄化合物、アゾ化合物、パーオキシド化合物、ホスフィンオキシド系化合物などが挙げられる。

【0024】

具体的には例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p - メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジメトキシ - フェニルアセトフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4, 4 - ビス (ジメチルアミノベンゾフェノン)、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス - 2, 4 - ジメチルバレロ等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド等のパーオキシド化合物が挙げられる。

30

【0025】

なかでも、密閉系内における硬化性、耐熱着色安定性により優れるという観点から、熱ラジカル開始剤が好ましく、脂肪族炭化水素のパーオキシドがより好ましく、1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、2, 2 - ジ - (t - アミルパーオキシ) ブタン、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキシルモノカーボネートがさらに好ましい。

40

ラジカル開始剤はそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0026】

ラジカル開始剤の量は、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサン100質量部に対して、密閉系内における硬化性、耐熱着色安定性により優れるという観点から、0.01 ~ 1質量部が好ましい。

【0027】

(C)ビス(アルコキシシリル)アルカンについて以下に説明する。

50

本発明の組成物に含有されるビス(アルコキシシリル)アルカンは、1分子中にアルコキシシリル基を2個有する2価のアルカンである。

アルコキシシリル基におけるアルコキシ基は特に制限されない。例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基が挙げられる。

アルコキシシリル基は、アルコキシ基を1~3個有することができる。アルコキシシリル基に結合することができる、アルコキシ基以外の基としては、例えば、メチル基、エチル基のようなアルキル基が挙げられる。

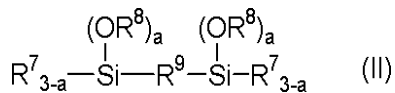
2価のアルカン(アルキレン基)は特に制限されない。2価のアルカンの炭素原子数は特に制限されない。2価のアルカンの炭素原子数は密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性に優れるという観点から2~3個が好ましい。

10

【0028】

ビス(アルコキシシリル)アルカンとしては、例えば、下記式(II)で表されるものが挙げられる。

【化9】



式中、 $R^7 \sim R^8$ はそれぞれアルキル基であり、 R^9 は2価の炭化水素基であり、 a はそれぞれ1~3の整数である。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基が挙げられる。 R^9 としての2価の炭化水素基は上記の2価のアルカンと同義である。

20

【0029】

ビス(アルコキシシリル)アルカンとしては、例えば、1,2ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ブタン、1-メチルジメトキシシリル-4-トリメトキシシリルブタン、1,4-ビス(メチルジメトキシシリル)ブタン、1,5-ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ペンタン、1-メチルジメトキシシリル-5-トリメトキシシリルペンタン、1,5-ビス(メチルジメトキシシリル)ペンタン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,4-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,5-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、2,5-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,6-ビス(メチルジメトキシシリル)ヘキサン、1,7-ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、2,5-ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、2,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、1,8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、2,5-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、2,7-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1,9-ビス(トリメトキシシリル)ノナン、2,7-ビス(トリメトキシシリル)ノナン、1,10-ビス(トリメトキシシリル)デカン、3,8-ビス(トリメトキシシリル)デカンが挙げられる。

30

【0030】

ビス(アルコキシシリル)アルカンは、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性に優れるという観点から、式(II)で表されるものが好ましく、ビス(トリアルコキシシリル)アルカンがより好ましく、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,7-ビス(トリメトキシシリル)ヘプタン、1,8-ビス(トリメトキシシリル)オクタン、1,9-ビス(トリメトキシシリル)ノナンおよび1,10-ビス(トリメトキシシリル)デカンからなる群から選ばれる少なくとも1種がより好ましく、1,6-ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタンがさらに好ましい。

40

ビス(アルコキシシリル)アルカンはそれぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0031】

ビス(アルコキシシリル)アルカンの量は、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性に優れるという観点から、(メタ)アクリル変性オルガノポリシ

50

ロキサン100質量部に対して、0.01~10質量部であるのが好ましく、0.1~3質量部であるのがより好ましい。

【0032】

本発明の組成物は、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性により優れるという観点から、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンと、ラジカル開始剤と、ビス(アルコキシシリル)アルカンとからなる組成物(以上の3つの成分のみを含有する組成物)とすることができる。

【0033】

本発明の組成物は、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサン、ラジカル開始剤、ビス(アルコキシシリル)アルカン以外に、本発明の目的や効果を損なわない範囲で必要に応じてさらに添加剤を含有することができる。

10

添加剤としては、例えば、無機フィラー、酸化防止剤、滑剤、紫外線吸収剤、熱光安定剤、分散剤、帯電防止剤、重合禁止剤、消泡剤、硬化促進剤、溶剤、無機蛍光体、老化防止剤、ラジカル禁止剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定性改良剤、オゾン老化防止剤、増粘剤、可塑剤、放射線遮断剤、核剤、カップリング剤、導電性付与剤、リン系過酸化物分解剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤が挙げられる。各種添加剤は特に制限されない。例えば、従来公知のものが挙げられる。

【0034】

本発明の組成物は、貯蔵安定性に優れるという観点から、実質的に水を含まないのが好ましい態様の1つとして挙げられる。本発明において実質的に水を含まないとは、本発明の組成物中における水の量が0.1質量%以下であることをいう。

20

また、本発明の組成物は、作業環境性に優れるという観点から、実質的に溶媒を含まないのが好ましい態様の1つとして挙げられる。本発明において実質的に溶媒を含まないとは、本発明の組成物中における溶媒の量が1質量%以下であることをいう。

【0035】

本発明の組成物は、その製造について特に制限されない。例えば、(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンと、ラジカル開始剤と、ビス(アルコキシシリル)アルカンと、必要に応じて使用することができる添加剤とを混合することによって製造することができる。

本発明の組成物は、1液型または2液型として製造することが可能である。

30

【0036】

本発明の組成物は、光半導体封止用組成物として使用することができる。

本発明の組成物を適用することができる光半導体は特に制限されない。例えば、発光ダイオード(LED、例えば、白色LED)、有機電界発光素子(有機EL)、レーザーダイオード、LEDアレイが挙げられる。

【0037】

本発明の組成物の使用方法としては、例えば、被着体(例えば、光半導体、ガラス)に本発明の組成物を付与し、本発明の組成物が付与された被着体を加熱および/または光照射して本発明の組成物を硬化させることが挙げられる。

例えば、複数のガラスの間に本発明の組成物を付与して硬化させて本発明の組成物を介して複数のガラスを接着させることによって、ガラスの積層体を得ることができる。

40

また、複数のガラスの間に光半導体を配置し、ガラスの間に本発明の組成物を付与し硬化させて本発明の組成物を介して複数のガラスを接着させ光半導体を封止することができる。

【0038】

本発明の組成物を被着体に付与する方法は特に制限されない。例えば、ディスペンサーを使用する方法、ポッティング法、スクリーン印刷、トランスファー成形、インジェクション成形が挙げられる。

【0039】

本発明の組成物を加熱する際の温度は、密閉系内における硬化性、接着性、耐湿接着熱

50

性、耐熱着色安定性により優れ、薄膜硬化性に優れ、硬化時間、可使時間を適切な長さとすることができ、硬化物のクラックを抑制でき、硬化物の平滑性、成形性、物性に優れるという観点から、80 ~ 150 付近で硬化させるのが好ましく、150 付近がより好ましい。

【0040】

本発明の組成物を光照射で硬化させる場合、例えば、紫外線、電子線を用いることができる。

硬化は、硬化性、透明性に優れるという観点から、実質的に無水の条件下で行うことができる。本発明において、硬化が実質的に無水の条件下でなされるとは、加熱および/または光照射における環境の大気中の湿度が10%RH以下であることをいう。

10

【0041】

本発明の組成物を用いて得られる硬化物（硬化物の厚さが2mmである場合）は、JIS K0115:2004に準じ紫外・可視吸収スペクトル測定装置（島津製作所社製、以下同様。）を用いて波長400nmにおいて測定された透過率が、80%以上であるのが好ましく、85%以上であるのがより好ましい。

【0042】

また、本発明の組成物を用いて得られる硬化物は、初期硬化の後耐熱試験（初期硬化後の硬化物を150 の条件下に1,000時間置く試験）を行いその後の硬化物（厚さ：2mm）について、JIS K0115:2004に準じ紫外・可視スペクトル測定装置を用いて波長400nmにおいて測定された透過率が、80%以上であるのが好ましく、85%以上であるのがより好ましい。

20

【0043】

本発明の組成物を用いて得られる硬化物は、その透過性保持率（耐熱試験後の透過率/初期硬化の際の透過率×100）が、70~100%であるのが好ましく、80~100%であるのがより好ましい。

【0044】

本発明の組成物は、光半導体以外にも、例えば、ディスプレイ材料、光記録媒体材料、光学機器材料、光部品材料、光ファイバー材料、光・電子機能有機材料、半導体集積回路周辺材料等の用途に用いることができる。

【実施例】

30

【0045】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されない。

1. 変性オルガノポリシロキサンの製造

(1) 変性オルガノポリシロキサン1

両端にヒドロキシ基を有するポリジメチルシロキサン（重量平均分子量28,000、商品名ss70、信越化学工業社製）100質量部、メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名KBM503、信越化学工業社製。以下同様。）4質量部、および触媒として2エチルヘキサノエートスズ（関東化学社製）0.01質量部を反応容器に入れ、圧力を10mmHg、温度を60 に保ちながら6時間反応させた。

40

得られた反応物について¹H-NMR分析を行い、ポリジメチルシロキサンの両末端のシラノール基が消失しメタクリルオキシプロピルジメトキシシリル基であることを確認した。

得られたポリジメチルシロキサンを変性オルガノポリシロキサン1とする。

変性オルガノポリシロキサン1の重量平均分子量は、クロロホルムを溶媒とするゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算（以下同様）で、重量平均分子量35,000であった。

【0046】

(2) 変性オルガノポリシロキサン2

原料としてのポリジメチルシロキサンを、両端にヒドロキシ基を有するポリジメチルシ

50

ロキサン（重量平均分子量 60,000、商品名 X-21-5848、信越化学工業社製）100質量部に代えたほかは、変性オルガノポリシロキサン 1 と同様にして両端にメタク
リルオキシプロピルジメトキシシリル基を有するポリジメチルシロキサンを製造した。

得られたポリジメチルシロキサンを変性オルガノポリシロキサン 2 とする。

変性オルガノポリシロキサン 2 の重量平均分子量は 63,000 であった。

【0047】

2. 光半導体封止用シリコーン樹脂組成物の製造

下記第 1 表に示す成分を同表に示す量（質量部）で用いてそれらを真空機付攪拌機で均
一に混合し、光半導体封止用シリコーン樹脂組成物を製造した。

【0048】

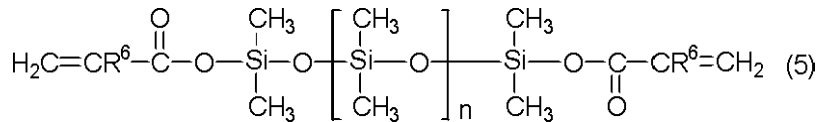
【表 1】

	実施例										比較例									
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
(A)変性ポリシロキサン1	100	100					100													
(A)変性ポリシロキサン2			100					100												
ポリシロキサン1									100											
ポリシロキサン2										100										
ポリシロキサン3											100									
(B)ラジカル開始剤1	2	1	1				1	1				1	1	1	1	1				
(B)ラジカル開始剤2																				
(B)ラジカル開始剤3				1																
(B)ラジカル開始剤4					1															
(B)ラジカル開始剤5						1														
(C)ビス(アルコキシシリル)アルカン1	1		0.1	0.1	0.1	0.1				0.2		0.1								
(C)ビス(アルコキシシリル)アルカン2		0.5																		
(E)シメチルポリシロキサン1									100											
(F)アルコキシオリゴマー									5											
(G)ナフテン酸ジエチル									0.05											
(H)エポキシシリコン												100								
(I)カチオン重合触媒													0.1							
(J)シリコンオイル														50						
(K)アクリロイルモルホリン															4					
(M)N,Nジメチルアクリルアミド																4				
密閉系初期硬化状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	未硬化	○	○	○	○	○	白濁				
透過率 (%) 初期	88	89	85	89	89	90	88	85	85	88	90	90	91	91	91	-				
耐熱試験後	87	89	85	88	89	90	87	84	84	84	89	89	57	90	90	-				
透過率保持率 (%)	99	100	100	99	100	100	99	99	99	95	99	99	64	99	99	-				
耐熱着色安定性	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変なし	黄変あり	黄変なし	黄変なし	-				
硬化時ガラス接着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	-	x	x	x	x	-				
耐湿熱接着性	○	○	○	○	○	○	x	x	x	-	-	-	-	x	x	-				
耐熱クラック性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	○	○	○	-				

第 1 表に示されている各成分は、以下のとおりである。

- ・ (A) 変性ポリシロキサン 1 : 上記のようにして製造した変性ポリシロキサン 1
- ・ (A) 変性ポリシロキサン 2 : 上記のようにして製造した変性ポリシロキサン 2
- ・ ポリシロキサン 1 : 商品名 x - 2 2 - 1 6 4 A S、信越化学工業社製。下記式 (5) で表され、式中の R⁶ がメチル基であり、分子中にアルコキシシリル基がない、メタクリル変性ジメチルポリシロキサン。Mw = 900
- ・ ポリシロキサン 2 : 下記式 (5) で表され、式中の R⁶ がメチル基であり、重量平均分子量が 1,720 であり、メタクリロイル基の官能基当量が 860 g / モルである化合物 (信越化学工業社製)

【化 1 0】

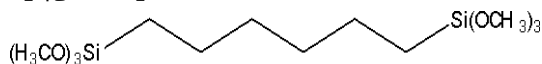


- ・ ポリシロキサン 3 : Mw = 3000 での両末端シラノール (KF - 9701, 信越化学社製) 100 g と KBM503 を 25 g 投入した。あとの製造法は変性ポリシロキサン 1, 2 に同じであり、製造後の重量平均分子量は 8,000 であった。

- ・ (B) ラジカル開始剤 1 : 熱ラジカル開始剤、化合物名 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、商品名パーオクタ 0 (日本油脂社製)
- ・ (B) ラジカル開始剤 2 : 光ラジカル開始剤、商品名イルガキュア 500 (1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトンとベンゾフェノンとの 1 : 1 混合物) (チバスペシャル社製)

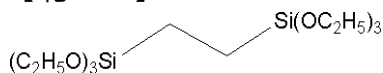
- ・ (B) ラジカル開始剤 3 : 熱ラジカル開始剤、商品名パーヘキシル D (日本油脂社製) (ジ - t - ヘキシルパーオキサイド)
- ・ (B) ラジカル開始剤 4 : 熱ラジカル開始剤、商品名カヤケター AM - c55 (化薬アクゾ社製) (2, 2 - ジ (t - アミルパーオキシ) ブタン)
- ・ (B) ラジカル開始剤 5 : 熱ラジカル開始剤、商品名トリゴノックス 117 (化薬アクゾ社製) (t - ブチルパーオキシ 2 - エチルヘキシルカーボネート)
- ・ (C) ビス (アルコキシシリル) アルカン 1 : 下記式で表される 1, 6 ビス (トリメトキシシリル) ヘキサン (商品名 Z - 6830、東レダウコーニング社製)

【化 1 1】



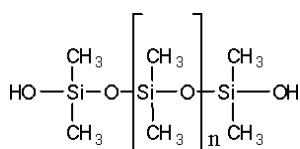
- ・ (C) ビス (アルコキシシリル) アルカン 2 : 下記式で表される 1, 2 ビス (トリエトキシシリル) エタン (KBE3026, 信越化学工業社製)

【化 1 2】



- ・ (E) ジメチルポリシロキサン 1 : 下記式で表される化合物 (商品名 s s - 10、信越化学工業社製、Mw = 42,000)

【化 1 3】



- ・ (F) アルコキシオリゴマー : 商品名 x - 40 - 9246、信越化学工業社製、(Mw = 6000)

10

20

30

40

50

- ・ (G) ナフテン酸ジルコニル : 日本化学産業社製
- ・ (H) エポキシシリコーン : エポキシ変性ポリシロキサン (商品名 : K F 1 0 1 、 信越化学工業社製)
- ・ (I) カチオン重合触媒 : $B F_3 \cdot E t_2 O$ ($B F_3$ エチルエテラート錯体、東京化成工業社製)
- ・ (J) シリコーンオイル : 末端トリメチルシリル基末端シリコーンオイル、商品名KF96-5000cs(信越化学工業社製)
- ・ (K) アクリロイルモルホリン : A C M O、興人社製
- ・ (L) N , N - ジメチルアクリルアミド : 関東化学社製

【 0 0 5 0 】

3 . 評価

上記のようにして得た光半導体封止用シリコーン樹脂組成物について、以下の方法で、密閉系初期硬化状態、透過率、透過率保持率、耐熱着色安定性、硬化時ガラス接着性、湿熱接着性、耐熱クラック性を評価した。結果を第 1 表に示す。

< サンプルの作製 >

サンプルの作製について添付の図面を用いて以下に説明する。

図 1 は、実施例において本発明の光半導体封止用シリコーン樹脂組成物を硬化させるために使用した型を模式的に表す断面図である。

図 1 において、型 8 は、ガラス 2 (縦 5 c m、横 5 c m、厚さ 4 m m) と、アルミ板 4 との間にシリコンモールドのスペーサー 1 (縦 5 c m、横 5 c m、高さ 2 m m) を有し、アルミ板 4 とスペーサー 1 との間に P E T 3 (離型紙としてポリエチレンテレフタレート) のフィルムを使用。) を有する。型 8 はジグ (図示せず。) で固定されている。

以下のようにして得られた組成物を直接ガラス 2 に塗布し、ガラス 2 と P E T 3 との間に、ガラス 2 の上の組成物をはさみ、内部 6 に組成物を充填する。充填後、内部 6 を密閉し (図示せず。)、以下の硬化条件で組成物 6 を硬化させ硬化物 6 とした。

【 0 0 5 1 】

< 硬化条件 >

(1) 組成物が光ラジカル開始剤を含有する場合

型 8 に照射装置 (商品名 : G S U V S Y S T E M T Y P E S 2 5 0 0 1、ジーエス・ユアサ ライティング社製。光源としてメタルハイドロランプを使用し、積算光量 1 , 8 0 0 m J / c m² で照射した。) で波長 2 5 0 ~ 3 8 0 n m の紫外線を光量 1 2 0 m W / c m で 4 0 秒間照射し、積算光量 1 8 0 0 m J / c m² として、硬化物を得た。

【 0 0 5 2 】

(2) 組成物が熱ラジカル開始剤を含有する場合

型 8 を電気オープンに入れて、1 5 0 で 3 時間加熱して硬化物を得た。

【 0 0 5 3 】

(3) 組成物がカチオン重合触媒を含有する場合

型 8 を電気オープンに入れて、8 0 で 1 時間、さらにその後 1 5 0 で 1 時間加熱して硬化物を得た。

【 0 0 5 4 】

< 評価条件 >

(1) 密閉系初期硬化状態

型 8 を用いて組成物を上記の条件で硬化させ、初期の硬化状態を評価した。

評価基準は、硬化後表面タックがあるかどうかを確認しタックがない場合を「○」、タックありもしくは未硬化の場合を「×」とした。組成物が白濁した場合を「白濁」とした。

【 0 0 5 5 】

(2) 透過率、透過率保持率

透過率評価試験において、型 8 を用いて組成物を上記の条件で硬化させて得られた初期硬化物、および耐熱試験 (初期硬化物をさらに 1 5 0 の条件下で 1 , 0 0 0 時間加熱す

10

20

30

40

50

る試験)後の硬化物(いずれも厚さが2mm)についてそれぞれ、JIS K0115:2004に準じ紫外・可視吸収スペクトル測定装置(島津製作所社製)を用いて波長400nmにおける透過率を測定した。また、耐熱試験後の透過率の初期の透過率に対する保持率を下記計算式によって求めた。

$$\text{透過率保持率(\%)} = (\text{耐熱試験後の透過率}) / (\text{初期の透過率}) \times 100$$

【0056】

(3) 耐熱着色安定性

型8を用いて組成物を上記の条件で硬化させて得られた初期硬化物、および耐熱試験(初期硬化物を150の条件下で1,000時間加熱する試験)後の硬化物について、耐熱試験後の硬化物が、初期硬化物と比較して黄変したかどうかを目視で観察した。

10

【0057】

(4) 硬化時ガラス接着性

型8を用いて組成物を上記の条件で硬化させて得られた初期硬化物(手はがし試験の前に予め、スペーサー1、PET3およびアルミ板4を型8から外す。)を用いて手はがし試験(条件:室温23、55%RH。)を行い、試験後の硬化物の破壊形態によって硬化時(初期硬化段階)における接着性を評価した。

硬化時ガラス接着性の評価基準は、破壊形態が凝集破壊である場合を「」、破壊形態が界面破壊である場合を「x」とした。

【0058】

(5) 耐湿熱接着性

型8(硬化時ガラス接着性と同様の方法。)を用いて150 3hにて硬化させ、型8からスペーサー1、PET3およびアルミ板4を外し121、100%RHの条件下に24時間放置した。その後、手はがし試験により凝集破壊(CF)となった場合、界面剥離(AF)した場合xとした。

20

【0059】

(6) 耐熱クラック性

型8を用いて組成物を上記の条件で硬化させて得られた初期硬化物を150の条件下に500時間置いた。加熱後に得られた硬化物が、クラック無しの場合を「」、クラックありの場合を「x」とした。

【0060】

第1表に示す結果から明らかなように、ビス(アルコキシシリル)アルカンを含まない比較例1、2は耐湿熱接着性に劣った。(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサン、ラジカル開始剤、ビス(アルコキシシリル)アルカンを含有しない比較例3(シラノール基とアルコキシ基との縮合のみによる硬化)は密閉系内で硬化させると縮合反応の副生成物であるアルコールが系内から抜けられないため未硬化となった。比較例4、5[(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンがアルコキシシリル基を有さない場合]、比較例6[(メタ)アクリル変性オルガノポリシロキサンの重量平均分子量が1万より小さい場合]は、ガラスとの接着性が低く耐熱クラックに劣った。エポキシシリコーンを含有する比較例7は耐熱着色安定性に劣った。ビス(アルコキシシリル)アルカンを含有せず代わりにシリコーンオイルを含有する比較例8は接着性に劣った。ビス(アルコキシシリル)アルカン

30

40

を含有せずラジカル重合性モノマーを含有する比較例9、10は相溶性せず白濁し透明性、硬化性に劣った。

これに対して、実施例1~6は、密閉系内における硬化性、接着性(ガラスとの接着性、ガラス/ガラス間の接着性)、耐湿熱接着性、耐熱着色安定性に優れる。

【符号の説明】

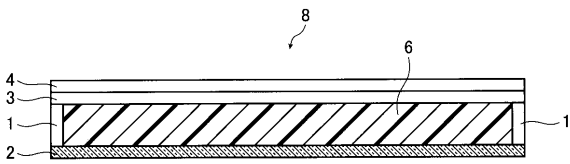
【0061】

- 1 スペーサー
- 2 ガラス
- 3 PET
- 4 アルミ板

50

6 本発明の組成物（内部6、硬化後硬化物6となる）
8 型

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02 - 103264 (JP, A)
特開2010 - 090227 (JP, A)
特開平06 - 041508 (JP, A)
特開2007 - 214543 (JP, A)
特開2008 - 074982 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16
C08F290/00 - 290/14
C08F299/00 - 290/08
C09K 3/10
H01L 33/52 - 33/56
CAplus/REGISTRY(STN)