

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5305452号
(P5305452)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int.Cl.		F I
CO8G 59/20 (2006.01)		CO8G 59/20
CO8K 5/13 (2006.01)		CO8K 5/13
CO8K 5/3435 (2006.01)		CO8K 5/3435
CO8K 5/548 (2006.01)		CO8K 5/548
CO8K 3/00 (2006.01)		CO8K 3/00

請求項の数 11 (全 20 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-141522 (P2009-141522)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成21年6月12日 (2009.6.12)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2010-285563 (P2010-285563A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成22年12月24日 (2010.12.24)	(74) 代理人	100085545
審査請求日	平成23年5月27日 (2011.5.27)		弁理士 松井 光夫
		(72) 発明者	上野 学
			群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
		(72) 発明者	田中 隼人
			群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体素子封止用樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

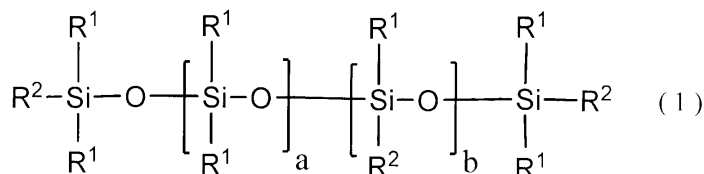
【請求項1】

下記(A)、(B)及び(C)成分を含む光半導体封止用樹脂組成物

(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、下記式(1)で示され、分散度が1.0~1.2のシリコン変性エポキシ化合物

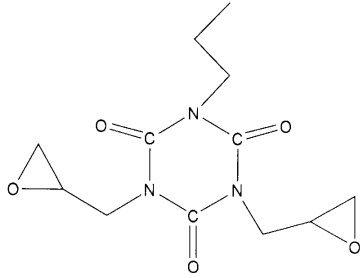
100質量部

【化1】



(R¹は、互いに独立に、炭素数1~10の置換または非置換の1価炭化水素基、R²は下記式(2)または(3)で示される基、aは0~10の整数であり、bは0~10の整数である。)

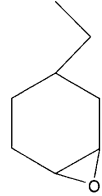
【化2】



(2)

10

【化3】



(3)

(B) 硬化剤

0.1 ~ 100 質量部

(C) 硬化触媒

20

(A) 成分と (B) 成分の合計量 100 質量部に対し 0.05 ~ 3 質量部。

【請求項2】

b が 0 である、請求項 1 に記載の光半導体封止用樹脂組成物。

【請求項3】

R¹ が、アルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部がハロゲン原子、アミノ基または水酸基で置換された基から選ばれる少なくとも 1 である、請求項 1 に記載の光半導体封止用樹脂組成物。

【請求項4】

下記 (D) 乃至 (I) 成分を、(A) 成分と (B) 成分の合計量 100 質量部に対し、以下の質量部で含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光半導体封止用樹脂組成物

30

(D) 一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂 0.1 ~ 90 質量部

(E) 酸化防止剤 0.01 ~ 1.0 質量部

(F) 紫外線吸収剤 0.01 ~ 1.0 質量部

(G) 蛍光体 0.1 ~ 100 質量部

(H) 接着付与剤 0.01 ~ 1.0 質量部

(I) 無機質充填剤 0.01 ~ 100 質量部

。

【請求項5】

(B) 硬化剤が酸無水物である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項記載の光半導体封止用樹脂組成物。

40

【請求項6】

(C) 硬化触媒がホスホニウム塩である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項記載の光半導体封止用樹脂組成物。

【請求項7】

(D) 一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂が、脂環式エポキシ樹脂及びイソシアヌレート環を含有するエポキシ樹脂である請求項 4 ~ 6 のいずれか 1 項記載の光半導体封止用樹脂組成物。

【請求項8】

(E) 酸化防止剤がヒンダードフェノール系酸化防止剤である請求項 4 ~ 7 のいずれか 1 項記載の光半導体封止用樹脂組成物。

50

【請求項 9】

(E) 酸化防止剤がリン系酸化防止剤である請求項 4 ~ 7 のいずれか一項記載の光半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 10】

(F) 紫外線吸収剤がヒンダードアミン系である請求項 4 ~ 9 のいずれか一項記載の光半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 11】

(H) 接着付与剤がメルカプト系シランカップリング剤である請求項 4 ~ 10 のいずれか一項記載の光半導体封止用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、光半導体素子を封止するために用いられ、耐熱試験におよび特に耐クラック性に優れたシリコン変性エポキシ樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、光半導体素子を封止するために用いられる光半導体素子封止樹脂としては、透明エポキシ樹脂組成物が広く用いられている。このような光半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、通常、脂環式エポキシ樹脂、硬化剤および硬化触媒を成分として含有しており、キャストイング、トランスファー成形などの成形方法にて、光半導体素子が配置された金型に流しこみ硬化させることにより、光半導体素子を封止する(特許文献1、特許文献2)。

20

【0003】

しかし最近では、青色LEDや白色LEDがますます高輝度化、高出力化するのに伴い、従来の透明エポキシ樹脂で封止したLED素子が、波長の短い青色光や紫外線により経時で変色(黄変)してしまう問題が起きている。また吸水率が高く、耐湿耐久性が悪いといった問題も指摘されていた。

【0004】

そのため、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を一分子中に少なくとも2個含有する有機化合物やシリコン樹脂、及び一分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、ヒドロシリル化触媒からなる光半導体素子の被服保護用樹脂組成物も提案されている(特許文献3、特許文献4)。

30

【0005】

しかし、このようなシリコン系の硬化物は、耐クラック性を改良しようとする一般に硬化物表面にタックが残り、埃が容易に付着し、光の透過性を損なう欠点がある。この種の問題を解決するため、高硬度シリコン樹脂を保護被覆用に使用したものが提案されている(特許文献5、特許文献6)。しかし、セラミック及び/又はプラスチック筐体内に発光素子が配置され、その筐体内部をシリコン樹脂で充填したケース型の発光半導体装置では、これらの高硬度シリコン樹脂の強靱性や接着性不足から、-40~120での熱衝撃試験で、シリコン樹脂が筐体のセラミックやプラスチックから剥離をしたり、クラックが入るといった問題が生じていた。

40

【0006】

また、これらの欠点を補う可能性をもつ組成物として、エポキシ樹脂とシリコン樹脂からなる組成物が提案されているが(特許文献7、特許文献8)、この種の組成物においても接着力不足や光劣化による変色の問題が生じていた。更に、樹脂の強度を向上させ、耐紫外線特性を向上させる目的でエポキシ基及び/又はオキセタンル基を持ったシロキサン化合物とシルセスキオキサン化合物をカチオン硬化触媒で硬化させることが提案されている(特許文献9)が、使用しているカチオン硬化触媒より発生するオニウムイオン等が腐食並びに着色の原因になるといった問題が生じていた。一方、シルセスキオキサン化合物と水素添加エポキシ樹脂を併用したBステージ化樹脂組成物が提案されている(特許文献10)が、この種の水素添加エポキシ樹脂を使用したものは耐紫外線特性に劣るとい

50

問題が生じていた。さらに、イソシアヌル酸誘導体基含有オルガノポリシロキサンとエポキシ樹脂からなる組成物が提案されており（特許文献11）、オルガノポリシロキサンが半導体を封止するフェノール樹脂、エポキシ樹脂への添加剤として用いられている。しかし、該エポキシ樹脂組成物は、LEDへの透明封止のために用いたものではない。また、シリコン主鎖骨格に関しても直鎖のものに限定され、シリコンの分子量分布は言及されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特許第3241338号公報

10

【特許文献2】特開平7-25987号公報

【特許文献3】特開2002-327126号公報

【特許文献4】特開2002-338833号公報

【特許文献5】特開2002-314139号公報

【特許文献6】特開2002-314143号公報

【特許文献7】特開昭52-107049号公報

【特許文献8】特許第3399652号公報

【特許文献9】特開2004-238589号公報

【特許文献10】特開2005-263869号公報

【特許文献11】特開2004-99751号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、耐熱性、耐光性及び、主には耐クラック性に優れた光半導体素子封止用エポキシ樹脂組成物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】

【0009】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、下記式(1)で示されるシリコン変性エポキシ化合物が、耐熱性、耐光性及び耐クラック性に優れた硬化物を与えることを見出した。

30

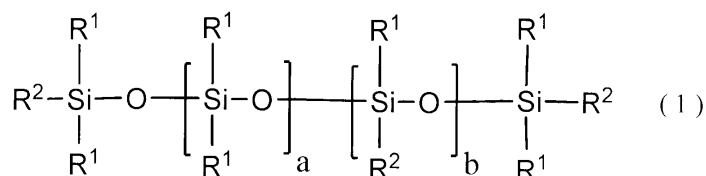
【0010】

即ち、本発明は、下記(A)、(B)及び(C)成分を含む光半導体封止用樹脂組成物である。

(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、下記式(1)で示される分散度が1.0~1.2以内のシリコン変性エポキシ化合物

100質量部

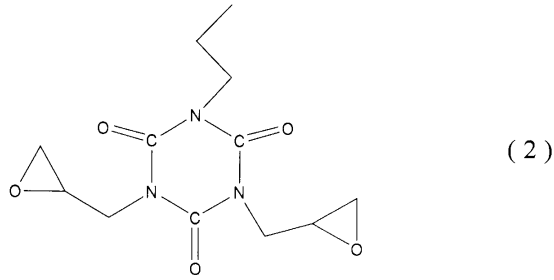
【化1】



40

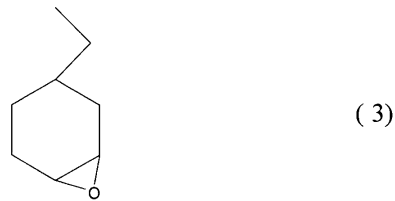
(R¹は、互いに独立に、炭素数1~10の置換または非置換の1価炭化水素基、R²は下記式(2)または(3)で示される基、aは0~10の整数であり、bは0~10の整数である。)

【化2】



10

【化3】



(B) 硬化剤

0.1 ~ 100 質量部

20

(C) 硬化触媒

(A) 成分と (B) 成分の合計量 100 質量部に対し 0.05 ~ 3 質量部

【発明の効果】

【0011】

本発明の光半導体素子封止用シリコーン変性エポキシ樹脂組成物は、シリコーンの分子量分布を制御することによって、高分子量体と低分子量体の熱膨張ひずみの差を軽減し、全体としての熱膨張ひずみを解消しようというものである。その結果、耐クラック性能に優れ、且つシリコーンを含有することから耐熱性、耐光性に優れた光半導体素子の封止が可能となる。

【発明を実施するための形態】

30

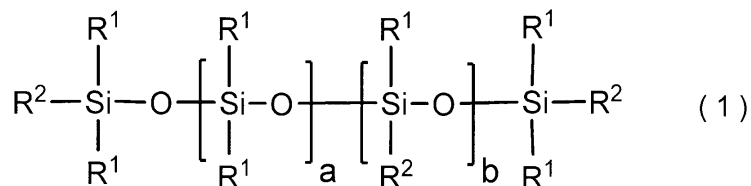
【0012】

I. (A) シリコーン変性エポキシ化合物及びその製造方法

本発明のシリコーン変性エポキシ化合物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有し、下記式(1)で示される分散度が1.0 ~ 1.2、より好ましくは1.0 ~ 1.1であることを特徴とするシリコーン変性エポキシ化合物である。

【0013】

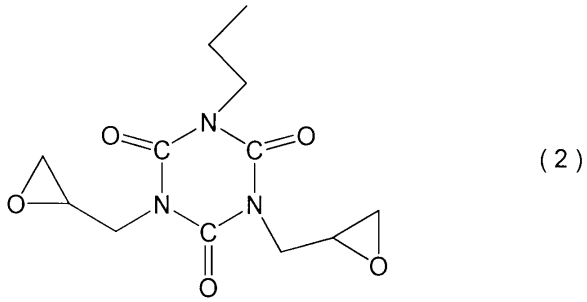
【化4】



40

R² は下記式(2)または(3)で表わされる。

【化5】



10

【化6】



【0014】

R¹ は互いに独立に、炭素数 1 ~ 10 の 1 価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ノルボニル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基などであり、さらにこれらがハロゲン基、アミノ基等で置換された、3, 3, 3 - トリフロロプロピル基、3 - ヒドロキシプロピル基、3 - アミノプロピル基などが例示される。これらのうち、メチル基、フェニル基が好ましく、全 R¹ の 90 モル% 以上がメチル基であることが好ましい

20

【0015】

式 (1) において、a、b は 0 ~ 20 の整数より選ばれる一つ以上の整数であり、好ましくは 0 ≤ a、b ≤ 10 である。a、b が前記上限値超では分留が困難となり好ましくない。

30

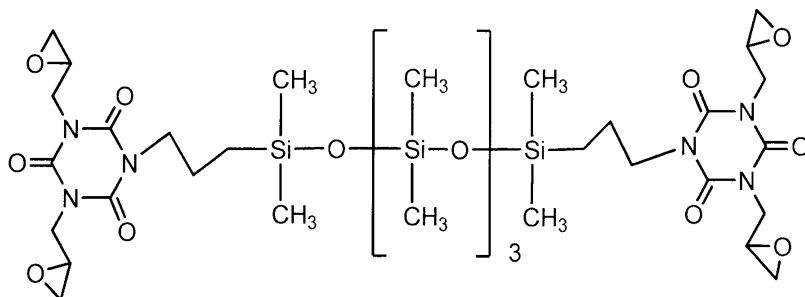
【0016】

置換基を有していてもよいオルガノシロキシ基を含有する炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレンなどに置換基を有していてもよいオルガノシロキシ基が結合した基等が挙げられる。

【0017】

該 (A) シリコン変性エポキシ化合物は、例えば下記の構造を備え、これは式 (1) において a = 3、b = 0 の場合である。

【化7】



40

【0018】

50

式(1)で示される化合物は、分子蒸留または分留で分散度1~1.2、望ましくは1~1.1に制御した下記式(4)で示される両末端にヒドロシリル基を有するシロキサン1モルに対し、1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、またはビニルシクロヘキセンモノオキサイド(すなわち1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン)を1.5~2.5モル、好ましくは2.0~2.1モルで白金触媒等のヒドロシリル化触媒を使用し、80~150 に加熱して反応させることで容易に製造することが出来る。

【0019】

1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、またはビニルシクロヘキセンモノオキサイド(すなわち、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン)の量が前記下限値未満では未反応のヒドロシリル基が多量に残存し、これを用いた組成物の硬化時に発泡の原因となる。また、前記上限値超では未反応の1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、またはビニルシクロヘキセンモノオキサイド(すなわち、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン)が系内に残存することからコスト的にも特性面からも問題となる。

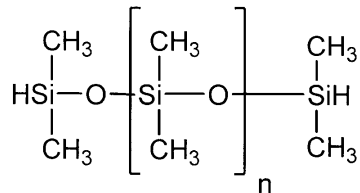
【0020】

白金触媒としては、塩化白金酸2%オクチルアルコール溶液が代表的であり、使用する白金量が5~50ppmとなる量を使用する。80~100 で1~8時間反応させることにより高収率で所望する化合物を合成することが出来る。また、本反応は溶剤として、芳香族系、ケトン系などの溶剤を使用しても良い。

【0021】

本発明で使用する分散度を制御した両末端ヒドロシリル基含有シリコーンとしては下記のものゝ代表として示すことが出来る。

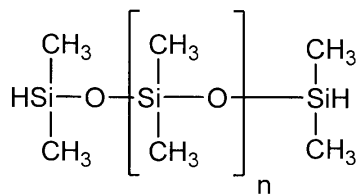
【化9】



(5)

n = 3, 分散度 1.02

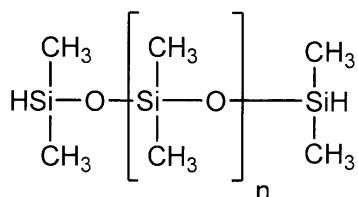
【化10】



(6)

n = 4, 分散度 1.08

【化11】



(7)

n = 8, 分散度 1.06

【0022】

10

20

30

40

50

本発明で使用する両末端ヒドロシリル基含有シリコーンとしては上記シリコーンを単独で、あるいは混合して使用しても良い。

【0023】

特に、硬くて剛直な硬化物を得るためには上記式(5)もしくは式(6)に示す化合物が好ましく、強靱で柔軟な硬化物を得るには上記式(7)に示す化合物が好ましい。また、好ましくは分散度1.0~1.2の両末端ヒドロシリル基含有シリコーンの混合物を使用するのがよい。本発明のシリコーン変性エポキシ化合物は、エポキシ樹脂組成物の主剤として使えるほか各種添加剤、カップリング剤、接着付与剤として有効である。

【0024】

II. エポキシ樹脂組成物

以下、本発明のシリコーン変性エポキシ樹脂組成物について説明する。

【0025】

本発明のシリコーン変性エポキシ樹脂組成物は、上述した(A)シリコーン変性エポキシ化合物と硬化剤および硬化促進剤を必須成分とするものである。

【0026】

(B) 硬化剤

エポキシ基との反応により架橋物を形成するために硬化剤を使用する。該硬化剤としては、一般的に使用されるアミン系硬化剤、フェノール系硬化剤、酸無水物系硬化剤のいずれであってもよいが、光透過性、耐熱性などから酸無水物系硬化剤が望ましい。

【0027】

酸無水物系硬化剤としては、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、あるいは4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル-テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキサジカルボン酸無水物などを挙げることができる。硬化剤(B)の配合量は、エポキシ基1当量に対して0.5~1.5当量であり、好ましくは0.8~1.2当量である。これは、(A)成分100質量部に対して0.1~100質量部、好ましくは、20~80質量部に相当する。

【0028】

(C) 硬化触媒

硬化反応を円滑に、かつ短時間で完了させるために、硬化触媒を使用する。硬化触媒としては、第四級ホスホニウム塩の1種または2種以上、特に下記式(8)で示される化合物及び/又は下記式(9)で示される化合物を含む第四級ホスホニウム塩のうち1種または2種以上を用いることが好ましい。これにより、透明で、表面タック性がなく、リフローによる変色のない硬化物が生成される。下記式(8)及び(9)で示される化合物以外の第四級ホスホニウム塩の具体例としては、第四級ホスホニウムのプロマイド塩であるサンプロ社製「U-CAT5003」を挙げることができる。

【0029】

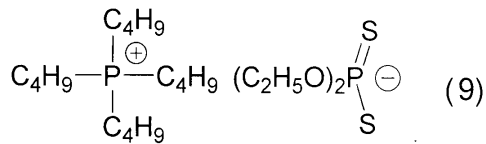
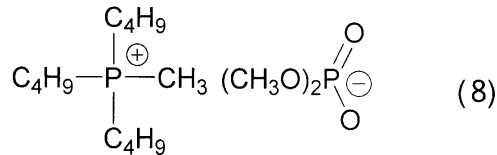
10

20

30

40

【化 1 2】



10

【0030】

上記触媒と、他の硬化触媒を併用することもできる。このような硬化触媒としては、トリフェニルフォスフィン、ジフェニルフォスフィン等の有機フォスフィン系硬化触媒、1, 8 - ジアザピシクロ(5, 4, 0)ウンデセン - 7、トリエタノールアミン、ベンジルジメチルアミン等の三級アミン系硬化触媒、2 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などを挙げる事ができる。

【0031】

硬化触媒(C)の配合量は、上記(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対し0.05～3質量部が好ましい。硬化触媒の配合量が上記下限値未満では、エポキシ樹脂と硬化剤との反応を促進させる効果を十分に得ることができないおそれがある。また、硬化触媒の配合量が上記上限値超では、硬化時やリフロー試験時の変色の原因となるおそれがある。

20

【0032】

(D) エポキシ樹脂

一分子中に2個以上のエポキシ基を有する既存のエポキシ樹脂を、該エポキシ樹脂の特性を悪化させない範囲で添加する事が出来る。このようなエポキシ樹脂としては、一分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂は、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、フェノールアララルキル型エポキシ樹脂、ピフェニルアララルキル型エポキシ樹脂等の芳香族系エポキシ樹脂、前記各種エポキシ樹脂の芳香環を水素添加した水添型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等の非芳香族系エポキシ樹脂などを挙げる事が出来るが、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基があれば上記樹脂に限定されるものではない。これらエポキシ樹脂は、単独もしくは2種以上用いても何ら差し支えない。なかでもLED等の発光半導体装置を封止するような場合は、光による劣化を防止するため水添型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂やトリグリシジルイソシアヌレート等の非芳香族系エポキシ樹脂が好適に使用される。

30

40

【0033】

エポキシ樹脂の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計量100質量部に対して、0.1～90質量部、好ましくは0.1～30質量部である。硬化触媒の配合量が前記下限値未満では、硬化が遅くなる。また、硬化触媒の配合量が前記上限値超では、変色の原因となってしまう。

【0034】

(E) 酸化防止剤

本発明において樹脂の耐熱性向上の目的で酸化防止剤を(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0.01～1.0質量部で配合することが出来る。該酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましく、例えば、ペンタエリスリトール

50

テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-プロパン-1,3-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナミド]、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、6,6'-ジ-tert-ブチル-2,2'-チオジ-p-クレゾール、N,N'-ヘキサン-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、ベンゼンプロパン酸、3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、C7-C9側鎖アルキルエステル、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート、2,2'-エチリデンビス[4,6-ジ-tert-ブチルフェノール]、3,3',3'',5,5',5''-ヘキサ-tert-ブチル-a,a',a''-(メシチレン-2,4,6-トリイル)トリ-p-クレゾール、カルシウムジエチルビス[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスホネート]、4,6-ビス(オクチルチオメチル)-o-クレゾール、4,6-ビス(ドデシルチオメチル)-o-クレゾール、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリオン、1,3,5-トリス[(4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-キシリル)メチル]-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、6,6'-ジ-tert-ブチル-4,4'-チオジ-m-クレゾール、ジフェニルアミン、N-フェニルベンゼンアミンと2,4,4-トリメチルペンテンの反応生成物、2,6-ジ-tert-ブチル-4-(4,6-ビス(オクチルチオ)-1,3,5-トリアジン-2-イルアミノ)フェノール、3,4-ジヒドロ-2,5,7,8-テトラメチル-2-(4,8,12-トリメチルトリデシル)-2H-1-ベンゾピラン-6-オール、2',3-ビス[[3-[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル]プロピオニル]]プロピオノヒドラジド、ジドデシル 3,3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル 3,3'-チオジプロピオネート等が例示される。

10

20

【0035】

酸化防止剤としては、リン系酸化防止剤を使用することができ、例えば、亜リン酸トリフェニル、ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル 亜リン酸、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ビフェニル]-4,4'-ジイルビスホスフォナイト、2,2'2''-ニトリロ[トリエチル-トリス[3,3',5,5'-テトラ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジイル]]フォスファイト、ジエチル[[3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ホスフォネート等を含んでいてもよい。

30

【0036】

(F) 紫外線吸収剤

樹脂の耐光性向上の目的でヒンダードアミン系紫外線吸収剤を(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して0.01~1.0質量部で配合することが出来る。該耐熱劣化防止剤としては2,2,4,4-テトラメチル-7-オキサ-3,20-ジアザジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-21-オン、2,2,4,4-テトラメチル-21-オキソ-7-オキサ-3,20-ジアザジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-20-プロピオン酸ドデシルエステル、2,2,4,4-テトラメチル-21-オキソ-7-オキサ-3,20-ジアザジスピロ[5.1.11.2]-ヘンエイコサン-20-プロピオン酸テトラデシルエステル、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[{3,5-ビス(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル}メチル]ブチルマロネート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリ

40

50

ジル)セバケート、ポリ[{ 6 - (1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 - ジイル } { (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }]、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ビス (1 - メチル - 1 - フェニルエチル) フェノール、2 , 2 ' , 2 ' ' - ニトリロ [トリエチル - トリス [3 , 3 ' , 5 , 5 ' - テトラ - t e r t - ブチル - 1 , 1 ' - ビフェニル - 2 , 2 ' - ジイル]] フォスファイト、2 - (2 H - ベンゾトリアゾール - 2 - イル) - 4 , 6 - ジ - t e r t - ペンチルフェノール等が例示される。

【 0 0 3 7 】

(G) 蛍光体

樹脂の青色LED,UVLED等の発光波長を変換する目的で、各種公知の蛍光体粉末を添加することが出来る。代表的な黄色蛍光体として一般式 $A_3 B_5 O_{12} : M$ (式中、成分 A は、Y , G d , T b , L a , L u , S e 及び S m からなるグループからなる少なくとも一つの元素を有し、成分 B は、A l , G a 及び I n からなるグループからなる少なくとも一つの元素を有し、成分 M は C e , P r , E u , c r , N d 及び E r からなるグループからなる少なくとも一つの元素を有する) のガーネットのグループからなる蛍光体粒子を含有するのが特に有利である。青色光を放射する発光ダイオードチップを備えた白色光を放射する発光ダイオード素子用に蛍光体として、 $Y_3 A l_5 O_{12} : C e$ 蛍光体及び / 又は (Y , G d , T b)₃ (A l , G a)₅ O₁₂ : C e 蛍光体が適している。その他の蛍光体として、例えば、 $C a G a_2 S_4 : C e^{3+}$ 及び $S r G a_2 S_4 : C e^{3+}$ 、 $Y A l O_3 : C e^{3+}$ 、 $Y G a O_3 : C e^{3+}$ 、 $Y (A l , G a) O_3 : C e^{3+}$ 、 $Y_2 S i O_5 : C e^{3+}$ 等があげられる。また、混合色光を作成するためにはこれらの蛍光体の他に希土類でドーブされたアルミン酸塩や希土類でドーブされたオルトケイ酸塩などが適している。(A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 1 0 0 質量部で配合することが出来る。

【 0 0 3 8 】

(H) 接着付与剤

樹脂の接着力向上を目的に、メルカプト系シラン系カップリング剤を (A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 . 0 質量部で配合することが出来る。

【 0 0 3 9 】

(I) 無機充填剤

樹脂のLED光拡散効果や蛍光体の沈降防止効果、膨張率の低減の目的で、無機充填剤を (A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 0 質量部で配合することが出来る。無機充填剤としては、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛アルミナ、炭酸カルシウム等を適宜添加することができる。

【 0 0 4 0 】

本発明の樹脂組成物は、光半導体素子を被覆保護するための被覆保護材として好適に使用される。この場合、該素子としては、発光ダイオード (L E D)、有機電界発光素子 (有機 E L)、レーザーダイオード、LEDアレイ等を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明の組成物は、ケース型の発光半導体装置、即ち、セラミック及び / 又はプラスチック筐体内に発光素子を配置し、その筐体内に配置された該素子を覆って筐体内に充填した後に硬化させて使用するのに好適である。また、マトリックス化された基板上に搭載されたLEDに印刷法、トランスファー成型、インジェクション成型、圧縮成形などで施して、該LEDを保護することもできる。LEDなどの発光半導体装置をポッティングやインジェクションなどで被覆保護する場合、本発明の樹脂組成物は液状であることが好ましい。該樹脂組成物の粘度としては、25 の回転粘度計による測定値として 1 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a · s、特に 1 0 0 ~ 1 , 0 0 0 , 0 0 0 m P a · s 程度が好ましい。一方、トランスファー成型、等で発光半導体装置を製造する場合には、上記の液状樹脂だけでなく液状樹脂を増粘させて固形化 (B ステージ化) し、ペレット化したものを用

10

20

30

40

50

いて成型することもできる。

【0042】

本発明において、被覆保護材の硬化条件は、その作業条件に合わせて、25 で72時間～200 で3分間の範囲において、生産性と発光素子や筐体耐熱性とのバランスから適宜選定することができる。トランスファー成型やインジェクション成型の場合は150～180 の温度、20～50 kgf/cm²の圧力で1～5分間成型することで容易に製造することができる。また、後硬化（二次硬化又はポストキュア）を150～200 で1～4時間の条件で行うことができる。

【実施例】

【0043】

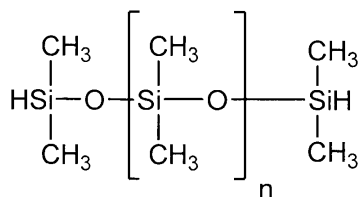
以下、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0044】

[実施例1]

1 - アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート 200.0グラム(0.71モル)と、下記式

【化13】



n 3, 分散度 1.02

のヒドロジェンシロキサン（ヒドロジェンシロキサンA）131.7グラム（0.37モル）を0.5リットルのセパラフラスコに仕込み、塩化白金酸2%オクチルアルコール溶液（Pt量20ppm）を添加し、80～100 で6時間反応した後、未反応物を減圧下で留去して、無色透明な液体（「化合物I」とする）を312g得た。収率は94%であった。

【0045】

化合物Iの物性は下記の通りであった。

エポキシ当量（三菱化学社製、自動滴定装置GT-100使用）：245g/mol、
屈折率（25、ATAGO社製、デジタル屈折計RX5000使用）：1.47857
元素分析値 C：0.432（0.442）、Si：0.1517（0.1528）、O：0.2555（0.2437）、N：0.0888（0.0914）、H：0.0720（0.0680）、但し（）内は理論値である。

比重（23）：1.11

粘度（60）：5.02Pa·s

分散度：1.02（東ソー社製、HLC-8220GPC使用、THF溶媒）

【0046】

[実施例2]

ビニルシクロヘキセンモノオキサイド（すなわち、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン）200.0グラム（1.61モル）と、上記式のヒドロジェンシロキサン（ヒドロジェンシロキサンA）259.8グラム（0.73モル）を0.5リットルのセパラフラスコに仕込み、塩化白金酸2%オクチルアルコール溶液（Pt量20ppm）を添加し、80～100 で7時間反応した後、未反応物を減圧下で留去して無色透明な液体（「化合物II」とする）を423g得た。収率は92%であった。

【0047】

化合物IIの物性は下記の通りであった。

エポキシ当量（三菱化学社製、自動滴定装置GT-100使用）：245 g/mol、
屈折率（25℃、ATAGO社製、デジタル屈折計RX5000使用）：1.47857
元素分析値 C：0.4965（0.5070）、Si：0.2490（0.2541）
、O：0.1550（0.1447）、H：0.0995（0.0942）、但し（）内
は理論値である。

比重（23℃）：1.10

粘度（60℃）：2.03 Pa·s

分散度：1.02（東ソー社製、HLC-8220GPC使用、THF溶媒）

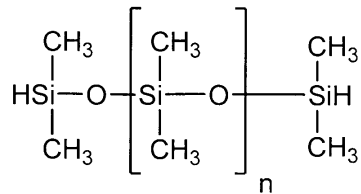
【0048】

[実施例3～4]

ハイドロジェンシロキサンAに代えて、下記ハイドロジェンシロキサンB、Cを下表1
に示す量で用いて、実施例1と同様な方法で、化合物III及びIVを各々得た。

ハイドロジェンシロキサンB

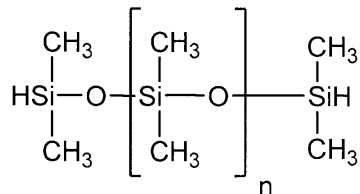
【化14】



n = 4, 分散度 1.08

ハイドロジェンシロキサンC

【化15】



n = 8, 分散度 1.06

【0049】

10

20

30

【表 1】

実施例		3	4
ハイドロジェンシロキサン	種類	B	C
	量 (g)	370	483
1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート	量 (g)	200	201
合成化合物		III	IV
外観		無色透明液体	無色透明液体
分散度		1.08	1.06
エポキシ当量	g/mol	249	322
元素分析値 括弧内：理論値	C	0.4267 (0.4352)	0.3904 (0.4096)
	Si	0.1155 (0.1696)	0.2033 (0.2177)
	O	0.2556 (0.2416)	0.2662 (0.2356)
	N	0.0812 (0.0846)	0.0613 (0.0651)
	H	0.0710 (0.0690)	0.0788 (0.0719)

10

20

30

【0050】

[実施例 5 ~ 15, 比較例 1 ~ 7]

組成物の調整

下記表 2、表 3、表 4 に示す配合（質量部）で、化合物 I ~ IV と硬化剤等をプラネタリーミキサーで十分混合して、硬化樹脂組成物を調製した。これら表中の各成分は以下の通りである。

エポキシ I：実施例 1 と同様な方法で、1-アリル-3,5-ジグリシジルイソシアヌレートと両末端ヒドロシリルジメチルシリコーン（160HDM：平均分子量 160、分散度 1.35（信越化学工業社製））を付加反応させたシリコーン変性エポキシ化合物（分散度 1.35）

40

エポキシ II：トリグリシジルイソシアヌレート（TEPIC-S：日産化学工業（株）製）

硬化剤：4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（リカシッドMH：新日本理化（株）製）

硬化触媒：第四級ホスホニウム塩（UCAT5003：サンアプロ（株）製）

酸化防止剤 I：ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

50

酸化防止剤 I I : 亜リン酸トリフェニル

紫外線吸収剤 : 2, 2, 4, 4 - テトラメチル - 2, 1 - オキソ - 7 - オキサ - 3, 2, 0 - ジアザジスピロ [5 . 1 . 1, 1 . 2] - ヘンエイコサン - 2, 0 - プロピオン酸テトラデシルエステル

蛍光体 : イットリウム・アルミニウム・ガーネット (Y A G)

接着付与剤 : -メルカプトプロピルトリメトキシシラン (K B M 8 0 3) (信越化学工業 (株) 製)

無機充填剤 : シリカ

【 0 0 5 1 】

実施例及び比較例の硬化物の特性評価

10

組成物の粘度及び硬化物の特性評価を以下の方法で行った。硬化は、樹脂組成物を 1 0 0 、 1 時間、続いて 1 5 0 、 4 時間加熱して行った。結果を表 2 ~ 4 に示す。

【 0 0 5 2 】

(1) 硬化物外観

硬化物の外観を目視で観察し、変色の有無、透明性を目視にて評価した。

(2) 硬度

棒状硬化物に対し、J I S K 6 3 0 1 に準拠して測定した (タイプ D) 。

(3) 粘度

東機産業製 B M タイプ回転粘度計にて測定した。

(4) ガラス転移点及び膨張係数

20

硬化物から幅 5 mm、厚み 4 mm、長さ 1 5 mm の試料片を切り出し、熱分析装置 E X S T A R 6 0 0 0 T M A (エスアイアイ・ナノテクノロジー社製) により、- 1 0 0 ~ 3 0 0 まで昇温速度 5 / m i n で加熱し、膨張係数の変曲点をガラス転移点 (T g) とした。またガラス転移点前後の試料の伸びから平均膨張係数を求めた。

(5) 曲げ強さ、曲げ弾性率

硬化物から幅 5 mm、厚み 4 mm、長さ 1 0 0 mm の試料片を切り出し、オートグラフ測定装置 A G S - 5 0 (島津社製) にて J I S K 6 9 1 1 に準じて測定した。

(6) 光透過性

1 mm 厚の硬化物の、波長 8 0 0 n m ~ 3 0 0 n m における光透過率 (T 0) を分光光度計 U - 4 1 0 0 (日立ハイテック社製) にて測定した。また、1 5 0 x 4 0 0 時間で加熱した後の光透過性 (T 1) を同様にして測定し、T 1 / T 0 (%) を求めた。

30

【 0 0 5 3 】

【表 2】

配合組成 (質量部)	実施例				比較例	
	5	6	7	8	1	2
化合物 I	59.3					
化合物 I I		65.9				
化合物 I I I			59.7			
化合物 I V				65.7		
エポキシ I					66.2	
エポキシ I I						37.1
硬化剤	40.7	40.3	40.3	34.3	33.8	62.9
硬化触媒	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
接着付与剤	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
硬度 (Type D)	75	72	50	50	74	87
粘度 (Pa・s/25℃)	0.5	0.5	0.3	0.3	0.9	0.5
ガラス転移温度 (℃)	129	120	110	110	137	165
膨張係数 (Tg 以下)	129	131	160	160	138	58
膨張係数 (Tg 以上)	203	205	204	204	215	130
曲げ強さ (MPa)	50	51	44	44	40	110
曲げ弾性率 (MPa)	936	915	900	900	760	1700
光透過性 (初期) %	99	99	98	98	98	98
光透過性 (150℃/400時間後) %	92	90	92	92	89	55
輝度 (85℃/1000時間後)	86	82	83	83	85	30

10

20

30

【 0 0 5 4 】

【表 3】

配合組成 (質量部)	実施例					比較例	
	9	10	11	12	13	4	5
化合物 I	59.3	59.3	59.3	59.3	59.3		
エポキシ I						66.2	66.2
硬化剤	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	33.8	33.8
硬化触媒	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
酸化防止剤 I	0.3			0.3		0.3	0.3
酸化防止剤 I I		0.3			0.3		
紫外線吸収剤			0.3	0.3	0.3		0.3
接着付与剤	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
硬度 (Type D)	76	75	74	74	73	94	94
粘度 (25℃)	0.5	0.5	0.6	0.6	0.6	1.0	1.0
ガラス転移温度 (℃)	129	130	132	129	127	133	136
膨張係数 (T _g 以下)	133	129	134	129	131	137	139
膨張係数 (T _g 以上)	201	203	200	204	201	216	210
曲げ強さ (MPa)	50	51	48	50	46	44	41
曲げ弾性率 (MPa)	931	933	919	922	919	733	711
光透過性 (初期) %	99	98	97	98	97	97	97
光透過性 (150℃/400時間後)%	94	93	95	96	95	92	93
輝度 (85℃/1000時間後)	90	89	93	95	94	89	91

10

20

30

【 0 0 5 5 】

【表 4】

配合組成 (質量部)	実施例		比較例	
	1 4	1 5	6	7
化合物 I	59.3	59.3		
エポキシ I			66.2	66.2
硬化剤	40.7	40.7	33.8	33.8
硬化触媒	0.32	0.32	0.32	0.32
蛍光体	30		30	
無機充填剤		30		30
接着付与剤	0.25	0.25	0.25	0.25
外観	黄色	無色透明	黄色	無色透明
硬度 (Type D)	76	76	87	88
粘度 (25℃)	18.2	15.1	21.1	14.9
ガラス転移温度 (℃)	130	128	167	171
膨張係数 (T _g 以下)	132	123	130	122
膨張係数 (T _g 以上)	201	195	200	201
曲げ強さ (MPa)	51	55	40	47
曲げ弾性率 (Mpa)	930	971	701	780
光透過性 (初期)%	35	99	30	97
光透過性 (150℃/400時間後)%	25	94	19	93
輝度 (85℃/1000時間後)	91	90	89	89

10

20

30

【0056】

LED装置の作成及び評価

底辺部が銀メッキされたLED用プレモールドパッケージ(3mm×3mm×1mm、開口部の直径2.6mm)、の該底辺部に、InGa_N系青色発光素子を、銀ペーストを用いて固定した。次に該発光素子を、金ワイヤーにて外部電極に接続した。その後、各組成物をパッケージ開口部に充填し、100 で1時間、さらに150 で2時間硬化させて封止した。各組成物について、20個パッケージを作成した。

40

(8) 温度サイクル試験、高温高湿下点灯試験

上記の方法で得られたLEDのうち10個を、温度サイクル試験(-40 ~ 125、2000サイクル及び3000サイクル)に用い、外観の観察を行った。また、他の10個のLEDを、高温高湿下(65、95%RH)で、50mA通電して500時間LEDを点灯した後、パッケージ界面の接着不良、クラックの有無、並びに変色の有無の観察に使用した。結果を表5、表6に示す。

【0057】

【表 5】

樹脂組成物		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 12	実施例 14	実施例 15
温度サイクル 試験 (-40℃ ~125℃)	2000 サイクル	不良なし	不良なし	不良なし	不良なし	不良なし	不良なし
	3000 サイクル	微小 クラック	微小 クラック	不良なし	微小 クラック	不良なし	不良なし
高温高湿 点灯試験 (65℃/95%RH、5 0mA、500時間放置)		不良なし	不良なし	不良なし	不良なし	不良なし	不良なし

10

【0058】

【表 6】

樹脂組成物		比較例 1	比較例 2	比較例 4	比較例 6	比較例 7
温度サイクル 試験 (-40℃ ~125℃)	2000 サイクル	一部 クラック	クラック	一部 クラック	一部 クラック	不良なし
	3000 サイクル	クラック	クラック	クラック	クラック	クラック
高温高湿 点灯試験 (65℃/95%RH、5 0mA、500時間放置)		不良なし	変色	不良なし	不良なし	不良なし

20

30

【0059】

各表に示すように、本発明の分子量分布を制御したシリコーン変性エポキシ化合物を含むエポキシ樹脂組成物は、比較例の樹脂組成物に比べて、温度サイクル試験にて耐クラック性に優れていることがわかる。また、高温高湿下点灯試験においても良好であり、耐熱性に優れていることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0060】

本発明のシリコーン変性エポキシ樹脂組成物は、耐熱性、耐クラック性に優れており、光半導体素子封止に適する。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 8 K</i>	<i>5/49</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 K</i> <i>5/49</i>
<i>C 0 8 L</i>	<i>63/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 L</i> <i>63/00</i> <i>C</i>
<i>C 0 8 G</i>	<i>59/42</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 0 8 G</i> <i>59/42</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>23/29</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> <i>23/30</i> <i>R</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>23/31</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 L</i> <i>33/00</i> <i>4 2 4</i>
<i>H 0 1 L</i>	<i>33/56</i>	<i>(2010.01)</i>	

(72)発明者 柏木 努

群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

審査官 阪野 誠司

(56)参考文献 特開2005-343998(JP,A)
 特開2008-063583(JP,A)
 特開2010-138380(JP,A)
 特開2008-202008(JP,A)
 特開2006-328231(JP,A)
 特開2006-241320(JP,A)
 特開2007-009086(JP,A)
 特開2004-238589(JP,A)
 特開2004-099751(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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