

(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2010-47773
(P2010-47773A)

(43) 公開日 平成22年3月4日(2010.3.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 77/48 (2006.01)	CO8G 77/48	4J002
CO8G 77/42 (2006.01)	CO8G 77/42	4J246
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	5F041
CO8K 5/3492 (2006.01)	CO8K 5/3492	
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 60 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-268036 (P2009-268036)	(71) 出願人	00000941 株式会社カネカ
(22) 出願日	平成21年11月25日 (2009.11.25)		大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(62) 分割の表示	特願2003-388841 (P2003-388841) の分割	(74) 代理人	110000914 特許業務法人 安富国際特許事務所
原出願日	平成15年11月19日 (2003.11.19)	(72) 発明者	大内 克哉 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会 社カネカ大阪工場内
		(72) 発明者	津村 学 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会 社カネカ大阪工場内
		(72) 発明者	井手 正仁 大阪府摂津市鳥飼西5丁目1-1 株式会 社カネカ大阪工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物および半導体

(57) 【要約】

【課題】トランスファー成型性などの成型加工性が良好であり、高い耐光性および耐熱性を有する半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物を提供することである。

【解決手段】SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、およびヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する樹脂組成物を用いて半導体のパッケージとして用いることができる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) SiH基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物、

(B) 1 分子中に少なくとも 2 個の SiH基を含有する化合物、

(C) ヒドロシリル化触媒、並びに、

(D) 酸化チタンもしくは / およびシリカ

を必須成分として含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物からなる白色または黒色のパッケージを与える発光ダイオードのパッケージ用硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

150 以下の温度で流動性を有し、かつ 150 におけるゲル化時間が 60 秒以内であることを特徴とする請求項 1 に記載の発光ダイオードのパッケージ用硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の発光ダイオードのパッケージ用硬化性樹脂組成物を成形したことを特徴とする発光ダイオードのパッケージ。

【請求項 4】

発光ダイオードのパッケージ用硬化性樹脂組成物をトランスファー成形により成形したことを特徴とする請求項 3 に記載の発光ダイオードのパッケージ。

【請求項 5】

パッケージに発光ダイオード素子から発した光が照射されるように設計された請求項 3 または 4 に記載の発光ダイオードのパッケージ。

【請求項 6】

発光ダイオード素子を搭載するための凹部を有する形状を有する請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の発光ダイオードのパッケージ。

【請求項 7】

請求項 1 または 2 に記載の発光ダイオードのパッケージ用硬化性樹脂組成物を用いて製造された発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は半導体のパッケージ用樹脂組成物に関するものであり、更に詳しくは成型加工性が良好であり、高い耐光性および耐熱性を有する半導体のパッケージ用樹脂組成物、およびそれを用いて製造された半導体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体には種々のパッケージを有するタイプのものが提案されている。特にこれらの中でパッケージに耐光性が要求されるものとして、半導体が発光ダイオードであるものが挙げられる。

【0003】

従来、発光ダイオードとしてはパッケージを用いた表面実装タイプのものが製造されているが、そのパッケージ用材料としては、セラミック、ポリアミド樹脂あるいはポリエステル樹脂等が主として用いられている。

【0004】

ところが、セラミックをパッケージ用材料として用いた場合には、セラミックの成型加工性がよくなく一般に工業的な適用性が狭くなる。また、発光ダイオードの製造にはパッケージ内にエポキシ樹脂等の封止剤（モールド材）を充填することが一般的であるが、その場合、セラミックとエポキシ樹脂等の封止剤との線膨張係数の差が大きいため、熱応力等により封止剤にクラックが発生して発光ダイオードの信頼性を低下させるという問題もある。

【0005】

10

20

30

40

50

ポリアミド樹脂をパッケージ用材料として用いた場合には、ポリアミド樹脂は耐光劣化により着色するという問題があるため長期使用するとパッケージ表面での反射率が低下して発光ダイオードの輝度が低下するといった問題がある。また、ポリアミド樹脂の耐光劣化のため封止剤との接着性が低下して、発光ダイオードの信頼性を低下させるという問題もある。

【0006】

ポリエステル樹脂をパッケージ用材料として用いた場合には、耐熱性が十分でないために耐はんだリフロー性に乏しく、工業的な適用性に制限があるという問題がある。

【0007】

一方、耐光性に優れる樹脂として、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する樹脂組成物が提案されている（特許文献1および特許文献2参照）。

10

【0008】

しかし、上記樹脂組成物を発光ダイオードのパッケージとして使用することについては記載がない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2002-80733号公報

20

【特許文献2】特開2002-317048号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の課題は成型加工性が良好であり、高い耐光性および耐熱性を有する発光ダイオードのパッケージ用硬化性樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、およびヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する樹脂組成物を用いて半導体のパッケージとすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

30

【0012】

すなわち、本発明は、

(A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物からなる半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物（請求項1）であり、

上記半導体が発光ダイオードであることを特徴とする請求項1に記載のパッケージ用硬化性樹脂組成物（請求項2）であり、

40

さらに(D) 無機フィラーを含有することを特徴とする、請求項1あるいは2のいずれか一項に記載の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物（請求項3）であり、

(D) 成分の無機フィラーが酸化チタンあるいは/およびシリカであることを特徴とする請求項3に記載の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物（請求項4）であり、

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物をBステージ化したことを特徴とする半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物（請求項5）であり、

、

請求項1乃至5のいずれか一項に記載の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物を成形したことを特徴とする半導体のパッケージ（請求項6）であり、

50

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物であって、150 以下の温度で流動性を有し、かつ 150 におけるゲル化時間が 60 秒以内である硬化性樹脂組成物を、トランスファー成形により成形したことを特徴とする半導体のパッケージ（請求項 7）であり、

請求項 2 乃至 5 のいずれか一項に記載の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物を成形したことを特徴とする半導体のパッケージであって、前記半導体が発光ダイオードであり、かつ前記パッケージに発光ダイオードから発した光が照射されるように設計された半導体のパッケージ（請求項 8）であり、

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の発光ダイオードのパッケージ用硬化性樹脂組成物を用いて製造された半導体（請求項 9）である。

10

【発明の効果】

【0013】

本発明の樹脂組成物は成型加工性が良好であり、高い耐光性および耐熱性を有するため、半導体のパッケージとして使用した場合に、工業的に実用性が高く、信頼性の高い半導体を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】発光ダイオードのパッケージの例である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

20

以下、本発明を詳細に説明する。

（（A）成分）

まず、本発明における（A）成分について説明する。

【0016】

（A）成分は Si-H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物であれば特に限定されない。

（（A）成分の骨格）

有機化合物としてはポリシロキサン - 有機ブロックコポリマーやポリシロキサン - 有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位（Si-O-Si）を含むものではなく、構成元素として C、H、N、O、S 及びハロゲン以外の元素を含まない化合物がより好ましい。シロキサン単位を含むもの場合は、半導体のパッケージとリードフレームや封止樹脂との接着性が低くなりやすいという問題がある。

30

【0017】

（A）成分の有機化合物は、有機重合体系の化合物と有機単量体系化合物に分類できる。

（（A）成分が重合体の場合の例）

有機重合体系の（A）成分としては、例えば、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール - ホルムアルデヒド系（フェノール樹脂系）、ポリイミド系の骨格を有するものを挙げることができる。

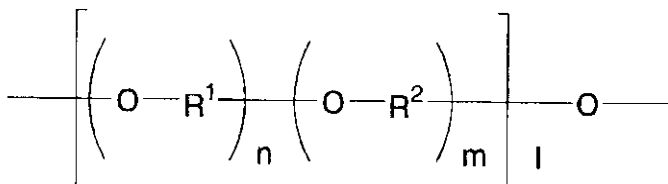
40

【0018】

これらのうち、ポリエーテル系重合体としては、例えば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン - ポリオキシプロピレン共重合体等が挙げられる。さらに具体的な例を示すと、

【0019】

【化 1】



50

(式中、 R^1 、 R^2 は構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲン以外の元素を含まない炭素数1～6の2価の有機基、 n 、 m 、 l は1～300の数を表す。)

等が挙げられる。

【0020】

その他の重合体としては、例えばアジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の2塩基酸とエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等のグリコールとの縮合またはラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロプレン、ポリイソプレン、イソプレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソプレン、ポリブタジエン、イソプレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、スチレン等との共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系(飽和炭化水素系)重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリサルファイド系重合体、 α -アミノカプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の重縮合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の重縮合によるナイロン610、 α -アミノウンデカン酸の重縮合によるナイロン11、 α -アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより重縮合して製造されたポリカルボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)骨格としては、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、アンモニアレゾール型フェノール樹脂、ベンジリックエーテル型フェノール樹脂などが挙げられる。

10

20

【0021】

これらの重合体骨格に、炭素-炭素二重結合を有するアルケニル基を導入して(A)成分とすることができる。

30

【0022】

この場合、炭素-炭素二重結合を有するアルケニル基は分子内のどこに存在してもよいが、反応性の点から側鎖または末端に存在する方が好ましい。

【0023】

アルケニル基を前記重合体骨格に導入する方法については、種々提案されているものを用いることができるが、重合後にアルケニル基を導入する方法と重合中にアルケニル基を導入する方法に大別することができる。

【0024】

重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、末端、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基、カルボキシル基、エポキシ基等の官能基を有する有機重合体に、その官能基に対して反応性を示す活性基とアルケニル基の両方を有する有機化合物を反応させることによりアルケニル基を末端、主鎖あるいは側鎖に導入することができる。上記官能基に対して反応性を示す活性基とアルケニル基の両方を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、アクリル酸クロライド、アクリル酸プロマイド等のC₃-C₂₀の不飽和脂肪酸、酸ハライド、酸無水物等やアリルクロロホルメート($CH_2=CHCH_2OCCl$)、アリルプロモホルメート($CH_2=CHCH_2OCBr$)等のC₃~C₂₀の不飽和脂肪族アルコール置換炭酸ハライド、アリルクロライド、アリルプロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(プロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ブテニル(クロロメチル)エーテル、1-ヘキセニル(ク

40

50

ロロメトキシ)ベンゼン、アリルオキシ(クロロメチル)ベンゼン、アリルイソシアネート等が挙げられる。

【0025】

また、エステル交換法を用いてアルケニル基を導入する方法がある。この方法はポリエステル樹脂やアクリル樹脂のエステル部分のアルコール残基をエステル交換触媒を用いてアルケニル基含有アルコール又はアルケニル基含有フェノール誘導体とエステル交換する方法である。アルコール残基との交換に用いるアルケニル基含有アルコール及びアルケニル基含有フェノール誘導体は、少なくとも1個のアルケニル基を有し少なくとも1個の水酸基を有するアルコール又はフェノール誘導体であれば良いが、水酸基を1個有する方が好ましい。触媒は使用してもしなくても良いが、チタン系および錫系の触媒が良い。

10

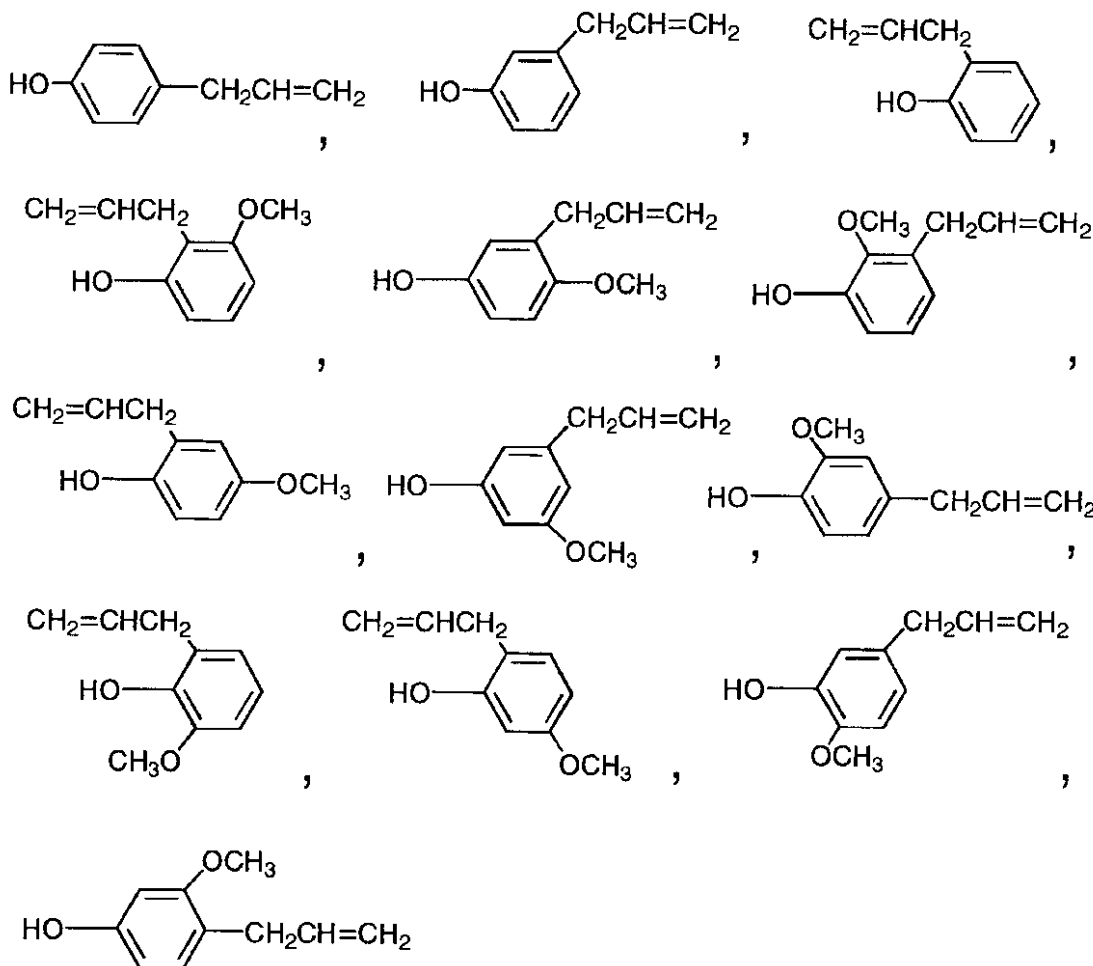
【0026】

上記化合物の例としては、ビニルアルコール、アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、7-オクテン-1-オール、8-ノネン-1-オール、9-デセン-1-オール、2-(アリルオキシ)エタノール、ネオペンチルグリコールモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、トリメチロールエタントリアリルエーテル、ペンタエリストールテトラアリルエーテル、1,2,6-ヘキサントリオールトリアリルエーテル、ソルビタントリアリルエーテル、

【0027】

【化2】

20



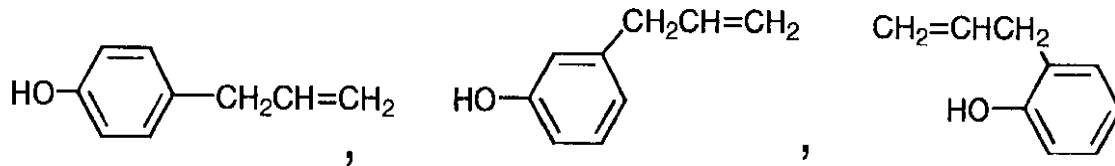
30

40

などが挙げられる。この中でも、入手の容易さから、アリルアルコール、ビニルアルコール、3-ブテン-1-オール、2-(アリルオキシ)エタノール、および

【0028】

【化3】



が好ましい。

【0029】

さらに、上記アルコール又はフェノール誘導体の酢酸エステル等のエステル化物とポリエステル樹脂やアクリル樹脂のエステル部分をエステル交換触媒を用いてエステル交換しながら、生成するポリエステル樹脂やアクリル樹脂のエステル部分のアルコール残基の酢酸エステル等の低分子量エステル化物を減圧脱揮等で系外に留去する方法でアルケニル基を導入する方法もある。

10

【0030】

また、リビング重合によりメチル(メタ)アクリレート等の重合を行った後、リビング末端をアルケニル基を有する化合物によって停止させる方法により末端にアルケニル基を導入することもできる。

【0031】

重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、ラジカル重合で本発明に用いる(A)成分の有機重合体骨格を製造する場合に、アリルメタクリレート、アリルアクリレート等の分子中にラジカル反応性の低いアルケニル基を有するビニルモノマーや、アリルメルカプタン等のラジカル反応性の低いアルケニル基を有するラジカル連鎖移動剤を用いることにより、有機重合体骨格の側鎖や末端にアルケニル基を導入することができる。

20

【0032】

(A)成分としては、分子量は特に制約はないが、100~100,000の任意のものが好適に使用でき、アルケニル基含有有機重合体であれば500~20,000のものが特に好ましい。分子量が500以下では可とう性の付与等の有機重合体の利用による特徴が発現し難く、分子量が100,000以上ではアルケニル基とSiH基との反応による架橋の効果が発現し難い。

(A)成分が単量体の場合の例)

30

有機単量体系の(A)成分としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系：直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系：複素環系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

(A)成分の炭素-炭素二重結合)

SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0033】

(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式(I)

40

【0034】

【化4】



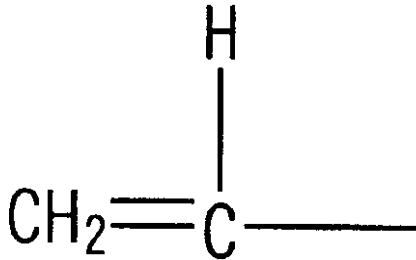
(式中R¹は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示される基が反応性の点から好適で

50

ある。また、原料の入手の容易さからは、

【 0 0 3 5 】

【 化 5 】



10

で示される基が特に好ましい。

【 0 0 3 6 】

(A) 成分の S i H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合としては、下記一般式 (I I)

【 0 0 3 7 】

【 化 6 】

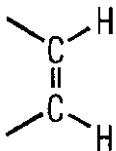


20

(式中 R ² は水素原子あるいはメチル基を表す。) で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【 0 0 3 8 】

【 化 7 】



30

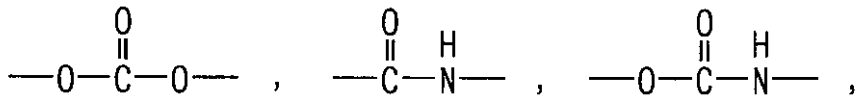
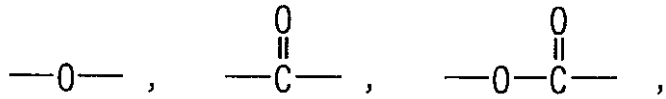
で示される脂環式の基が特に好ましい。

((A) 成分の炭素 - 炭素二重結合と骨格の結合基)

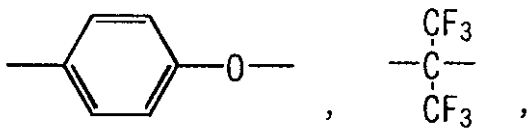
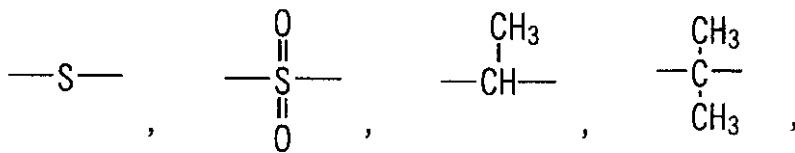
S i H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合は (A) 成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2 価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2 価以上の置換基としては炭素数 0 ~ 1 0 の置換基であれば特に限定されないが、構成元素として C、H、N、O、S、およびハロゲン以外の元素を含まないものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【 0 0 3 9 】

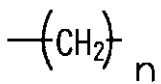
【化 8】



10

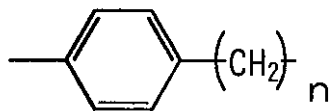


20



(nは1～10の数を表す。),

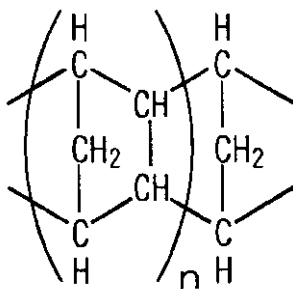
30



(nは0～4の数を表す。),

【 0 0 4 0 】

【化 9】



40

(nは0～4の数を表す。)

が挙げられる。また、これらの2個以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2個以上の置換基を構成していてもよい。

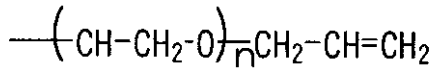
50

【0041】

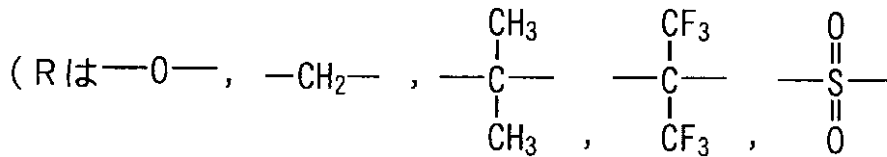
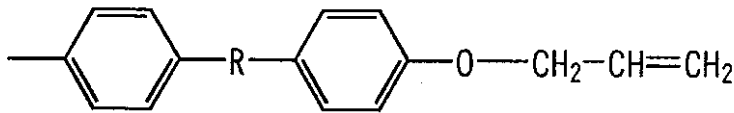
以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

【0042】

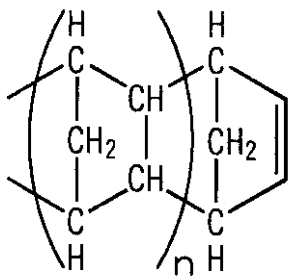
【化10】



(nは $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。),



から選ばれる2個の基を表す。),



(nは0~4の数を表す。)

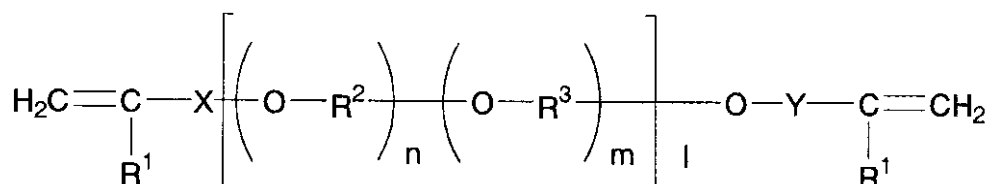
が挙げられる。

((A) 成分の具体例)

有機重合体系の(A)成分の具体的な例としては、1,2-ポリブタジエン(1,2比率10~100%のもの、好ましくは1,2比率50~100%のもの)、ノボラックフェノールのアリルエーテル、アリル化ポリフェニレンオキサイド、

【0043】

【化11】



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^2 、 R^3 は構成元素としてC、H、N、O、S、ハロゲン以外の元素を含まない炭素数1~6の2個の有機基、X、Yは炭素数0~10の2個

10

20

30

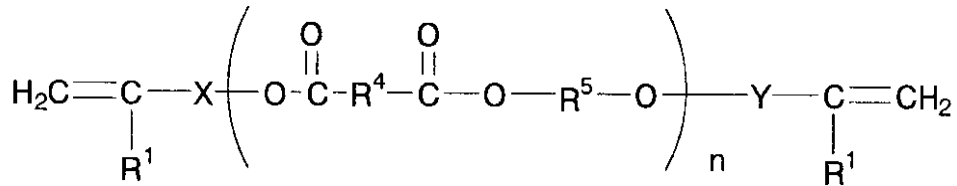
40

50

の置換基、 n 、 m 、 l は1～300の数を表す。)

【0044】

【化12】

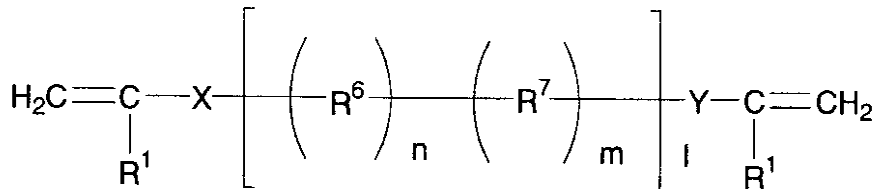


(式中、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^4 、 R^5 は炭素数1～6の2価の有機基、 X 、 Y は炭素数0～10の2価の置換基、 n 、 m 、 l は1～300の数を表す。)

10

【0045】

【化13】

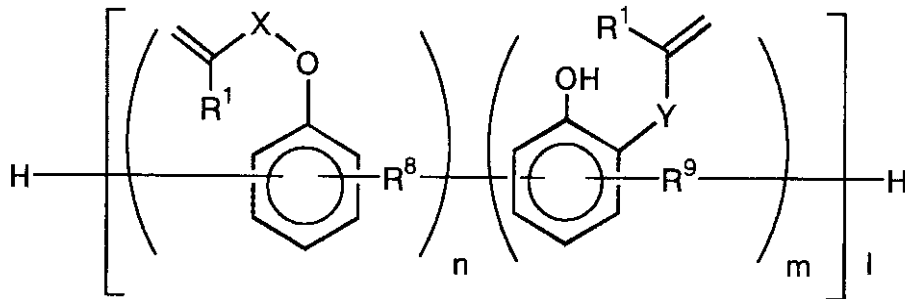


(式中、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^6 、 R^7 は炭素数1～20の2価の有機基、 X 、 Y は炭素数0～10の2価の置換基、 n 、 m 、 l は1～300の数を表す。)

20

【0046】

【化14】

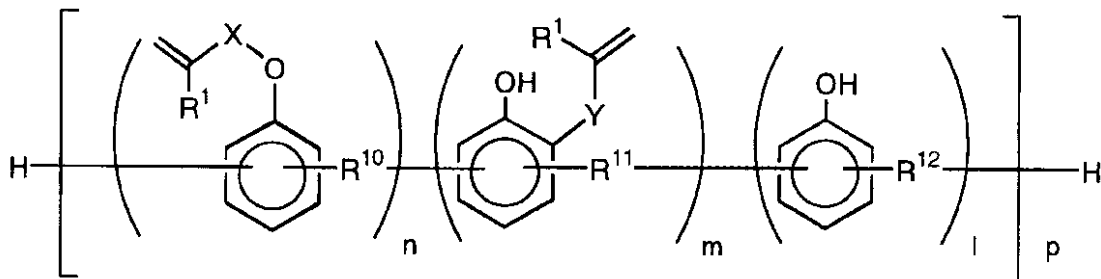


(式中、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^8 、 R^9 は炭素数1～6の2価の有機基、 X 、 Y は炭素数0～10の2価の置換基、 n 、 m 、 l は1～300の数を表す。)

30

【0047】

【化15】



(式中、 R^1 はHまたは CH_3 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} は炭素数1～6の2価の有機基、 X 、 Y は炭素数0～10の2価の置換基、 n 、 m 、 l 、 p は1～300の数を表す。)等が挙げられる。

40

【0048】

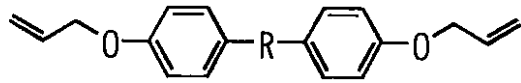
有機単量体系の(A)成分の具体的な例としては、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリート、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、1,1,2,2-テトラアリロキシエタン、ジアリリデンペンタエリスリット、トリアリルシアヌレート、トリア

50

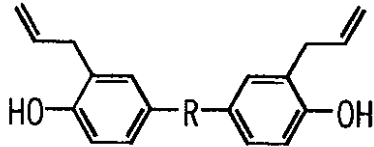
リルイソシアヌレート、1,2,4-トリビニルシクロヘキサン、ジビニルベンゼン類（純度50～100%のもの、好ましくは純度80～100%のもの）、ジビニルピフェニル、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、

【0049】

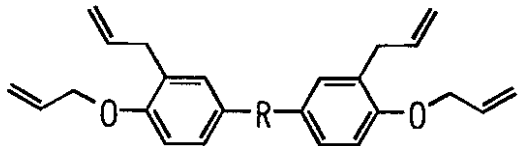
【化16】



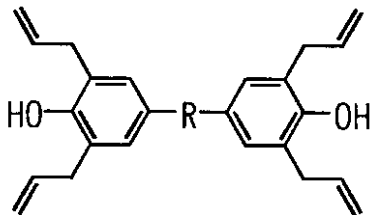
,



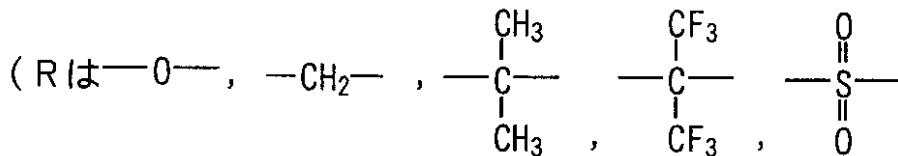
,



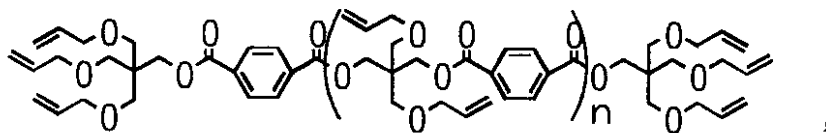
,



,



から選ばれる2価の基を表す。)



(n ≧ 1)

【0050】

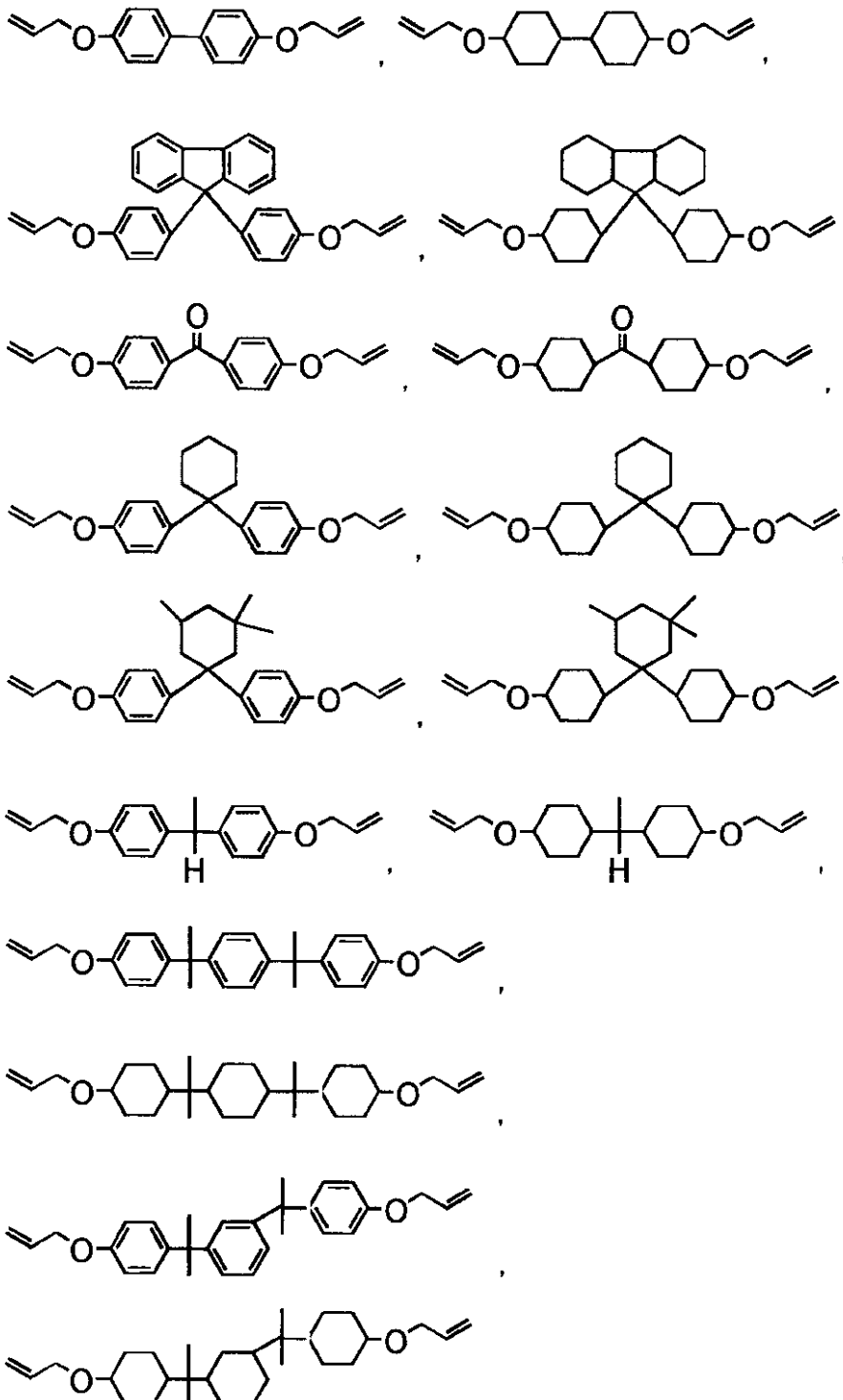
10

20

30

40

【化 17】



10

20

30

40

の他、従来公知のエポキシ樹脂のグルシジル基の一部あるいは全部をアリル基に置き換えたもの等が挙げられる。

【0051】

(A) 成分としては、上記のように骨格部分とアルケニル基とに分けて表現しがたい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、デカジエン等の脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセン等の置換脂肪族環状オレフィン化合物系等が挙げられる。

((A) 成分の好ましい要件)

50

(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものが好ましく、1gあたり0.005mol以上含有するものがより好ましく、0.008mol以上含有するものがさらに好ましい。

【0052】

(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、力学強度をより向上したい場合には2を越えることが好ましく、3個以上であることがより好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合には、(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

10

【0053】

(A)成分としては反応性が良好であるという観点からは、1分子中にビニル基を1個以上含有していることが好ましく、1分子中にビニル基を2個以上含有していることがより好ましい。また貯蔵安定性が良好となりやすいという観点からは、1分子中にビニル基を6個以下含有していることが好ましく、1分子中にビニル基を4個以下含有していることがより好ましい。

【0054】

(A)成分としては、力学的耐熱性が高いという観点および原料液の系引き性が少なく成形性、取扱い性が良好であるという観点からは、分子量が900未満のものが好ましく、700未満のものがより好ましく、500未満のものがさらに好ましい。

20

【0055】

(A)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには、粘度としては23において1000ポイズ未満のものが好ましく、300ポイズ未満のものがより好ましく、30ポイズ未満のものがさらに好ましい。粘度はE型粘度計によって測定することができる。

【0056】

(A)成分としては、耐光性がより高いという観点から、フェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物の含有量が少ないものが好ましく、フェノール性水酸基および/あるいはフェノール性水酸基の誘導体を有する化合物を含まないものが好ましい。本発明におけるフェノール性水酸基とはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等に例示される芳香族炭化水素核に直接結合した水酸基を示し、フェノール性水酸基の誘導体とは上述のフェノール性水酸基の水素原子をメチル基、エチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、アセトキシ基等のアシル基等により置換された基を示す。

30

【0057】

また、特に耐光性が良好であるという観点からは、芳香環の(A)成分中の成分重量比が50重量%以下であるものが好ましく、40重量%以下のものがより好ましく、30重量%以下のものがさらに好ましい。最も好ましいのは芳香族炭化水素環を含まないものである。

【0058】

得られる硬化物の着色が少なく、耐光性が高いという観点からは、(A)成分としてはビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、トリアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが好ましく、トリアリルイソシアヌレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンのジアリルエーテル、1,2,4-トリビニルシクロヘキサンが特に好ましい。

40

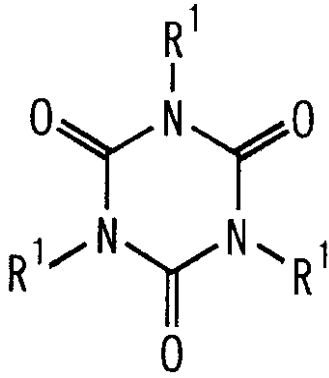
((A)成分の好ましい構造1)

(A)成分としては、耐熱性および耐光性が特に高いという観点からは、下記一般式(III)

【0059】

50

【化 1 8】



(I I I)

10

(式中 R¹ は炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基を表し、それぞれの R¹ は異なっても同一であってもよい。) で表される化合物が好ましい。

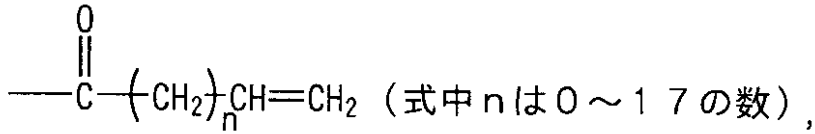
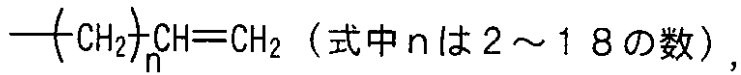
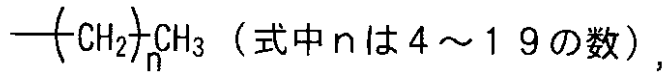
【 0 0 6 0】

上記一般式 (I I I) の R¹ としては、得られる硬化物の耐熱性がより高くなりうるという観点からは、炭素数 1 ~ 20 の一価の有機基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 10 の一価の有機基であることがより好ましく、炭素数 1 ~ 4 の一価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましい R¹ の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

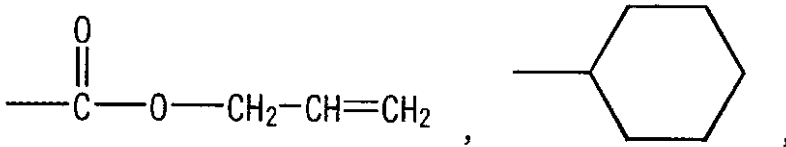
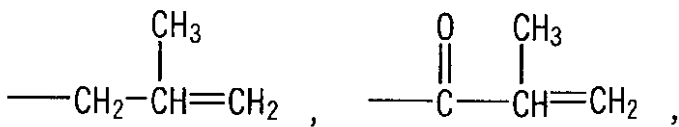
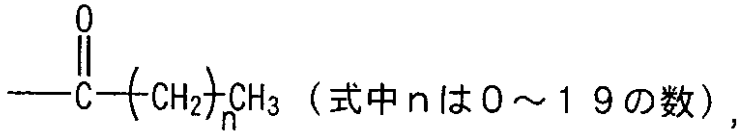
【 0 0 6 1】

20

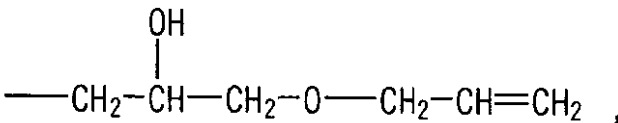
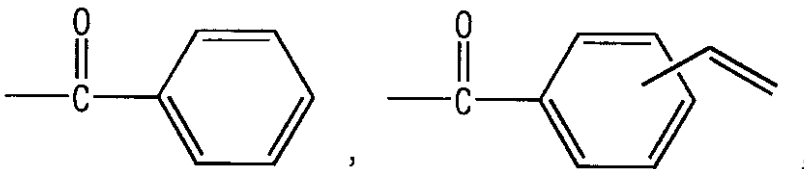
【化 1 9】



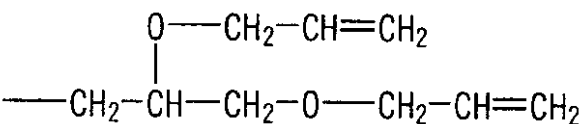
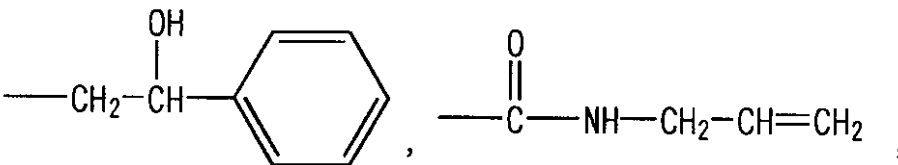
10



20



30



40

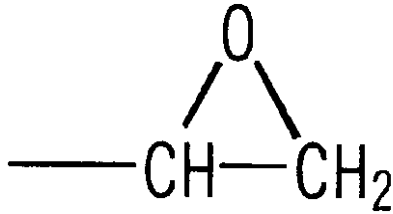
等が挙げられる。

【0062】

上記一般式 (III) の R¹ としては、パッケージとリードフレームあるいは封止剤との接着性が良好になりうる、あるいは得られるパッケージの力学強度が高くなり得るという観点からは、3つの R¹ のうち少なくとも1つがエポキシ基を一つ以上含む炭素数 1 ~ 50 の一価の有機基であることが好ましく、

【0063】

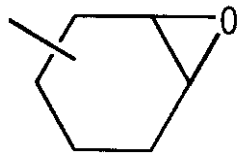
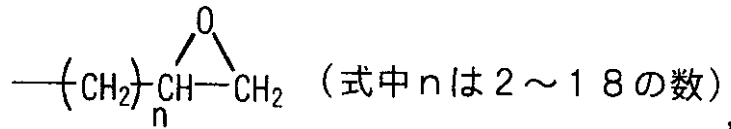
【化 2 0】



で表されるエポキシ基を 1 個以上含む炭素数 1 ~ 5 0 の一価の有機基であることがより好ましい。これらの好ましい R¹ の例としては、グリシジル基、

【0064】

【化 2 1】



等が挙げられる。

【0065】

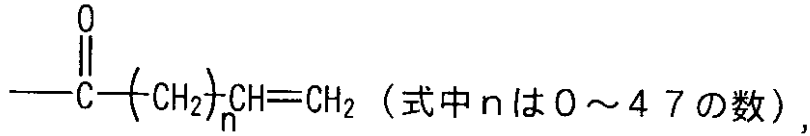
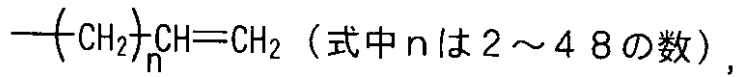
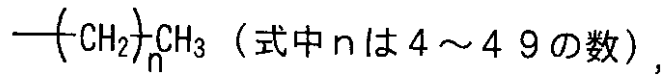
上記一般式 (I I I) の R¹ としては、得られる硬化物の耐熱性が良好になりうるという観点からは、2 個以下の酸素原子を含みかつ構成元素として C、H、O のみを含む炭素数 1 ~ 5 0 の一価の有機基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 5 0 の一価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましい R¹ の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、ビニル基、アリル基、グリシジル基、

【0066】

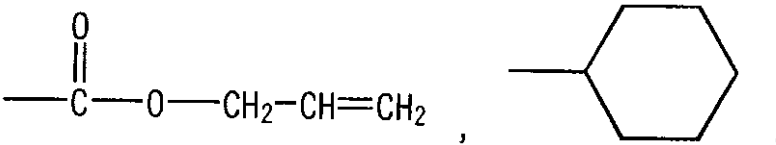
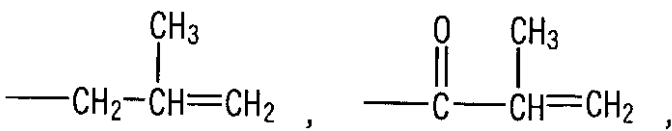
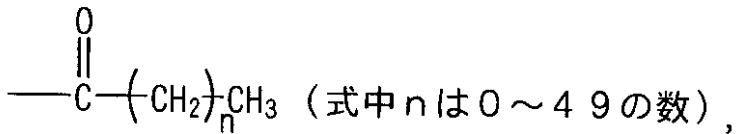
10

20

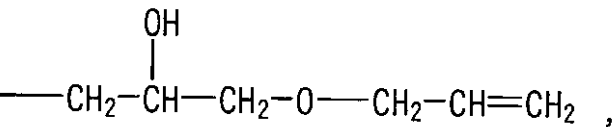
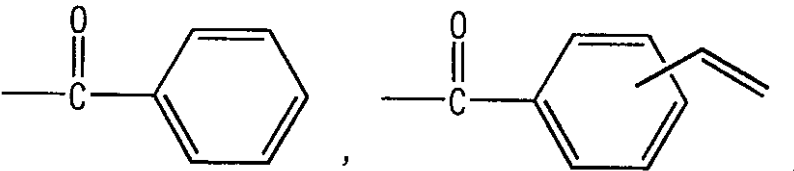
【化 2 2】



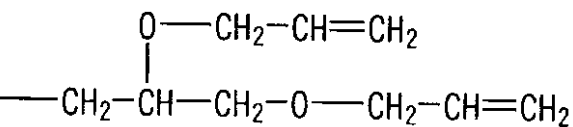
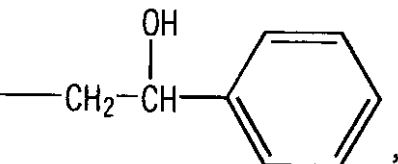
10



20



30



40

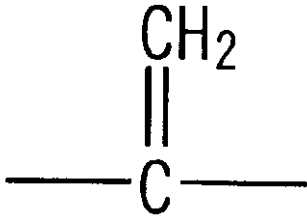
等が挙げられる。

【 0 0 6 7】

上記一般式 (I I I) の R¹ としては、反応性が良好になるという観点からは、3つの R¹ のうち少なくとも1つが

【 0 0 6 8】

【化 2 3】

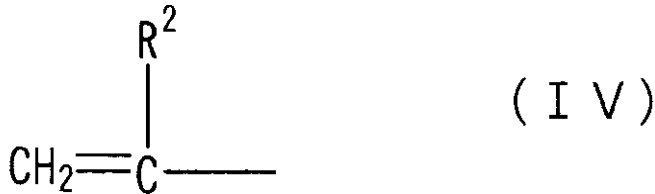


で表される基を 1 個以上含む炭素数 1 ~ 5 0 の一価の有機基であることが好ましく、下記一般式 (I V)

【 0 0 6 9】

10

【化 2 4】

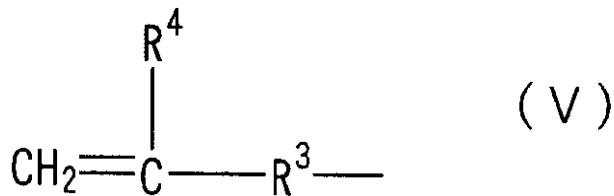


(式中 R^2 は水素原子あるいはメチル基を表す。) で表される基を 1 個以上含む炭素数 1 ~ 5 0 の一価の有機基であることがより好ましく、3 つの R^1 のうち少なくとも 2 つが下記一般式 (V)

20

【 0 0 7 0】

【化 2 5】



(式中 R^3 は直接結合あるいは炭素数 1 ~ 4 8 の二価の有機基を表し、 R^4 は水素原子あるいはメチル基を表す。) で表される有機化合物 (複数の R^3 および R^4 はそれぞれ異なっても同一であってもよい。) であることがさらに好ましい。

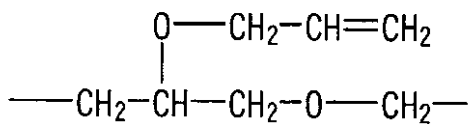
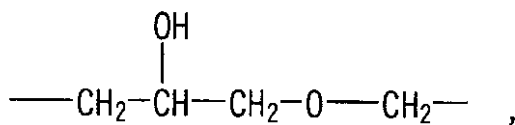
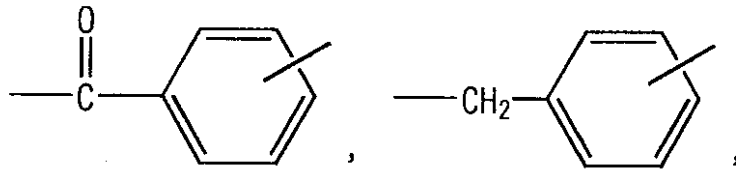
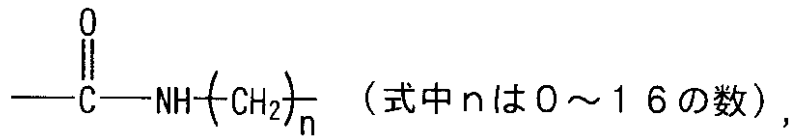
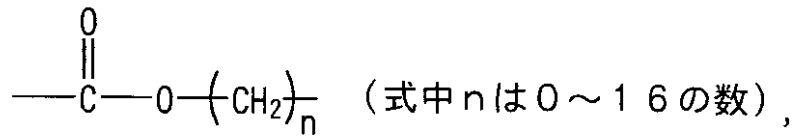
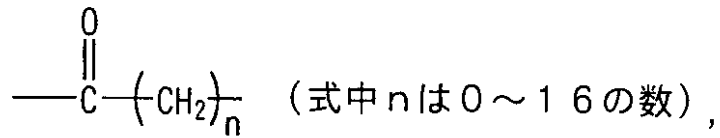
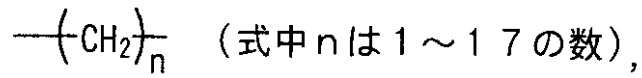
30

【 0 0 7 1】

上記一般式 (V) の R^3 は、直接結合あるいは炭素数 1 ~ 4 8 の二価の有機基であるが、得られるパッケージの耐熱性がより高くなりうるという観点からは、直接結合あるいは炭素数 1 ~ 2 0 の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数 1 ~ 1 0 の二価の有機基であることがより好ましく、直接結合あるいは炭素数 1 ~ 4 の二価の有機基であることがさらに好ましい。これらの好ましい R^3 の例としては、

【 0 0 7 2】

【化 2 6】



等が挙げられる。

【0073】

上記一般式(V)のR³としては、得られるパッケージの耐熱性が良好になりうるという観点からは、直接結合あるいは2つ以下の酸素原子を含みかつ構成元素としてC、H、Oのみを含む炭素数1~48の二価の有機基であることが好ましく、直接結合あるいは炭素数1~48の二価の炭化水素基であることがより好ましい。これらの好ましいR³の例としては、

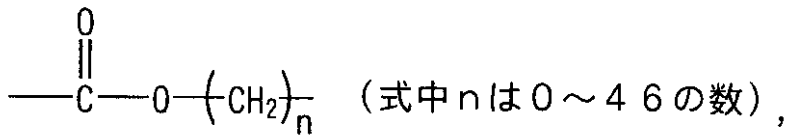
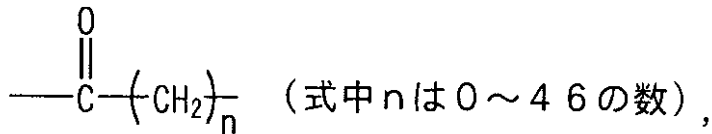
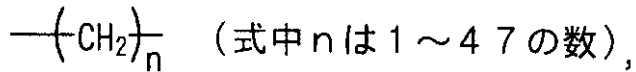
【0074】

10

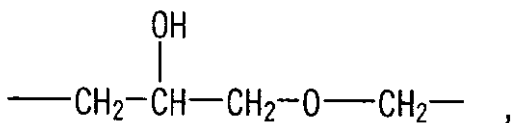
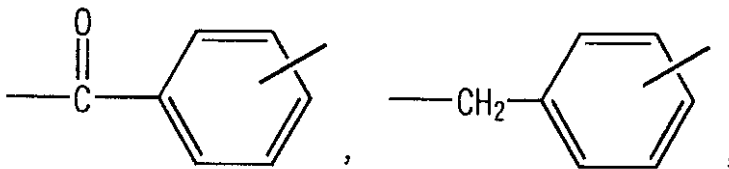
20

30

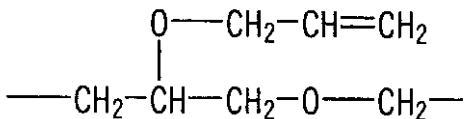
【化 2 7】



10



20



が挙げられる。

【0075】

上記一般式(V)のR⁴は、水素原子あるいはメチル基であるが、反応性が良好であるという観点からは、水素原子が好ましい。

【0076】

ただし、上記のような一般式(III)で表される有機化合物の好ましい例においても、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有することは必要である。耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に3個以上含有する有機化合物であることがより好ましい。

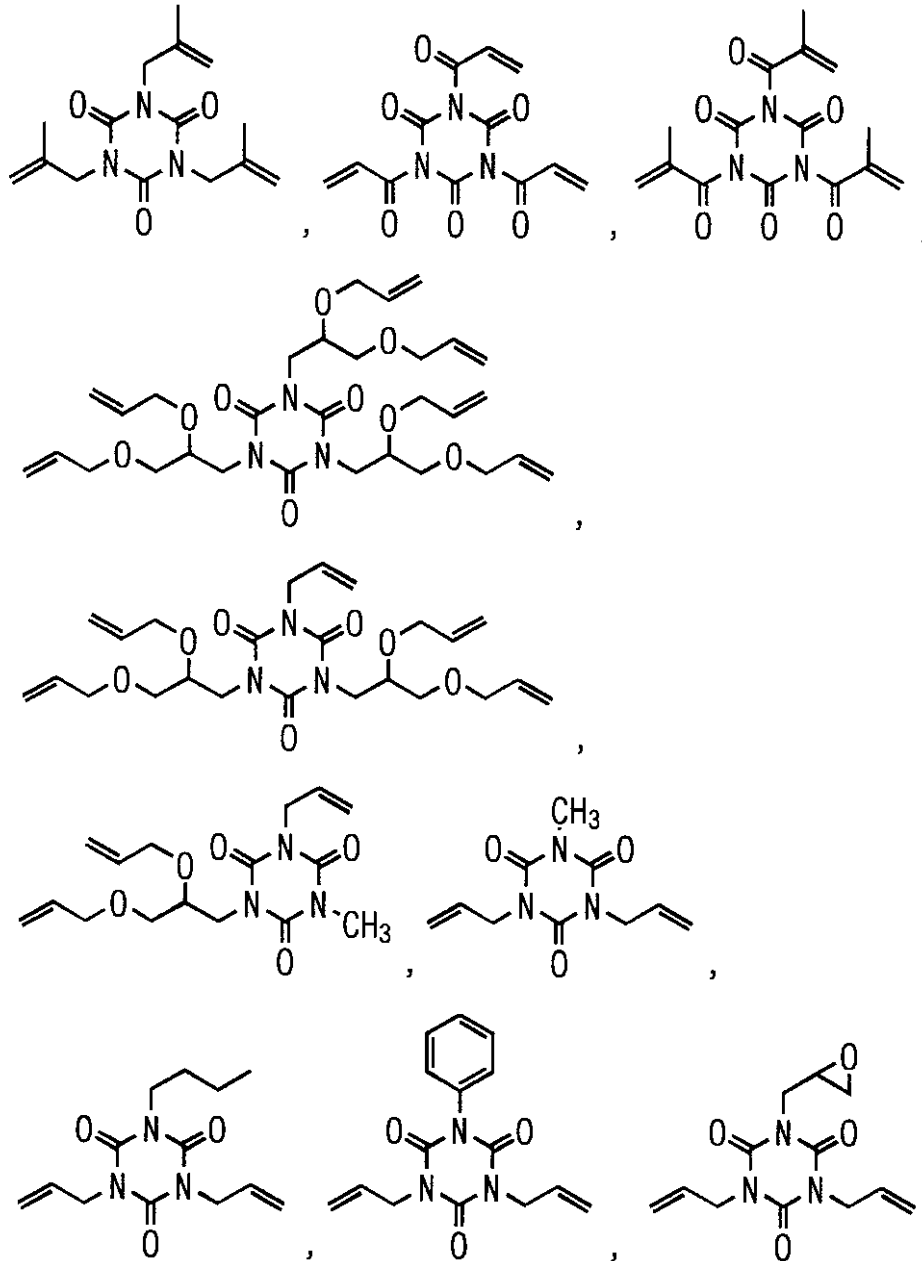
30

【0077】

以上のような一般式(III)で表される有機化合物の好ましい具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、

【0078】

【化 2 8】



10

20

30

等が挙げられる。

((A) 成分の好ましい構造 2)

また、(B) 成分と良好な相溶性を有するという観点、および (A) 成分の揮発性が低くなり、得られるパッケージからのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、(A) 成分の例として上記したような、S i H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物から選ばれた 1 種以上の化合物と、S i H 基を有する鎖状及び / 又は環状オルガノポリシロキサン () との反応物も好ましい。

40

(() 成分)

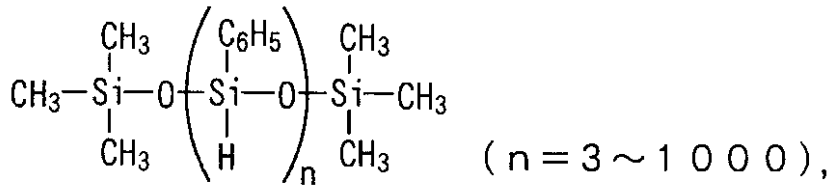
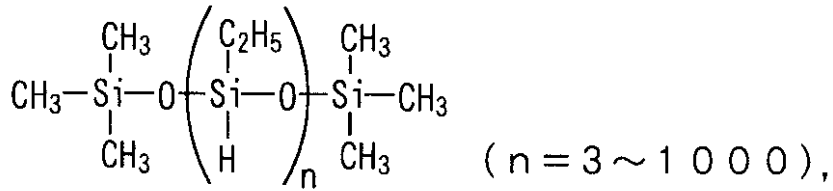
() 成分は、S i H 基を有する鎖状及び / 又は環状のポリオルガノシロキサンである。

【 0 0 7 9 】

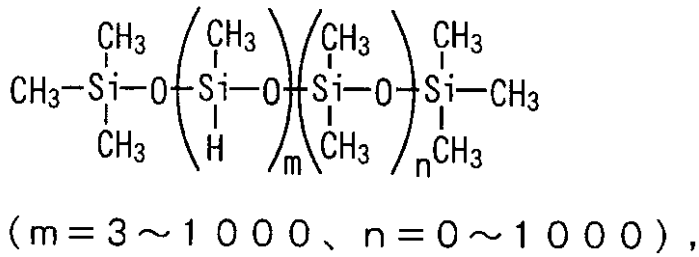
具体的には、例えば

【 0 0 8 0 】

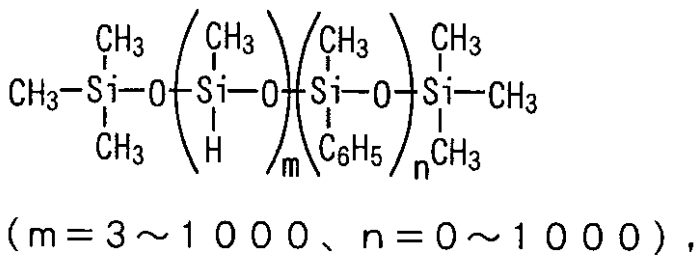
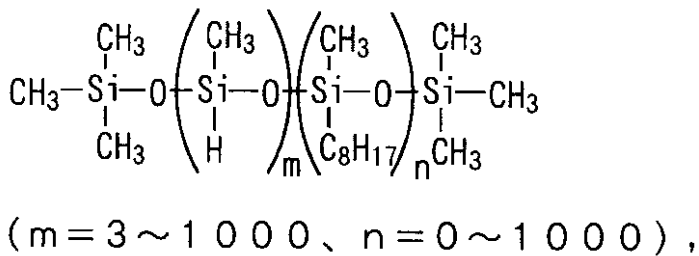
【化 2 9】



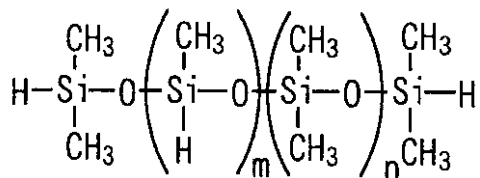
10



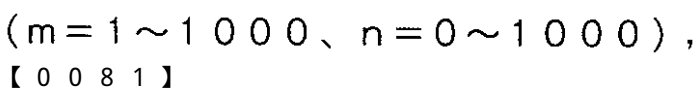
20



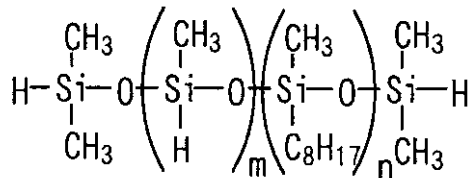
30



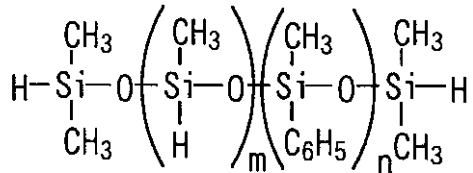
40



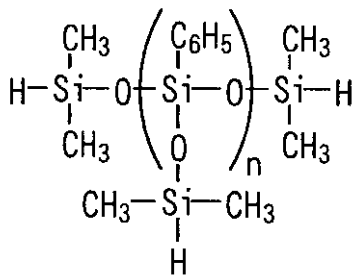
【化 3 0】



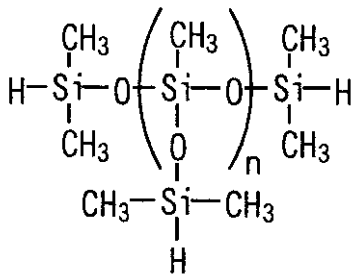
(m = 1 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),



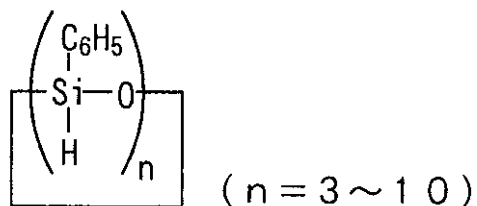
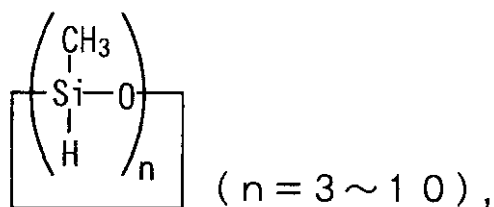
(m = 1 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),



(n = 1 ~ 1000),



(n = 1 ~ 1000),



が挙げられる。

【0082】

ここで、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式(VI)

【0083】

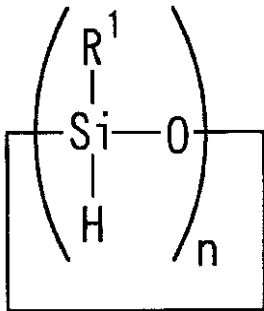
10

20

30

40

【化 3 1】



(VI)

10

(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表し、 n は 3 ~ 10 の数を表す。) で表される、1 分子中に少なくとも 3 個の Si H 基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0084】

一般式 (VI) で表される化合物中の置換基 R^1 は、C、H、O 以外の構成元素を含まないものが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

【0085】

入手容易性等から、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【0086】

上記したような各種 () 成分は単独もしくは 2 種以上のものを混合して用いることが可能である。

20

(Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と () 成分の反応)

次に、本発明の (A) 成分として、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と () 成分をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を用いる場合の、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と () 成分とのヒドロシリル化反応に関して説明する。

【0087】

尚、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と () 成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の (A) 成分を含む複数の化合物の混合物が得られることがあるが、そこから (A) 成分を分離することなく混合物のままで用いて本発明の硬化性組成物を作成することもできる。

30

【0088】

Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と () 成分をヒドロシリル化反応させる場合の、Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と () 成分の混合比率は、特に限定されないが、反応中のゲル化が抑制できるという点においては、一般に、混合する Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物中の Si H 基との反応性を有する炭素 - 炭素二重結合の総数 (X) と、混合する () 成分中の Si H 基の総数 (Y) との比が、 $X/Y \geq 2$ であることが好ましく、 $X/Y \geq 3$ であることがより好ましい。また (A) 成分の (B) 成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、 $10 \leq X/Y$ であることが好ましく、 $5 \leq X/Y$ であることがより好ましい。

40

【0089】

Si H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を 1 分子中に少なくとも 2 個含有する有機化合物と () 成分をヒドロシリル化反応させる場合には適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸と

50

アルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金 - オレフィン錯体（例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ ）、白金 - ビニルシロキサン錯体（例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$ ）、白金 - ホスフィン錯体（例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ）、白金 - ホスファイト錯体（例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ ）（式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。）、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテト（Karstedt）触媒、また、アシュビー（Ashby）の米国特許第3159601号及び3159662号明細書中に記載された白金 - 炭化水素複合体、ならびにラモロー（Lamoreaux）の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。更に、モディック（Modic）の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金 - オレフィン複合体も本発明において有用である。

10

【0090】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

【0091】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金 - オレフィン錯体、白金 - ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

20

【0092】

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるため好ましい添加量の下限は、（ ）成分のSiH基1モルに対して 10^{-8} モル、より好ましくは 10^{-6} モルであり、好ましい添加量の上限は（ ）成分のSiH基1モルに対して 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-2} モルである。

【0093】

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の1、2 - ジエステル系化合物、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒1モルに対しての好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは10モルである。

30

【0094】

反応させる場合のSiH基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、（ ）成分、触媒の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、SiH基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物に触媒を混合したものを、（ ）成分にを混合する方法が好ましい。SiH基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、（ ）成分の混合物に触媒を混合する方法だと反応の制御が困難である。（ ）成分と触媒を混合したものにSiH基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下（ ）成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

40

【0095】

反応温度としては種々設定できるが、この場合好ましい温度範囲の下限は30、より好ましくは50であり、好ましい温度範囲の上限は200、より好ましくは150である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0096】

50

反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

【0097】

ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

10

【0098】

その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

【0099】

S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と()成分を反応させた後に、溶媒あるいは/および未反応のS i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物あるいは/および()成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる(A)成分が揮発分を有さないため(B)成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるポイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては例えば、減圧脱揮の他、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリカゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は100であり、より好ましくは60である。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

20

【0100】

以上のような、S i H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と()成分の反応物である(A)成分の例としては、ビスフェノールAジアリルエーテルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビニルシクロヘキセンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジシクロペンタジエンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、トリアリルイソシアヌレートと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレートと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、等を挙げることができる。

30

((A)成分のその他の反応性基)

(A)成分としてはその他の反応性基を有していてもよい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの官能基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、これらの官能基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、反応性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

40

((A)成分の混合)

(A)成分は、単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

(B成分)

次に、(B)成分であるS i H基を有する化合物について説明する。

【0101】

本発明の(B)成分は、1分子中に少なくとも2個のS i H基を含有する化合物である。

【0102】

(B)成分については1分子中に少なくとも2個のS i H基を含有する化合物であれば特に制限がなく、例えば国際公開W O 9 6 / 1 5 1 9 4に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のS i H基を有するもの等が使用できる。

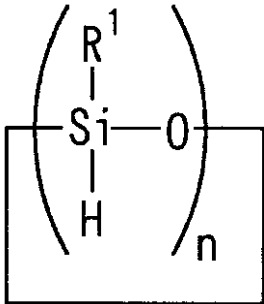
50

【0103】

これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状オルガノポリシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点からは、さらに、下記一般式(VI)

【0104】

【化32】



(VI)

10

(式中、R¹は炭素数1～6の有機基を表し、nは3～10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状オルガノポリシロキサンが好ましい。

【0105】

一般式(VI)で表される化合物中の置換基R¹は、C、H、Oから構成されるものが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

20

【0106】

一般式(VI)で表される化合物としては、入手容易性の観点からは、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【0107】

(B)成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、より流動性を発現しやすいという観点からは低分子量のものが好ましく用いられる。この場合、好ましい分子量の下限は50であり、好ましい分子量の上限は100,000、より好ましくは1,000、さらに好ましくは700である。

【0108】

(B)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

30

((B)成分の好ましい構造)

(A)成分と良好な相溶性を有するという観点、および(B)成分の揮発性が低くなり得られる組成物からのアウトガスの問題が生じ難いという観点からは、(B)成分は、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個以上含有する有機化合物()と、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサン()を、ヒドロシリル化反応して得ることができる化合物であることが好ましい。

(()成分)

ここで()成分は上記した(A)成分である、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と同じもの(1)も用いることができる。(1)成分を用いると得られる硬化物の架橋密度が高くなり力学強度が高い硬化物となりやすい。

40

【0109】

その他、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する有機化合物(2)も用いることができる。(2)成分を用いると得られる硬化物が低弾性となりやすい。

((2)成分)

(2)成分としては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に1個含有する有機化合物であれば特に限定されないが、(B)成分が(A)成分と相溶性がよ

50

くなるという点においては、化合物としてはポリシロキサン - 有機ブロックコポリマーやポリシロキサン - 有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位 (Si - O - Si) を含むものではなく、構成元素として C、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものであることが好ましい。

【0110】

(2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合の結合位置は特に限定されず、分子内のどこに存在してもよい。

【0111】

(2) 成分の化合物は、重合体系の化合物と単量体系化合物に分類できる。

【0112】

重合体系化合物としては例えば、ポリシロキサン系、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、不飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール - ホルムアルデヒド系 (フェノール樹脂系)、ポリイミド系の化合物を用いることができる。

【0113】

また単量体系化合物としては例えば、フェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素系：直鎖系、脂環系等の脂肪族炭化水素系：複素環系の化合物、シリコン系の化合物およびこれらの混合物等が挙げられる。

【0114】

(2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合としては特に限定されないが、下記一般式 (I)

【0115】

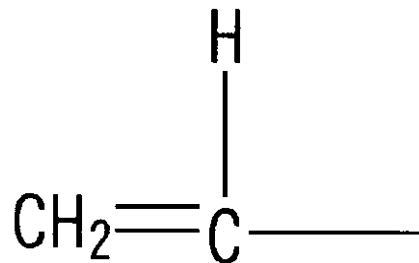
【化33】



(式中 R¹ は水素原子あるいはメチル基を表す。) で示される基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0116】

【化34】



で示される基が特に好ましい。

【0117】

(2) 成分の SiH 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合としては、下記一般式 (I)

【0118】

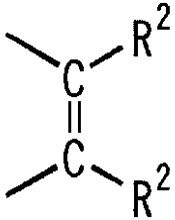
10

20

30

40

【化 3 5】



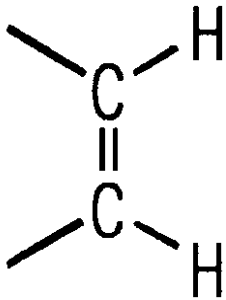
(I I)

(式中 R² は水素原子あるいはメチル基を表す。) で示される脂環式の基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

10

【0 1 1 9】

【化 3 6】



20

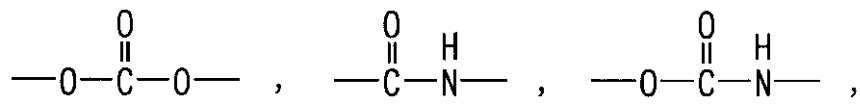
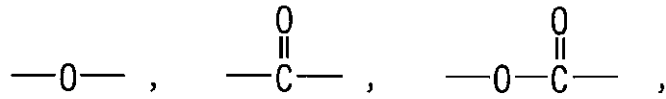
で示される脂環式の基が特に好ましい。

【0 1 2 0】

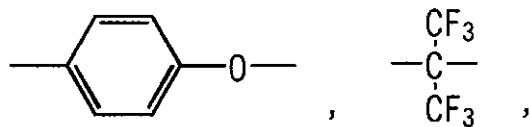
S i H 基と反応性を有する炭素 - 炭素二重結合は (2) 成分の骨格部分に直接結合していてもよく、2 価以上の置換基を介して共有結合していても良い。2 価以上の置換基としては炭素数 0 ~ 1 0 の置換基であれば特に限定されないが、(B) 成分が (A) 成分と相溶性がよくなりやすいという点においては、構成元素として C、H、N、O、S、およびハロゲンのみを含むものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0 1 2 1】

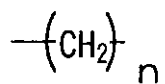
【化 3 7】



10

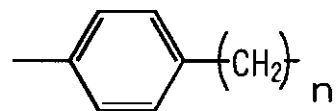


20



(nは1～10の数を表す。),

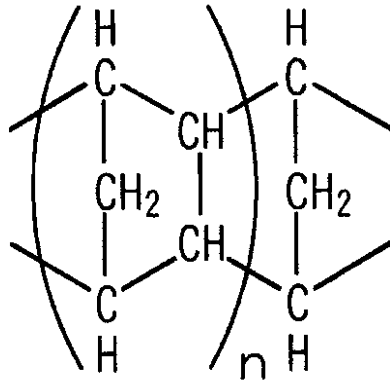
30



(nは0～4の数を表す。),

【 0 1 2 2】

【化 3 8】



10

(nは0～4の数を表す。)

が挙げられる。また、これらの2価以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの2価以上の置換基を構成していてもよい。

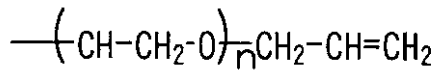
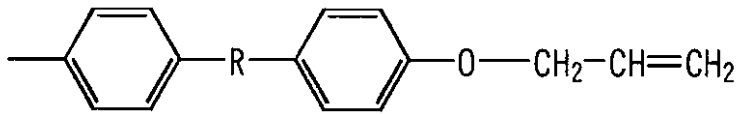
【0 1 2 3】

以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)ブチル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

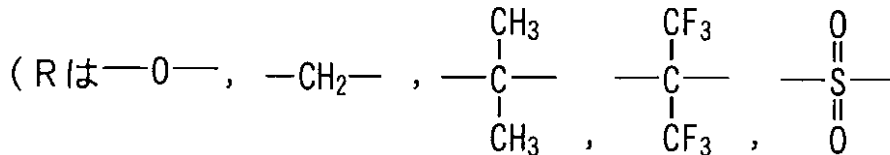
20

【0 1 2 4】

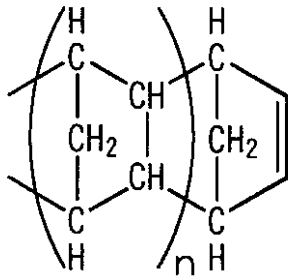
【化 3 9】

(nは $5 \geq n \geq 2$ を満足する数を表す。),

10



から選ばれる 2 個の基を表す。),



20

(nは 0 ~ 4 の数を表す。)

が挙げられる。

30

【 0 1 2 5】

(2) 成分の具体的な例としては、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ノネン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - ウンデセン、出光石油化学社製リニアレン、4, 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、2 - メチル - 1 - ヘキセン、2, 3, 3 - トリメチル - 1 - ブテン、2, 4, 4 - トリメチル - 1 - ペンテン等のような鎖状脂肪族炭化水素系化合物類、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、メチレンシクロヘキサン、ノルボルニレン、エチリデンシクロヘキサン、ビニルシクロヘキサン、カンフェン、カレン、ピネン、ピネン等のような環状脂肪族炭化水素系化合物類、スチレン、メチルスチレン、インデン、フェニルアセチレン、4 - エチニルトルエン、アリルベンゼン、4 - フェニル - 1 - ブテン等のような芳香族炭化水素系化合物、アルキルアリルエーテル、アリルフェニルエーテル等のアリルエーテル類、グリセリンモノアリルエーテル、エチレングリコールモノアリルエーテル、4 - ビニル - 1, 3 - ジオキソラン - 2 - オン等の脂肪族系化合物類、1, 2 - ジメトキシ - 4 - アリルベンゼン、o - アリルフェノール等の芳香族系化合物類、モノアリルジベンジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート等の置換イソシアヌレート類、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリフェニルシラン等のシリコン化合物等が挙げられる。さらに、片末端アリル化ポリエチレンオキサ이드、片末端アリル化ポリプロピレンオキサイド等のポリエーテル系樹脂、片末端アリル化ポリイソブチレン等の炭化水素系樹脂、片末端アリル化ポリブチルアクリレート、片末端アリル化ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂、等の片末端にビニル基を有するポリマーあるいはオリゴ

40

50

マー類等も挙げることができる。

【0126】

(2) 成分の構造は線状でも枝分かれ状でもよく、分子量は特に制限はなく種々のものを用いることができる。分子量分布も特に制限ないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

【0127】

(2) 成分のガラス転位温度が存在する場合はこれについても特に限定はなく種々のものが用いられるが、得られる硬化物が強靱となりやすいという点においては、ガラス点移転温度は100以下であることが好ましく、50以下であることがより好ましく、0以下であることがさらに好ましい。好ましい樹脂の例としてはポリブチルアクリレート樹脂等が挙げられる。逆に得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、ガラス転位温度は100以上であることが好ましく、120以上であることがより好ましく、150以上であることがさらに好ましく、170以上であることが最も好ましい。ガラス転位温度は動的粘弾性測定において $\tan \delta$ が極大を示す温度として求めることができる。

10

【0128】

(2) 成分としては、得られる硬化物の耐熱性が高くなるという点においては、炭化水素化合物であることが好ましい。この場合好ましい炭素数の下限は7であり、好ましい炭素数の上限は10である。

20

【0129】

(2) 成分としてはその他の反応性基を有していてもよい。この場合の反応性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。これらの官能基を有している場合には得られる硬化性組成物の接着性が高くなりやすく、得られる硬化物の強度が高くなりやすい。接着性がより高くなりうるという点からは、これらの官能基のうちエポキシ基が好ましい。また、得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、反応性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。具体的にはモノアリルジグリシジルイソシアヌレート、アリルグリシジルエーテル、アリロキシエチルメタクリレート、アリロキシエチルアクリレート、ビニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

30

【0130】

上記のような(1)成分あるいは/および(2)成分としては単一のものを用いてもよいし、複数のを組み合わせて用いてもよい。

()成分)

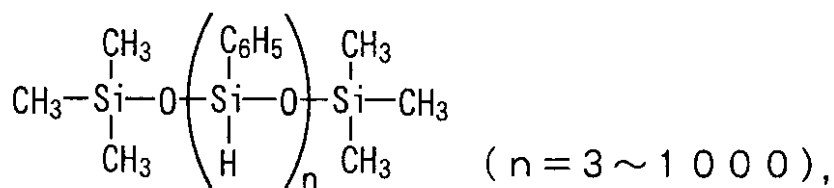
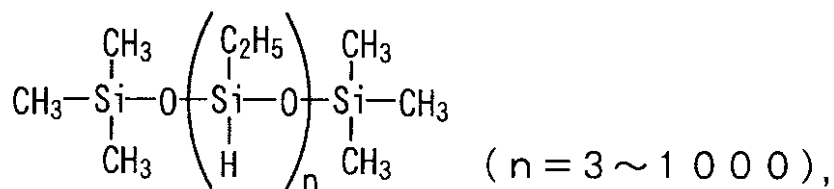
()成分は、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状のポリオルガノシロキサンである。

【0131】

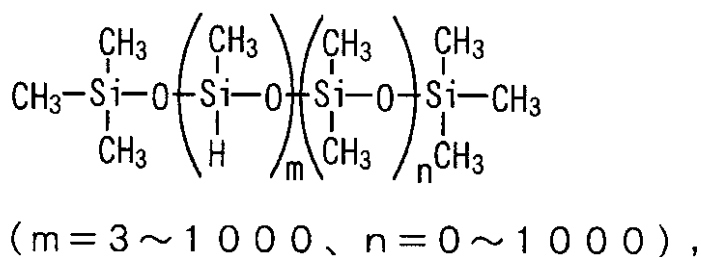
具体的には、例えば

【0132】

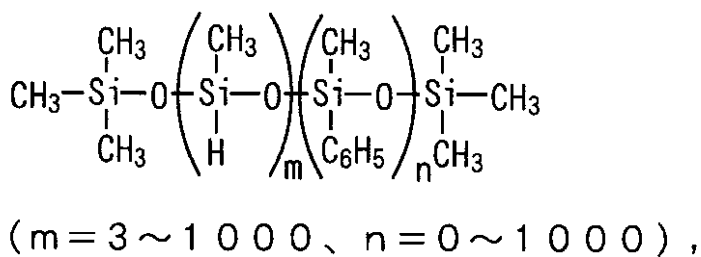
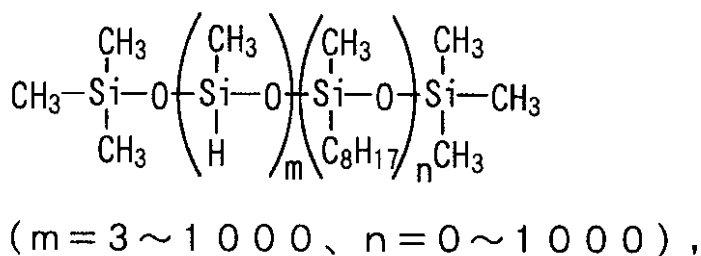
【化 4 0】



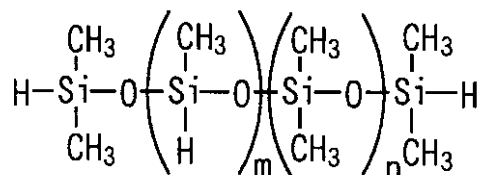
10



20



30

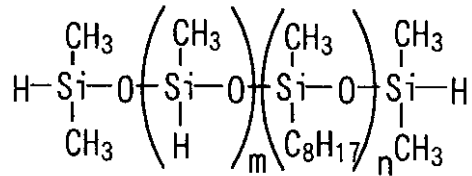


40

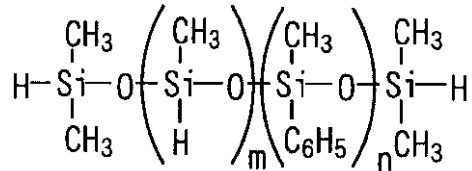


【 0 1 3 3】

【化 4 1】

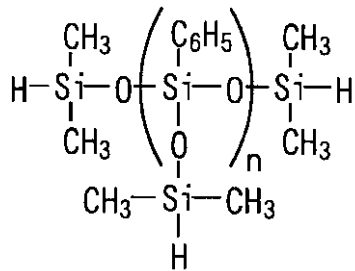


(m = 1 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),



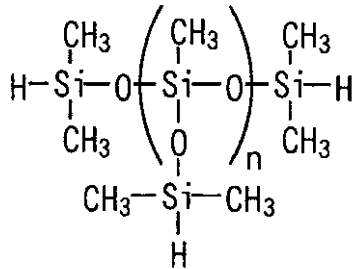
10

(m = 1 ~ 1000、n = 0 ~ 1000),



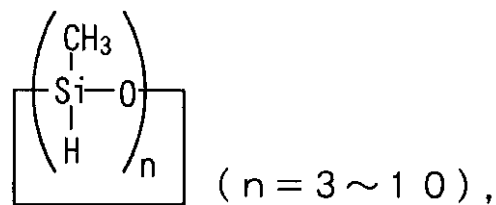
20

(n = 1 ~ 1000),

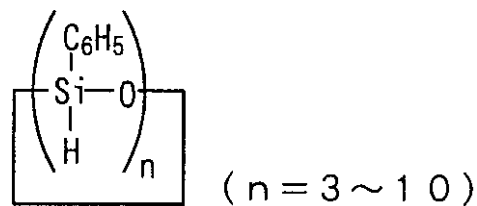


30

(n = 1 ~ 1000),



(n = 3 ~ 10),



(n = 3 ~ 10)

40

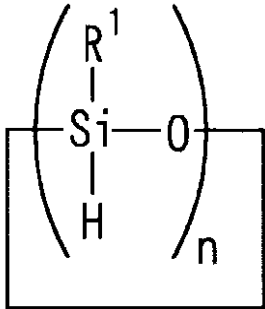
が挙げられる。

【0134】

ここで、() 成分との相溶性が良くなりやすいという観点から、下記一般式 (VI)

【0135】

【化 4 2】



(VI)

10

(式中、 R^1 は炭素数 1 ~ 6 の有機基を表し、 n は 3 ~ 10 の数を表す。) で表される、1 分子中に少なくとも 3 個の Si H 基を有する環状ポリオルガノシロキサンが好ましい。

【0136】

一般式 (VI) で表される化合物中の置換基 R^1 は、C、H、O から構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましく、メチル基であることがさらに好ましい。

【0137】

入手容易性等から、1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサンであることが好ましい。

【0138】

上記したような各種 () 成分は単独もしくは 2 種以上のものを混合して用いることが可能である。

20

(() 成分と () 成分の反応)

次に、本発明の (B) 成分として、() 成分と () 成分をヒドロシリル化反応して得ることができる化合物を用いる場合の、() 成分と () 成分とのヒドロシリル化反応に関して説明する。

【0139】

尚、() 成分と () 成分をヒドロシリル化反応すると、本発明の (B) 成分を含む複数の化合物の混合物が得られることがあるが、そこから (B) 成分を分離することなく混合物のままで用いて本発明の硬化性組成物を作成することもできる。

30

【0140】

() 成分と () 成分をヒドロシリル化反応させる場合の () 成分と () 成分の混合比率は、特に限定されないが、得られる (B) 成分と (A) 成分とのヒドロシリル化による硬化物の強度を考えた場合、(B) 成分の Si H 基が多い方が好ましいため、一般に混合する () 成分中の Si H 基との反応性を有する炭素 - 炭素二重結合の総数 (X) と、混合する () 成分中の Si H 基の総数 (Y) との比が、 $Y/X \geq 2$ であることが好ましく、 $Y/X \geq 3$ であることがより好ましい。また (B) 成分の (A) 成分との相溶性がよくなりやすいという点からは、 $10 \leq Y/X$ であることが好ましく、 $5 \leq Y/X$ であることがより好ましい。

【0141】

() 成分と () 成分をヒドロシリル化反応させる場合には適当な触媒を用いてもよい。触媒としては、例えば次のようなものを用いることができる。白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金 - オレフィン錯体 (例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金 - ビニルシロキサン錯体 (例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$)、白金 - ホスフィン錯体 (例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$)、白金 - ホスファイト錯体 (例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$) (式中、Me はメチル基、Bu はブチル基、Vi はビニル基、Ph はフェニル基を表し、 n 、 m は、整数を示す。) 、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュ

40

50

テト (Karstedt) 触媒、また、アシュビー (Ashby) の米国特許第 3159601 号及び 3159662 号明細書中に記載された白金 - 炭化水素複合体、ならびにラモロー (Lamoreaux) の米国特許第 3220972 号明細書中に記載された白金アルコール触媒が挙げられる。更に、モディック (Modic) の米国特許第 3516946 号明細書中に記載された塩化白金 - オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0142】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

10

【0143】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金 - オレフィン錯体、白金 - ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2 種以上併用してもよい。

【0144】

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるため好ましい添加量の下限は、() 成分の SiH 基 1 モルに対して 10^{-8} モル、より好ましくは 10^{-6} モルであり、好ましい添加量の上限は () 成分の SiH 基 1 モルに対して 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-2} モルである。

20

【0145】

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の 1、2 - ジエステル系化合物、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - ブチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒 1 モルに対しての好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは 10 モルである。

【0146】

反応させる場合の () 成分、() 成分、触媒の混合の方法としては、各種方法をとることができるが、() 成分に触媒を混合したものを、() 成分にを混合する方法が好ましい。() 成分、() 成分の混合物に触媒を混合する方法だと反応の制御が困難である。() 成分と触媒を混合したものに () 成分を混合する方法をとる場合は、触媒の存在下 () 成分が混入している水分と反応性を有するため、変質することがある。

30

【0147】

反応温度としては種々設定できるが、この場合好ましい温度範囲の下限は 30、より好ましくは 50 であり、好ましい温度範囲の上限は 200、より好ましくは 150 である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと実用的でない。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。

【0148】

反応時間、反応時の圧力も必要に応じ種々設定できる。

40

【0149】

ヒドロシリル化反応の際に溶媒を使用してもよい。使用できる溶剤はヒドロシリル化反応を阻害しない限り特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2 - ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は 2 種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1, 3 - ジオキソラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量も適宜設定できる。

50

【0150】

その他、反応性を制御する目的等のために種々の添加剤を用いてもよい。

【0151】

()成分と()成分を反応させた後に、溶媒あるいは/および未反応の()成分あるいは/および()成分を除去することもできる。これらの揮発分を除去することにより、得られる(B)成分が揮発分を有さないため(A)成分との硬化の場合に揮発分の揮発によるポイド、クラックの問題が生じにくい。除去する方法としては例えば、減圧脱揮のほか、活性炭、ケイ酸アルミニウム、シリカゲル等による処理等が挙げられる。減圧脱揮する場合には低温で処理することが好ましい。この場合の好ましい温度の上限は100であり、より好ましくは60である。高温で処理すると増粘等の変質を伴いやすい。

10

【0152】

以上のような、()成分と()成分の反応物である(B)成分の例としては、ビスフェノールAジアルキルエーテルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ビニルシクロヘキセンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジシクロペンタジエンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、トリアリルイソシアヌレートと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジアルキルモノグリシジルイソシアヌレートと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、アリルグリシジルエーテルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、メチルスチレンと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、等を挙げることができる。

20

((A)成分と(B)成分の混合)

(A)成分と(B)成分の組合せについては(A)成分の例として挙げたものおよびそれらの各種混合物/(B)成分の例として挙げたものおよびそれらの各種混合物、の各種組み合わせを挙げることができる。

【0153】

(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、(B)成分中のSiH基の数(Y)の(A)成分中の炭素-炭素二重結合の数(X)に対する比において、好ましい範囲の下限は $Y/X \geq 0.3$ 、より好ましくは $Y/X \geq 0.5$ 、さらに好ましくは $Y/X \geq 0.7$ であり、好ましい範囲の上限は $3 \geq Y/X$ 、より好ましくは $2 \geq Y/X$ 、さらに好ましくは $1.5 \geq Y/X$ である。好ましい範囲からはずれた場合には十分な強度が得られなかったり、熱劣化しやすくなる場合がある。

30

((C)成分)

次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。

【0154】

ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$)、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_m$)、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$)、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$)(式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジシロキサン白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディ

40

50

ック (Modic) の米国特許第 3516946 号明細書中に記載された塩化白金 - オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0155】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、等が挙げられる。

【0156】

これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金 - オレフィン錯体、白金 - ビニルシロキサン錯体等が好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0157】

触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ硬化性組成物のコストを比較的安く抑えるため好ましい添加量の下限は、(B)成分のSiH基1モルに対して 10^{-8} モル、より好ましくは 10^{-6} モルであり、好ましい添加量の上限は()成分のSiH基1モルに対して 10^{-1} モル、より好ましくは 10^{-2} モルである。

【0158】

また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィン等のリン系化合物、ジメチルマレート等の1、2 - ジエステル系化合物、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プチン等のアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄等の硫黄系化合物、トリエチルアミン等のアミン系化合物等が挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、ヒドロシリル化触媒1モルに対しての好ましい添加量の下限は、 10^{-2} モル、より好ましくは 10^{-1} モルであり、好ましい添加量の上限は 10^2 モル、より好ましくは10モルである。

((D)成分)

本発明の(D)成分は無機フィラーである。

【0159】

無機フィラーとしては各種のものが用いられるが、例えば、石英、ヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、溶融シリカ、結晶性シリカ、超微粉無定型シリカ等のシリカ系無機フィラー、アルミナ、ジルコン、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミ、炭化ケイ素、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、マイカ、黒鉛、カーボンブラック、グラファイト、ケイソウ土、白土、クレー、タルク、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウム、無機バルーン、銀粉等の無機フィラーをはじめとして、エポキシ系等の従来 of 封止材の充填材として一般に使用あるいは / および提案されている無機フィラー等を挙げることができる。

無機フィラーとしては、半導体素子へダメージを与え難いという観点からは、低放射線性であることが好ましい。

【0160】

無機フィラーは適宜表面処理してもよい。表面処理としては、アルキル化処理、トリメチルシリル化処理、シリコーン処理、カップリング剤による処理等が挙げられる。

【0161】

この場合のカップリング剤の例としては、シランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基と加水分解性のケイ素基を各々少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基から選ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点からアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基が特に好ましい。

【0162】

好ましいシランカップリング剤としては、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

10

20

30

40

50

、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等のエポキシ官能基を有するアルコキシシラン類：3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あるいはアクリル基を有するアルコキシシラン類が例示できる。

【0163】

その他にも無機フィラーを添加する方法が挙げられる。例えばアルコキシシラン、アシロキシシラン、ハロゲン化シラン等の加水分解性シランモノマーあるいはオリゴマーや、チタン、アルミニウム等の金属のアルコキシド、アシロキシド、ハロゲン化物等を、本発明の組成物に添加して、組成物中あるいは組成物の部分反応物中で反応させ、組成物中で無機フィラーを生成させる方法も挙げることができる。

10

【0164】

以上のような無機フィラーのうち硬化反応を阻害し難く、線膨張係数の低減化効果が大きく、リードフレームとの接着性が高くなりやすいという観点からは、シリカ系無機フィラーが好ましい。さらに、成形性、電気特性等の物性バランスがよいという点において溶融シリカが好ましく、パッケージの熱伝導性が高くなり易く放熱性の高いパッケージ設計が可能になるという点においては結晶性シリカが好ましい。より放熱性が高くなりやすいという点ではアルミナが好ましい。また、パッケージ樹脂の光の反射率が高く、得られる発光ダイオードの光取りだし効率が高くなりやすいという点においては、酸化チタンが好ましい。その他、補強効果が高くパッケージの強度が高くなりやすいという点においてはガラス繊維、チタン酸カリウム、ケイ酸カルシウムが好ましい。

20

【0165】

無機フィラーの平均粒径や粒径分布としては、エポキシ系等の従来 of 封止材の充填材として使用あるいは / および提案されているものをはじめ、特に限定なく各種のものが用いられるが、通常用いられる平均粒径の下限は $0.1 \mu\text{m}$ 、流動性が良好になりやすいという点から好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ であり、通常用いられる平均粒径の上限は $120 \mu\text{m}$ 、流動性が良好になりやすいという点から好ましくは $60 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $15 \mu\text{m}$ である。

30

【0166】

無機フィラーの比表面積についても、エポキシ系等の従来 of 封止材の充填材として使用あるいは / および提案されているものをはじめ、各種設定できる。

【0167】

無機フィラーの形状としては、破碎状、片状、球状、棒状等、各種のものが用いられる。アスペクト比も種々のものが用いられる。得られる硬化物の強度が高くなりやすいという点においてはアスペクト比が10以上のものが好ましい。また、樹脂の等方性収縮の点からは繊維状よりは粉末状が好ましい。あるいは、高充填時にも成形時の流れ性がよくなり易いという点においては球状のものが好ましい。

40

【0168】

これら無機フィラーは単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0169】

無機フィラーの添加量は特に限定されないが、線膨張係数の低減化効果が高く、かつ成形時の組成物の流動性が良好であるという観点からは、好ましい添加量の下限は全組成物中の30重量%、より好ましくは50重量%であり、さらに好ましくは75重量%であり、好ましい添加量の上限は全組成物中の95重量%、より好ましくは85重量%である。

【0170】

無機フィラーの混合の順序としては、各種方法をとることができるが、組成物の中間原料の貯蔵安定性が良好になりやすいという点においては、(A)成分に(C)成分および無

50

機フィラーを混合したものと、(B)成分を混合する方法が好ましい。(B)成分に(C)成分あるいは/および無機フィラーを混合したものに(A)成分を混合する方法をとる場合は、(C)成分存在下あるいは/および非存在下において(B)成分が環境中の水分あるいは/および無機フィラーとの反応性を有するため、貯蔵中等に変質することもある。また、反応成分である(A)成分、(B)成分、(C)成分がよく混合され安定した成形物が得られやすいという点においては、(A)成分、(B)成分、(C)成分を混合したものに無機フィラーを混合することが好ましい。

【0171】

これら無機フィラーを混合する手段としては、従来エポキシ樹脂等に用いられあるいは/および提案されている種々の手段を用いることができる。例えば、2本ロールあるいは3本ロール、遊星式攪拌脱泡装置、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリーミキサー等の攪拌機、プラストミル等の熔融混練機等が挙げられる。これらのうち、高充填であっても無機フィラーの十分な分散性が得られやすいという点においては、3本ロール、熔融混練機が好ましい。無機フィラーの混合は、常温で行ってもよいし加熱して行ってもよい。また、常圧下に行ってもよいし減圧状態で行ってもよい。高充填であっても無機フィラーの十分な分散性が得られやすいという点においては、加熱状態で混合することが好ましく、無機フィラー表面の塗れ性を向上し十分な分散性が得られやすいという点においては減圧状態で混合することが好ましい。

(添加剤)

(硬化遅延剤)

本発明の組成物にはの保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等が挙げられ、これらを併用してもかまわない。

【0172】

脂肪族不飽和結合を含有する化合物としては、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチン、3-ヒドロキシ-3-フェニル-1-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノール等のプロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、ジメチルマレート等のマレイン酸エステル類等が例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスフィン類、トリオルガノフォスファイト類等が例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、ベンゾチアゾール、チアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイド等が例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、1~3級アルキルアミン類、アリアルアミン類、尿素、ヒドラジン等が例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズ等が例示される。有機過酸化物としては、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸t-ブチル等が例示される。

【0173】

これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチン、1-エチニル-1-シクロヘキサノールが好ましい。

【0174】

硬化遅延剤の添加量は種々設定できるが、使用するヒドロシリル化触媒1molに対する好ましい添加量の下限は 10^{-1} モル、より好ましくは1モルであり、好ましい添加量の上限は 10^3 モル、より好ましくは50モルである。

【0175】

また、これらの硬化遅延剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(接着性改良剤)

本発明の組成物には、接着性改良剤を添加することもできる。接着性改良剤としては一般に用いられている接着剤の他、例えば種々のカップリング剤、エポキシ化合物、フェノー

10

20

30

40

50

ル樹脂、クマロン - インデン樹脂、ロジンエステル樹脂、テルペン - フェノール樹脂、
- メチルスチレン - ビニルトルエン共重合体、ポリエチルメチルスチレン、芳香族ポリイ
ソシアネート等を挙げることができる。

【0176】

カップリング剤としては例えばシランカップリング剤、チタネート系カップリング剤等が
挙げられる。

【0177】

シランカップリング剤としては、分子中に有機基と反応性のある官能基あるいはノおよび
加水分解性のケイ素基を少なくとも1個有する化合物であれば特に限定されない。有機基
と反応性のある基としては、取扱い性の点からエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、
イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基、ウレイド基から選
ばれる少なくとも1個の官能基が好ましく、硬化性及び接着性の点から、エポキシ基、メ
タクリル基、アクリル基が特に好ましい。加水分解性のケイ素基としては取扱い性の点か
らアルコキシシリル基が好ましく、反応性の点からメトキシシリル基、エトキシシリル基
が特に好ましい。

10

【0178】

好ましいシランカップリング剤としては、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン
、3 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシ
ル)エチルトリメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエ
トキシシラン等のエポキシ官能基を有するシラン類、3 - メタクリロキシプロピルトリメ
トキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - アクリロキシプロ
ピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキ
シメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシ
メチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシラン等のメタクリル基あ
るいはアクリル基を有するシラン類、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラ
ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(- メトキシエトキシ)シラン、ビニル
トリアセトキシシラン等のビニル基を有するシラン類、 - メルカプトプロピルトリメト
キシシラン、 - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等のメルカプトシラン類
、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - [ビス(- ヒドロキシエチル)]アミ
ノプロピルトリエトキシシラン、N - (- アミノエチル) - アミノプロピルトリメ
トキシシラン、 - (- アミノエチル)アミノプロピルジメトキシメチルシラン、N -
(トリメトキシシリルプロピル)エチレンジアミン、N - (ジメトキシメチルシリルイソ
プロピル)エチレンジアミン、N - (N - ビニルベンジルアミノエチル) - アミ
ノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ基を有するシラン類、メチルトリメトキシシラ
ン、メチルトリエトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、 - アニリノ
プロピルトリメトキシシラン等のシラン類等が挙げられる。

20

30

【0179】

チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、
イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、イソプロピルトリ
(N - アミノエチル - アミノエチル)チタネート、テトラオクチルビス(ジトリデシルホス
ファイト)チタネート、テトラ(2, 2 - ジアリルオキシメチル - 1 - ブチル)ビス(ジ
トリデシル)ホスファイトチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシア
セテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソ
プロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタ
ネート、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホニルチタネート、イソプロピルイソス
テアロイルジアクリルチタネート、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネ
ート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、テトライソプロピルビス(ジオクチ
ルホスファイト)チタネート等が挙げられる。

40

【0180】

カップリング剤の添加量としては種々設定できるが、[(A)成分 + (B)成分] 100

50

重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは0.5重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0181】

エポキシ化合物としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2,2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノールエポキシレート、ビニルシクロヘキサジオキサイド、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スピロ-(3,4-エポキシシクロヘキサン)-1,3-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1,2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等を挙げることができる。

10

【0182】

エポキシ化合物の添加量としては種々設定できるが、[(A)成分+(B)成分]100重量部に対しての好ましい添加量の下限は1重量部、より好ましくは3重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは25重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

20

【0183】

また、これらのカップリング剤、シランカップリング剤、エポキシ化合物等は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0184】

また、本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果を高めるために、さらにシラノール縮合触媒を用いることができ、接着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなシラノール縮合触媒としては特に限定されないが、ほう素系化合物あるいは/およびアルミニウム系化合物あるいは/およびチタン系化合物が好ましい。シラノール縮合触媒となるアルミニウム系化合物としては、アルミニウムトリイソプロポキシド、sec-ブトキシアルミニウムジイソプロポキシド、アルミニウムトリsec-ブトキシド等のアルミニウムアルコキシド類、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、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルミキレートM(川研ファインケミカル製、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド)、アルミニウムトリス(アセチルアセトネート)、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)等のアルミニウムキレート類等が例示でき、取扱い性の点からアルミニウムキレート類がより好ましい。シラノール縮合触媒となるチタン系化合物としては、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等のテトラアルコキシチタン類、チタンテトラアセチルアセトネート等のチタンキレート類、オキシ酢酸やエチレンジグリコール等の残基を有する一般的なチタネートカップリング剤が例示できる。

30

【0185】

シラノール縮合触媒となるほう素系化合物としては、ほう酸エステルが挙げられる。ほう酸エステルとしては下記一般式(VII)、(VIII)で示されるものを好適に用いることができる。

40

【0186】

【化43】



【0187】

【化 4 4】

(式中 R¹ は炭素数 1 ~ 48 の有機基を表す。)

ほう酸エステル具体例として、ほう酸トリ - 2 - エチルヘキシル、ほう酸ノルマルトリオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリフェニル、トリメチレンボレート、トリス(トリメチルシリル)ボレート、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリ - *sec* - ブチル、ほう酸トリ - *tert* - ブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリアリル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリメチル、ほう素メトキシエトキサイドを好適に用いることができる。

10

【0188】

これらほう酸エステルは 1 種類のみを用いてもよく、2 種類以上を混合して用いても良い。混合は事前に行なっても良く、また硬化物作成時に混合しても良い。

【0189】

これらほう酸エステルのうち、容易に入手でき工業的実用性が高いという点からは、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチル、ほう酸トリノルマルブチルが好ましく、なかでもほう酸トリメチルがより好ましい。

【0190】

硬化時の揮発性を抑制できるという点からは、ほう酸ノルマルトリオクタデシル、ほう酸トリノルマルオクチル、ほう酸トリフェニル、トリメチレンボレート、トリス(トリメチルシリル)ボレート、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリ - *sec* - ブチル、ほう酸トリ - *tert* - ブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピル、ほう酸トリアリル、ほう素メトキシエトキサイドが好ましく、なかでもほう酸ノルマルトリオクタデシル、ほう酸トリ - *tert* - ブチル、ほう酸トリフェニル、ほう酸トリノルマルブチルがより好ましい。

20

【0191】

揮発性の抑制、および作業性がよいという点からは、ほう酸トリノルマルブチル、ほう酸トリイソプロピル、ほう酸トリノルマルプロピルが好ましく、なかでもほう酸トリノルマルブチルがより好ましい。

30

【0192】

高温下での着色性が低いという点からは、ほう酸トリメチル、ほう酸トリエチルが好ましく、なかでもほう酸トリメチルがより好ましい。

【0193】

シラノール縮合触媒を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは / およびエポキシ化合物エポキシ化合物 100 重量部に対しての好ましい添加量の下限は 0.1 重量部、より好ましくは 1 重量部であり、好ましい添加量の上限は 50 重量部、より好ましくは 30 重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0194】

また、これらのシラノール縮合触媒は単独で使用してもよく、2 種以上併用してもよい。

40

【0195】

また、本発明においては接着性改良効果をさらに高めるために、さらにシラノール源化合物を用いることができ、接着性の向上および / あるいは安定化が可能である。このようなシラノール源としては、例えばトリフェニルシラノール、ジフェニルジヒドロキシシラン等のシラノール化合物、ジフェニルジメトキシシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルコキシシラン類等を挙げることができる。

【0196】

シラノール源化合物を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいは / およびエポキシ化合物エポキシ化合物 100 重量部に対しての好ましい添加量の下限は

50

0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは30重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0197】

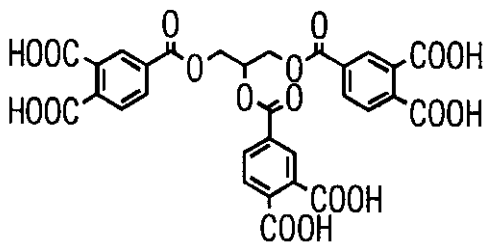
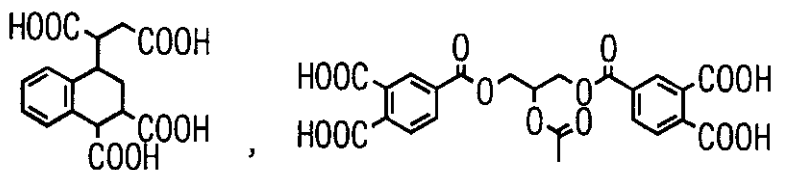
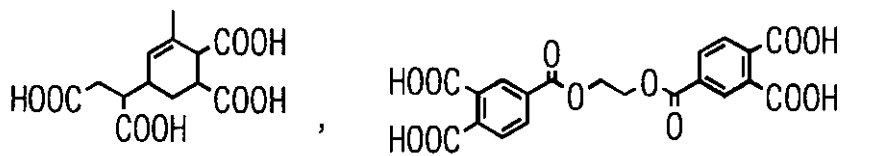
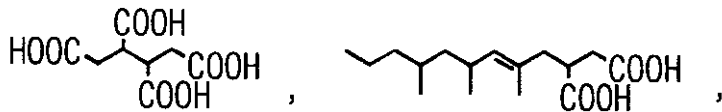
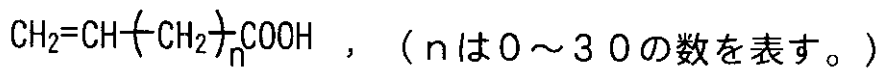
また、これらのシラノール源化合物は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0198】

本発明においてはカップリング剤やエポキシ化合物の効果を高めるために、カルボン酸類あるいは/および酸無水物類を用いることができ、接着性の向上および/あるいは安定化が可能である。このようなカルボン酸類、酸無水物類としては特に限定されないが、

【0199】

【化45】



2-エチルヘキサン酸、シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、メチルシクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルハイミック酸、ノルボルネンジカルボン酸、水素化メチルナジック酸、マレイン酸、アセチレンジカルボン酸、乳酸、リンゴ酸、クエン酸、酒石酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、桂皮酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、およびそれらの単独あるいは複合酸無水物が挙げられる。

【0200】

これらのカルボン酸類あるいは/および酸無水物類のうち、ヒドロシリル化反応性を有し硬化物からの染み出しの可能性が少なく得られる硬化物の物性を損ない難いという点においては、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を含有するものが好ましい。好ましいカルボン酸類あるいは/および酸無水物類としては、例えば、

10

20

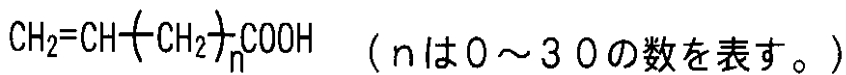
30

40

50

【0201】

【化46】



テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸およびそれらの単独あるいは複合酸無水物等が挙げられる。

【0202】

カルボン酸類あるいはノおよび酸無水物類を用いる場合の使用量は種々設定できるが、カップリング剤あるいはノおよびエポキシ化合物エポキシ化合物100重量部に対しての好ましい添加量の下限は0.1重量部、より好ましくは1重量部であり、好ましい添加量の上限は50重量部、より好ましくは10重量部である。添加量が少ないと接着性改良効果が表れず、添加量が多いと硬化物物性に悪影響を及ぼす場合がある。

10

【0203】

また、これらのカルボン酸類あるいはノおよび酸無水物類は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0204】

本発明の組成物には、上記のシラン化合物を使用することができる。シラン化合物は、リードとの密着性向上に寄与し、パッケージとリードの界面からの水分の浸入の防止に効果的である。これを例示すると、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン等が挙げられ、中でも特にジメチルジメトキシシランが好ましい。

20

(熱硬化性樹脂)

本発明の組成物には特性を改質する等の目的で、種々の熱硬化性樹脂を添加することも可能である。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、ビスマレイミド樹脂等が例示されるがこれに限定されるものではない。これらのうち、接着性等の実用特性に優れるという観点から、エポキシ樹脂が好ましい。

【0205】

エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2,2'-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサノールエポキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)-5,5-スピロ-(3,4-エポキシシクロヘキサン)-1,3-ジオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート、1,2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等のエポキシ樹脂を、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、水素化メチルナジック酸無水物等の脂肪族酸無水物で硬化させるものが挙げられる。これらのエポキシ樹脂あるいは硬化剤はそれぞれ単独で用いても、複数のを組み合わせてもよい。

30

40

【0206】

熱硬化性樹脂の添加量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量が少ないと、接着性等目的とする効果が得られにくいし、添加量が多いと脆くなりやすい。

【0207】

これらの熱硬化性樹脂は単独で用いても、複数のを組み合わせてもよい。

50

【0208】

熱硬化樹脂は樹脂原料あるいは／および硬化させたものを、(A)成分あるいは／および(B)成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、(A)成分あるいは／および(B)成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱硬化性樹脂を(A)成分あるいは／および(B)成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは／および混合状態としてもよい。

【0209】

熱硬化性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

(熱可塑性樹脂)

本発明の組成物には特性を改質する等の目的で、種々の熱可塑性樹脂を添加することも可能である。熱可塑性樹脂としては種々のものを用いることができるが、例えば、メチルメタクリレートの単独重合体あるいはメチルメタクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリメチルメタクリレート系樹脂(例えば日立化成社製オプトレッツ等)、ブチルアクリレートの単独重合体あるいはブチルアクリレートと他モノマーとのランダム、ブロック、あるいはグラフト重合体等のポリブチルアクリレート系樹脂等に代表されるアクリル系樹脂、ビスフェノールA、3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデンビスフェノール等をモノマー構造として含有するポリカーボネート樹脂等のポリカーボネート系樹脂(例えば帝人社製APEC等)、ノルボルネン誘導体、ビニルモノマー等を単独あるいは共重合した樹脂、ノルボルネン誘導体を開環メタセシス重合させた樹脂、あるいはその水素添加物等のシクロオレフィン系樹脂(例えば、三井化学社製APEL、日本ゼオン社製ZEONOR、ZEONEX、JSR社製ARTON等)、エチレンとマレイミドの共重合体等のオレフィン-マレイミド系樹脂(例えば東ソー社製TI-PAS等)、ビスフェノールA、ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン等のビスフェノール類やジエチレングリコール等のジオール類とテレフタル酸、イソフタル酸、等のフタル酸類や脂肪族ジカルボン酸類を重縮合させたポリエステル等のポリエステル系樹脂(例えば鐘紡社製O-PET等)、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等の他、天然ゴム、EPDMといったゴム状樹脂が例示されるがこれに限定されるものではない。

【0210】

熱可塑性樹脂としては、分子中にSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合あるいは／およびSiH基を有していてもよい。得られる硬化物がより強靱となりやすいという点においては、分子中にSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合あるいは／およびSiH基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

【0211】

熱可塑性樹脂としてはその他の架橋性基を有していてもよい。この場合の架橋性基としては、エポキシ基、アミノ基、ラジカル重合性不飽和基、カルボキシル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、アルコキシシリル基等が挙げられる。得られる硬化物の耐熱性が高くなりやすいという点においては、架橋性基を平均して1分子中に1個以上有していることが好ましい。

【0212】

熱可塑性樹脂の分子量としては、特に限定はないが、(A)成分や(B)成分との相溶性が良好となりやすいという点においては、数平均分子量が10000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましい。逆に、得られる硬化物が強靱となりや

10

20

30

40

50

すいという点においては、数平均分子量が10000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。分子量分布についても特に限定はないが、混合物の粘度が低くなり成形性が良好となりやすいという点においては、分子量分布が3以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましく、1.5以下であることがさらに好ましい。

【0213】

熱可塑性樹脂の配合量としては特に限定はないが、好ましい使用量の下限は硬化性組成物全体の5重量%、より好ましくは10重量%であり、好ましい使用量の上限は硬化性組成物中の50重量%、より好ましくは30重量%である。添加量が少ないと得られる硬化物が脆くなりやすいし、多いと耐熱性（高温での弾性率）が低くなりやすい。

10

【0214】

熱可塑性樹脂としては単一のものを用いてもよいし、複数のものを組み合わせて用いてもよい。

【0215】

熱可塑性樹脂は(A)成分あるいは/および(B)成分に溶かして均一な状態として混合してもよいし、粉碎して粒子状態で混合してもよいし、溶媒に溶かして混合する等して分散状態としてもよい。得られる硬化物がより透明になりやすいという点においては、(A)成分あるいは/および(B)成分に溶かして均一な状態として混合することが好ましい。この場合も、熱可塑性樹脂を(A)成分あるいは/および(B)成分に直接溶解させてもよいし、溶媒等を用いて均一に混合してもよいし、その後溶媒を除いて均一な分散状態あるいは/および混合状態としてもよい。

20

【0216】

熱可塑性樹脂を分散させて用いる場合は、平均粒子径は種々設定できるが、好ましい平均粒子径の下限は10nmであり、好ましい平均粒子径の上限は10μmである。粒子系の分布はあってもよく、単一分散であっても複数のピーク粒径を持っていてもよいが、硬化性組成物の粘度が低く成形性が良好となりやすいという観点からは粒子径の変動係数が10%以下であることが好ましい。

(老化防止剤)

本発明の組成物には老化防止剤を添加してもよい。老化防止剤としては、ヒンダートフェノール系等一般に用いられている老化防止剤の他、クエン酸やリン酸、硫黄系老化防止剤等が挙げられる。

30

【0217】

ヒンダートフェノール系老化防止剤としては、チバスペシャリティーケミカルズ社から入手できるイルガノックス1010をはじめとして、各種のものが用いられる。

【0218】

硫黄系老化防止剤としては、メルカプタン類、メルカプタンの塩類、スルフィドカルボン酸エステル類や、ヒンダードフェノール系スルフィド類を含むスルフィド類、ポリスルフィド類、ジチオカルボン酸塩類、チオウレア類、チオホスフェイト類、スルホニウム化合物、チオアルデヒド類、チオケトン類、メルカプタール類、メルカプトール類、モノチオ酸類、ポリチオ酸類、チオアミド類、スルホキシド類等が挙げられる。

40

【0219】

また、これらの老化防止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(ラジカル禁止剤)

本発明の組成物にはラジカル禁止剤を添加してもよい。ラジカル禁止剤としては、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-3-メチルフェノール(BHT)、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、テトラキス(メチレン-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)メタン等のフェノール系ラジカル禁止剤や、フェニル- -ナフチルアミン、 -ナフチルアミン、N,N'-第ニブチル-p-フェニレンジアミン、フェノチアジン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等のアミン系ラジカル禁止剤等が挙げられる。

50

【0220】

また、これらのラジカル禁止剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(紫外線吸収剤)

本発明の組成物には紫外線吸収剤を添加してもよい。紫外線吸収剤としては、例えば2(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジン)セバケート等が挙げられる。

【0221】

また、これらの紫外線吸収剤は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

(その他添加剤)

本発明の組成物には、その他、着色剤、離型剤、難燃剤、難燃助剤、界面活性剤、消泡剤、乳化剤、レベリング剤、はじき防止剤、アンチモン-ビスマス等のイオントラップ剤、チクソ性付与剤、粘着性付与剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、反応性希釈剤、酸化防止剤、熱安定化剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、熱伝導性付与剤、物性調整剤等を本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

10

(溶剤)

本発明の組成物は溶剤に溶解して用いることも可能である。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。

20

【0222】

溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、クロロホルムが好ましい。

【0223】

使用する溶媒量は適宜設定できるが、用いる硬化性組成物1gに対しての好ましい使用量の下限は0.1mLであり、好ましい使用量の上限は10mLである。使用量が少ないと、低粘度化等の溶媒を用いることの効果を得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラック等の問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

30

【0224】

これらの、溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。

(発光ダイオードのための添加剤)

さらに、本発明の組成物には必要に応じて、種々の発光ダイオード特性改善のための添加剤を添加してもよい。添加剤としては例えば、発光素子からの光を吸収してより長波長の蛍光を出す、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム・ガーネット系蛍光体等の蛍光体や、特定の波長を吸収するブルーイング剤等の着色剤、光を拡散させるための酸化チタン、酸化アルミニウム、メラミン樹脂、CTUGアナミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等のような拡散材、アルミノシリケート等の金属酸化物、窒化アルミニウム、窒化硼ロン等の金属窒化物等の熱伝導性フィラー等を挙げることができる。

40

【0225】

発光ダイオード特性改善のための添加剤は均一に含有させても良いし、含有量に傾斜を付けて含有させてもよい。

(離型剤)

本発明の組成物には成形時の離型性を改良するために種々の離型剤を添加してもよい。

【0226】

離型剤としては、従来使用されている各種のものが用いられる。例えば、金属石鹸、ワッ

50

クス類等が挙げられる。ここでいう金属石鹸とは、一般に長鎖脂肪酸と金属イオンが結合したものであり、脂肪酸に基づく無極性あるいは低極性の部分と、金属との結合部分に基づく極性の部分を一分子中に合わせて持っていれば使用できる。長鎖脂肪酸としては、例えば炭素数1～18の飽和脂肪酸、炭素数3～18の不飽和脂肪酸、脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらの中では、入手性が容易であり工業的実現性が高いという点からは炭素数1～18の飽和脂肪酸が好ましく、さらに、離型性の効果が高いという点からは炭素数6～18の飽和脂肪酸がより好ましい。金属イオンとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の他に亜鉛、コバルト、アルミニウム、ストロンチウム等が挙げられる。金属石鹸をより具体的に例示すれば、ステアリン酸リチウム、12-ヒドロキシステアリン酸リチウム、ラウリン酸リチウム、オレイン酸リチウム、2-エチルヘキサン酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、12-ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、2-エチルヘキサン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、12-ヒドロキシステアリン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、オレイン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸カリウム、ステアリン酸マグネシウム、12-ヒドロキシステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸マグネシウム、オレイン酸マグネシウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、オレイン酸カルシウム、2-エチルヘキサン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、12-ヒドロキシステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、12-ヒドロキシステアリン酸鉛、ステアリン酸コバルト、ステアリン酸アルミニウム、オレイン酸マンガン、リシノール酸バリウム、などが例示される。これらの金属石鹸の中では、入手性が容易であり、安全性が高く工業的実現性が高いという点からステアリン酸金属塩類が好ましく、特に経済性の点から、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛からなる群から選択される1つ以上のものが最も好ましい。

10

20

30

40

50

【0227】

この金属石鹸の添加量としては特に制限はないが、好ましい量の下限は組成物全体100重量部に対して0.025、より好ましくは0.05重量部であり、好ましい量の上限は組成物全体100重量部に対して5重量部、より好ましくは4重量部である。添加量多すぎる場合は硬化物の物性の低下をきたし、少なすぎると金型離型性が得られないことがある。

【0228】

ワックス類としては、天然ワックス、合成ワックス、酸化または非酸化のポリオレフィン、ポリエチレンワックス等が例示できる。

【0229】

尚、離型剤を添加しなくても十分な離型性が得られる場合には離型剤は用いない方がよい。

(Bステージ化)

本発明の組成物は、各成分および添加剤等の配合物をそのまま用いてもよいし、加熱等により部分的に反応(Bステージ化)させてから使用してもよい。Bステージ化することにより粘度調整が可能であり、トランスファー成形性を調整することもできる。

(組成物性状)

本発明の組成物としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、トランスファー成形による成形性が良好であるという点においては、組成物としては150以下の温度で流動性を有するものが好ましい。

【0230】

組成物の硬化性については、任意に設定できるが、成形サイクルが短くできるという点においては120におけるゲル化時間が120秒以内であることが好ましく、60秒以内であることがより好ましい。また、150におけるゲル化時間が60秒以内であることが好ましく、30秒以内であることがより好ましい。また、100におけるゲル化時間

が180秒以内であることが好ましく、120秒以内であることがより好ましい。

【0231】

この場合のゲル化時間は、以下のようにして調べられる。設定温度に調整したホットプレート上に厚み50 μ mのアルミ箔を置き、その上に組成物100mgを置いてゲル化するまでの時間を測定してゲル化時間とする。

(硬化)

本発明の組成物は、あらかじめ混合し組成物中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部およびを反応させることによって硬化させて用いることができる。

【0232】

組成物を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)(および(D))各成分の必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により組成物中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形等の処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

10

【0233】

硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

20

【0234】

硬化温度としては種々設定できるが、好ましい温度の下限は30、より好ましくは100であり、好ましい温度の上限は300、より好ましくは200である。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。

【0235】

硬化は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。一定の温度で行うより多段階的あるいは連続的に温度を上昇させながら反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点において好ましい。また、一定温度で行う方が成形サイクルを短くできるという点において好ましい。

30

【0236】

硬化時間も種々設定できるが、高温短時間で反応させるより、比較的低温長時間で反応させた方が歪のない均一な硬化物が得られやすいという点において好ましい。逆に、高温短時間で反応させる方が成形サイクルを短くできるという点において好ましい。

【0237】

反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。場合によって発生する揮発分を除きやすいという点においては、減圧状態で硬化させることが好ましい。成形体へのクラックを防止できるという点においては、加圧状態で硬化させることが好ましい。

【0238】

組成物が使用される製造工程において、組成物中へのボイドの発生および組成物からのアウトガスによる工程上の問題が生じ難いという観点においては、硬化中の重量減少が5重量%以下であることが好ましく、3重量%以下であることがより好ましく、1%以下であることがさらに好ましい。

40

【0239】

硬化中の重量減少は以下のように調べられる。熱重量分析装置を用いて封止剤10mgを室温から150まで10/分の昇温速度で昇温して、減少した重量の初期重量の割合として求めることができる。

【0240】

また、電子材料等として用いた場合にシリコン汚染の問題を起し難いという点におい

50

ては、この場合の揮発成分中の Si 原子の含有量が 1% 以下であることが好ましい。

(硬化物性状)

耐熱性が良好であるという観点からは、組成物を硬化させて得られる硬化物の Tg が 100 以上となるものが好ましく、150 以上となるものがより好ましい。

【0241】

この場合、Tg は以下のようにして調べられる。3 mm × 5 mm × 30 mm の角柱状試験片を用いて引張りモード、測定周波数 10 Hz、歪 0.1%、静/動力比 1.5、昇温側度 5 / 分の条件にて測定した動的粘弾性測定 (アイティー計測制御社製 DVA - 200 使用) の tan δ のピーク温度を Tg とする。

【0242】

また、リードフレーム等にイオンマイグレーション等の問題が生じ難く信頼性が高くなるという点においては、硬化物からの抽出イオン含有量が 10 ppm 未満であることが好ましく、5 ppm 未満であることがより好ましく、1 ppm 未満であることがさらに好ましい。

【0243】

この場合、抽出イオン含有量は以下のようにして調べられる。裁断した硬化物 1 g を超純水 50 ml とともにテフロン (登録商標) 製容器に入れて密閉し、121 °C、2 気圧、20 時間の条件で処理する。得られた抽出液を ICP 質量分析法 (横河アナリティカルシステムズ社製 HP - 4500 使用) によって分析し、得られた Na および K の含有量の値を、用いた硬化物中の濃度に換算して求める。一方同じ抽出液をイオンクロマト法 (ダイオネクス社製 DX - 500 使用、カラム: AS12 - SC) によって分析し、得られた Cl および Br の含有量の値を、用いた硬化物中の濃度に換算して求める。以上のように得られた Na、K、Cl、Br の硬化物中の含有量を合計して抽出イオン含有量とする。

【0244】

硬化物の色としては、各種のものが用いられるが、発光ダイオードの光取り出し効率が高くなりやすいという点においては白色が好ましく、発光ダイオードをディスプレイ装置に用いた場合にコントラストが高くなりやすいという点においては黒色が好ましい。

【0245】

硬化物の線膨張係数としては、特に制約はないが、リードフレーム等の金属やセラミック等との接着性が良好になりやすいという点においては、線膨張係数は 100 ppm において 50 ppm 以下であることが好ましく、30 ppm 以下であることがより好ましい。また、封止樹脂等の有機材料との接着性が良好になりやすいという点においては、線膨張係数は 100 ppm において 70 ppm 以上であることが好ましく、100 ppm 以上であることがより好ましい。また、硬化時、硬化後、熱試験時にパッケージと封止剤との間に応力が発生しにくく信頼性が高くなりやすいという点においては、封止剤と近い線膨張係数および線膨張係数の温度依存性を有することが好ましい。

(半導体のパッケージ)

本発明で言う半導体のパッケージとは、半導体素子あるいは / および外部取出し電極等を支持固定あるいは / および保護するために設けられた部材である。この場合の半導体素子としては各種のものが挙げられる。例えば IC、LSI 等の集積回路、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード等の素子の他、CCD 等の受光素子等を挙げることができる。これらの内、半導体が発光ダイオードである場合により本発明の効果が顕著になり得る。

【0246】

半導体が発光ダイオード素子の場合において、好ましくは発光ダイオード素子から出た光が照射されるように設計されたものであり、さらに好ましくは発光ダイオード素子から出た光を反射させて外部に取出すように設計されたものである。その形状等には特に制約はない。例えば、図 1 に示すように、発光ダイオード素子を搭載するための凹部を有する形状のものでもよいし、単に平板状のものであってもよい。本発明の発光ダイオードのパッケージの表面は平滑であってよいし、エンボス等のような平滑でない表面を有していて

10

20

30

40

50

もよい。

(成形方法)

本発明で言う半導体パッケージの成形方法としては各種の方法が用いられる。例えば、射出成形、トランスファー成形、RIM成形、キャスト成形、プレス成形等、熱可塑性樹脂やエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂に一般に用いられる各種成形方法が用いられる。これらの内、成形サイクルが短く成形性が良好であるという点においてはトランスファー成形が好ましい。成形条件も任意に設定可能であり、例えば成形温度についても任意であるが、硬化が速く成形サイクルが短く成形性が良好になりやすいという点においては100以上、より好ましくは120以上、さらに好ましくは150以上の温度が好ましい。上記のような各種方法によって成形した後、必要に応じて後硬化(アフターキュア)することも任意である。後硬化した方が耐熱性が高くなり易い。

10

(発光ダイオード素子)

本発明で言う発光ダイオードの各種の発光ダイオード素子としても、特に限定なく従来公知の発光ダイオードに用いられる発光ダイオード素子を用いることができる。

【0247】

発光ダイオード素子のサイズ、個数についても特に限定なく用いることができる。

【0248】

発光ダイオード素子の発光出力としては特に限定なく任意のものを用いることができるが、20mAにおいて1mW以上の発光素子を用いた場合に本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて4mW以上の発光素子を用いた場合により本発明の効果が顕著であり、20mAにおいて5mW以上の発光素子を用いた場合にさらに本発明の効果が顕著である。

20

【0249】

発光ダイオード素子の発光波長は紫外域から赤外域まで種々のものを用いることができるが、主発光ピーク波長が550nm以下のものを用いた場合に特に本発明の効果が顕著である。

【0250】

用いる発光ダイオード素子は一種類で単色発光させても良いし、複数用いて単色或いは多色発光させても良い。

(リード)

本発明の半導体に用いられるリード端子としては、ボンディングワイヤー等の電気接続部材との密着性、電気伝導性等が良好なものが好ましく、リード端子の電気抵抗としては、300 μ -cm以下が好ましく、より好ましくは3 μ -cm以下である。これらのリード端子材料としては、例えば、鉄、銅、鉄入り銅、錫入り銅や、これらに金、銀、ニッケル、パラジウム等をメッキしたものが挙げられる。これらのリード端子は良好な光の広がりを得るために適宜光沢度を調整してもよい。

30

(封止剤)

本発明の半導体の封止剤としては各種のものを用いることができ、例えば従来用いられるエポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ユリア樹脂、イミド樹脂等の封止樹脂を用いることができる。また、特開2002-80733、特開2002-88244で提案されているような、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個有する脂肪族系有機化合物、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物、およびヒドロシリル化触媒を含有する硬化性組成物からなる封止剤を用いてもよく、この封止剤を用いる方が、パッケージ樹脂との接着性が高いという点、および透明性が高く本発明のパッケージの耐光性が高いという効果が顕著であるという点において、好ましい。

40

【0251】

一方、樹脂封止を用いず、ガラス等でカバーしてハーメチック封止により封止することも可能である。

(発光ダイオードの用途)

本発明の半導体発光ダイオードは従来公知の各種の用途に用いることができる。具体的に

50

は、例えば液晶表示装置等のバックライト、照明、センサー光源、車両用計器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト等を挙げることができる。

【実施例】

【0252】

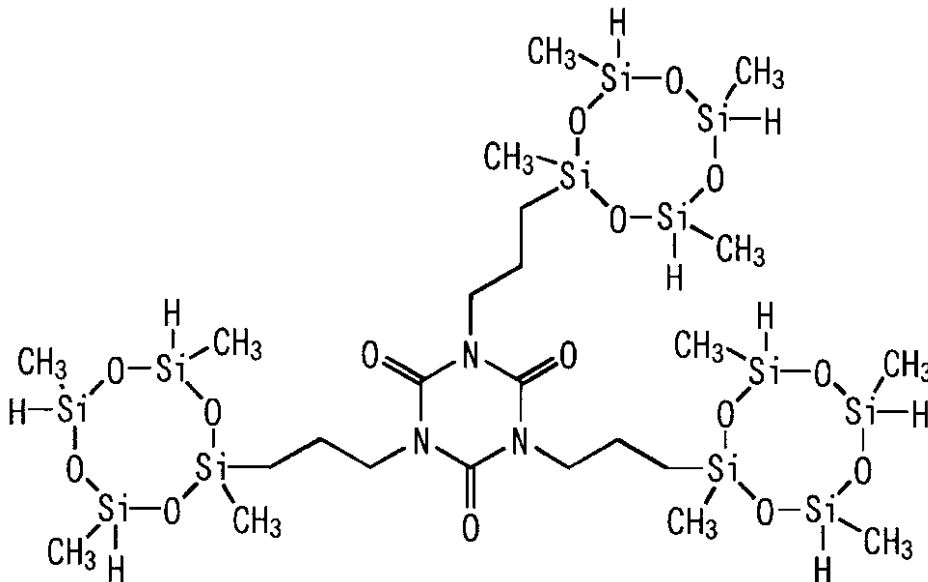
以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

(合成例1)

5 Lの四つ口フラスコに、攪拌装置、滴下漏斗、冷却管をセットした。このフラスコにトルエン1800 g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン1440 gを入れ、120 のオイルバス中で加熱、攪拌した。トリアリルイソシアヌレート200 g、トルエン200 g及び白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有)1.44 mlの混合液を50分かけて滴下した。得られた溶液をそのまま6時間加熱、攪拌した後、未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン及びトルエンを減圧留去した。¹H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSi-H基の一部がトリアリルイソシアヌレートと反応したものであることがわかった(反応物Aと称する)。また、1, 2-ジブロモメタンを内部標準に用いて¹H-NMRによりSi-H基の含有量を求めたところ、8.08 mmol/gのSi-H基を含有していることがわかった。生成物は混合物であるが、本発明の(B)成分である下記のを主成分として含有している。また、本発明の(C)成分である白金ビニルシロキサン錯体を含有している。

【0253】

【化47】



(実施例1)

本発明の(A)成分としてトリアリルイソシアヌレート20.00 g、本発明の(B)成分として合成例1で得た生成物29.78 g、本発明の(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3 wt %含有)0.0251 g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.147 gを混合して硬化性組成物とした。このものに本発明の(D)成分として酸化チタン(石原産業株式会社製、タイペークR820)24.98 g、および溶融シリカ(株式会社龍森製、ヒューズレックスRD-8)249.8 gを添加し、セラミック製の3本ロールを用いて3回混練し、本発明の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物とした。このものは室温では固いペースト状であるが、少量を150 に加熱した熱板上に置くと一旦低粘度化して流動状態となり40秒後にゲル化した。

【0254】

この半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物を株式会社丸七鉄工所製MF-0型トランスファー成形機を用いてトランスファー成形を行った。10×10×3mmの試験片6個取りの金型を用いて、原料ポット温度：室温、金型温度：150、成形圧力：70kgf/cm²、成形時間：60秒の条件で成形を行ったところ、バリ、クラック、ポイド等のない良好な成形体を得た。また、44×10×5mmの試験片4個取りの金型を用いて、原料ポット温度：室温、金型温度：140、成形圧力：70kgf/cm²、成形時間：120秒の条件で成形を行ったところ、バリ、クラック、ポイド等のない良好な成形体を得た。得られた成形体を空気下150の熱風循環オープン中で1時間加熱して後硬化させ、白色の硬化物を得た。

(実施例2)

本発明の(A)成分としてトリアリルイソシアヌレート10.00g、本発明の(B)成分として日本ユニカー株式会社製FZ3772(メチルスチレン変性ポリメチルヒドロジェンシロキサン)32.42g、本発明の(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.128g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.127gを混合して硬化性組成物とした。このものに本発明の(D)成分として酸化チタン(石原産業株式会社製、タイペークR820)21.34g、および溶融シリカ(株式会社龍森製、ヒューズレックスRD-8)170.6gを添加し、セラミック製の3本ロールを用いて3回混練し、本発明の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物とした。このものは室温では固いペースト状であるが、少量を150に加熱した熱板上に置くと一旦低粘度化して流動状態となり35秒後にゲル化した。

【0255】

この半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物を120の熱板上で3分間加熱処理した。この間に組成物は増粘し、Bステージ化されたことを示した。このBステージ化組成物を株式会社丸七鉄工所製MF-0型トランスファー成形機を用いてトランスファー成形を行った。44×10×5mmの試験片4個取りの金型を用いて、原料ポット温度：室温、金型温度：140、成形圧力：150kgf/cm²、成形時間：120秒の条件で成形を行ったところ、バリ、クラック、ポイド等のない良好な成形体を得た。得られた成形体を空気下150の熱風循環オープン中で1時間加熱して後硬化させ、白色の硬化物を得た。

(実施例3)

本発明の(A)成分としてトリアリルイソシアヌレート10.00g、本発明の(B)成分として合成例1で得た生成物15.00g、本発明の(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.0132g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.0752gを混合して硬化性組成物とした。この硬化性組成物10.01gに本発明の(D)成分として酸化チタン(石原産業株式会社製、タイペークR820)1.00g、および微粉末シリカ(日本アエロジル株式会社製、アエロジルRX300)7.65gを添加し、セラミック製の3本ロールを用いて5回混練し、本発明の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物とした。このものは室温では固いペースト状であった。

【0256】

この半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物を3mm厚のガラス板2枚に挟みこんで空気下150の熱風循環オープン中で1時間、次いで180の熱風循環オープン中で1時間加熱して硬化させ、白色の硬化物を得た。

(実施例4)

本発明の(A)成分としてトリアリルイソシアヌレート5.00g、本発明の(B)成分として日本ユニカー株式会社製FZ3772(メチルスチレン変性ポリメチルヒドロジェンシロキサン)16.20g、本発明の(C)成分として白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)0.0617g、1-エチニル-1-シクロヘキサノール0.0645gを混合して硬化性組成物とした。この硬化性組成物10.00gに本発明の(D)成分として酸化チタン(石原産業株式会社製、タイペークR820

10

20

30

40

50

） 1.00 g、および微粉末シリカ（日本アエロジル株式会社製、アエロジル R X 300） 7.67 g を添加し、セラミック製の 3 本ロールを用いて 5 回混練し、本発明の半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物とした。このものは室温では固いペースト状であった。

【0257】

この半導体のパッケージ用硬化性樹脂組成物を 3 mm 厚のガラス板 2 枚に挟みこんで空気下 150 の熱風循環オープン中で 1 時間、次いで 180 の熱風循環オープン中で 1 時間加熱して硬化させ白色の硬化物を得た。

（測定例 1）

実施例 1、2 で得た硬化物を 3 mm 厚のガラス板 2 枚に挟みこんで空気下 180 の熱風循環オープン中で 1 時間加熱してさらに後硬化させた。これらのサンプルおよび実施例 3、4 で得た硬化物について線膨張係数を測定した。測定は株式会社島津製作所製 TMA-50 を用いて、昇温速度：10 / 分、雰囲気：窒素、サンプル形状：5 × 5 × 3 mm の条件にて、5 mm の長さ方向で行った。各温度範囲での線膨張係数は表 1 のとおりである。

10

【0258】

【表 1】

表 1. 硬化物の各温度領域における線膨張係数 (ppm)

温度 (°C)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
60-70	17	41	74	164
70-80	18	44	71	150
80-90	18	43	76	149
90-100	21	45	76	145
100-110	21	44	82	145
110-120	21	45	84	139
120-130	23	44	94	142
130-140	24	42	102	140
140-150	28	41	97	155
150-160	30	43	113	141
160-170	31	45	118	127
170-180	31	46	111	130

20

30

表 1 により、種々の線膨張係数を有する成形体を得ることができることが分かる。従って本発明の組成物により用いられる封止剤に近い線膨張係数に調整することができることができることがわかる。

（測定例 2）および（比較例 1）

実施例 1～4 で得た硬化物の耐久性を調べた。また、比較例 1 として従来半導体のパッケージ用に用いられているソルベイアドバンストポリマーズ株式会社製アモデル A-4122（ガラス繊維充填ポリアミド樹脂）についても同じ評価を行った。耐熱性試験としては、空気下 260 の熱風循環オープン中で 15 分間加熱して変色を調べた。耐光性試験としてはメタリングウェザーメーターで積算照射強度 100 MJ（ブラックパネル温度 = 120）の条件で光照射処理して光照射面の変色を調べた。耐光性試験はスガ試験機株式会社製メタリングウェザーメーター M6T を用いて行った。さらに、耐湿熱性試験として、121、100% RH（2 気圧）、20 時間の条件で PCT 試験に供し変色を調べた。耐湿熱性試験は株式会社島津製作所製 HAST チャンバー EHS-221M を用いて行った。

40

【0259】

【表 2】

表2. 硬化物の耐久性（各種試験による着色変化）

試験項目	試験条件	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
耐熱性	260 °C/15分	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし	茶色に変色
耐光性	メタリンクウエザーメーター 100 MJ	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし	茶色に変色
耐湿熱性	121 °C, 100%RH/20時間	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし	変色なし

表 2 より本発明の組成物を硬化させて得た硬化物は優れた耐熱耐光性を有していることが分かる。

（測定例 3）および（比較例 2）

実施例 1、2 で得た硬化物を 3 mm 厚のガラス板 2 枚に挟みこんで空気下 180 °C の熱風循環オープン中で 1 時間加熱してさらに後硬化させた。これらのサンプルおよび実施例 3、4 で得た硬化物について半導体素子の封止剤との接着性および耐久接着性を測定した。また、比較例 2 として従来半導体のパッケージ用に用いられているソルベアドバンストポリマーズ株式会社製アモデル A - 4122（ガラス繊維充填ポリアミド樹脂）についても同じ評価を行った。接着性の評価はダイシエア試験によって実施した。ダイシエア試験用のサンプルは本発明の組成物を硬化させて得た硬化物の表面に半導体素子の封止剤を塗布し、その上にさらにダイを載せ空気下熱風循環オープン中で 60 °C / 6 時間、70 °C / 1 時間、80 °C / 1 時間、120 °C / 1 時間、150 °C / 1 時間、180 °C / 30 分の条件で段階的に加熱して封止剤を硬化させた。得られた試験片についてダイシエア試験を行った。ダイシエア試験機はデイズ社製万能型ボンドテスター 2400 を用いた。50 kgf のロードセルを用い、試験スピードは 83 μm / 秒で実施した。

【0260】

また、同様に作成した試験片を、ダイを通して接着面に光が照射されるようにした状態で耐光性試験を実施した。耐光性試験はスガ試験機株式会社製スーパーキセノンウエザーメーターを用い、放射照度 0.18 kW / m²、1 時間 42 分照射に引き続き 18 分降雨のサイクル試験、ブラックパネル温度 63 °C、湿度 50 % の試験条件で 425 時間実施した。得られたサンプルについても同様にダイシエア試験を実施した。これらの結果を表 3 に示した。

【0261】

【表 3】

表3. 封止剤との接着性（ダイシエア値(kgf)）

	実施例 1	実施例 2	比較例 2
初期	21	19	22
キセノン425時間照射後	17	17	12

表 3 より本発明の組成物を硬化させて得た硬化物は半導体素子の封止剤と十分な接着性を有しており、また優れた耐久接着性を有していることが分かる。

< 封止剤の作製 >

トリアリルイソシアヌレート 12.04 g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として 3 wt % 含有）90 mg 及びほう酸トリメチル 150 mg をあらかじめ混合、攪拌し混合物 A 液を作製した。また、合成例 1 の反応物 17.96 g、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 750 mg 及び 1-エチニル-1-シクロヘキサノール 90 mg をあらかじめ混合、攪拌し混合物 B 液を作製した。上記混合物 A 液と混合物 B 液を混合し攪拌・脱泡を行い封止剤とした。

< ダイシエア試験用のダイの作製 >

上記封止剤をを 2 枚の 3 mm 厚のガラス板に 3 mm 厚みのシリコンゴムシートをスペーサーとしてはさみこんで作成したセルに流し、空気下に熱風循環オープン中で 60 °C / 6

10

20

30

40

50

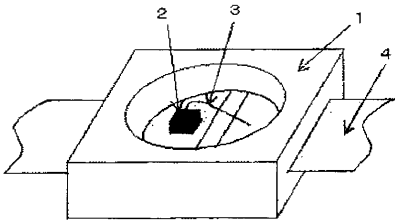
時間、70 / 1時間、80 / 1時間、120 / 1時間、150 / 1時間、180 / 30分の条件で加熱し硬化させた。得られた透明な成形体を3×3×1mmの寸法にダイヤモンドカッターを用いて切削しダイとした。

【符号の説明】

【0262】

- 1 発光ダイオードのパッケージ
- 2 発光ダイオード素子
- 3 ボンディングワイヤー
- 4 リード

【図1】



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 K	3/36	(2006.01)	C 0 8 K	3/36
H 0 1 L	23/02	(2006.01)	H 0 1 L	23/02 F
H 0 1 L	33/48	(2010.01)	H 0 1 L	33/00 4 0 0

Fターム(参考) 4J002 BB20W BG03W CF03W CF19W CH05W CL00W CP04X DE139 DJ019 EA026
 EA046 ED026 EH146 EU186 EU196 EX037 EZ008 FD158 GQ00 GQ05
 4J246 AA03 AA11 AB14 AB15 BA02X BA020 BB02X BB020 BB021 BB190
 BB192 BB240 BB242 BB34X BB342 CA01X CA010 CA24X CA240 EA02
 EA03 EA05 EA13 EA18 EA19 EA22 FA221 FC161 FD08 FD09
 GB13 GB22 GD01 GD10 HA16 HA17 HA61 HA66
 5F041 AA31 DA07 DA12 DA13 DA17 DA45 DA46 DA74 DA76 DB09
 FF11