

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5660145号  
(P5660145)

(45) 発行日 平成27年1月28日(2015. 1. 28)

(24) 登録日 平成26年12月12日(2014. 12. 12)

(51) Int. Cl.	F I		
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L	83/07	
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L	83/05	
HO1L 33/56 (2010.01)	HO1L	33/00	424
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L	23/30	F
HO1L 23/31 (2006.01)	HO1L	23/30	R

請求項の数 4 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-7112 (P2013-7112)	(73) 特許権者	00004178 J S R株式会社
(22) 出願日	平成25年1月18日(2013. 1. 18)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(65) 公開番号	特開2013-231160 (P2013-231160A)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
(43) 公開日	平成25年11月14日(2013. 11. 14)	(72) 発明者	後藤 佑太 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
審査請求日	平成25年5月21日(2013. 5. 21)	(72) 発明者	中西 康二 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-84723 (P2012-84723)	(72) 発明者	根本 哲也 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内
(32) 優先日	平成24年4月3日(2012. 4. 3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

最終頁に続く

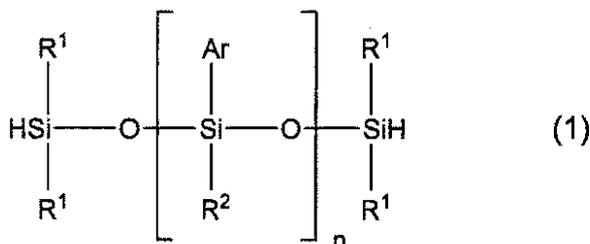
(54) 【発明の名称】 硬化性組成物、硬化物および光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

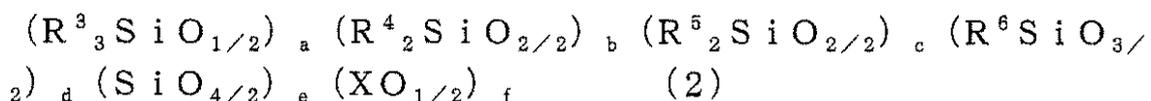
下記式(1)に示す化合物(A)、下記化学式(2)に示すポリシロキサン(B)、およびヒドロシリル化反応用触媒(C)を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【化1】



(式中、nは1以上の整数を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数1~4のアルキル基を示す。Arはアリール基を示す。)

【化2】



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はそれぞれ独立にアルキル基、アルケニル基、アリール基、または、エポキシ基を含む基、を示す。ただし、すべてのR<sup>3</sup>およびR<sup>6</sup>のうちの少なくとも

も2つはアルケニル基であり、 $R^5$ は、その $R^5$ が結合するケイ素原子に結合するもう1つの $R^5$ がアリール基であるとき、炭素数1～4のアルキル基およびアリール基ではない。 $R^4$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基またはアリール基を示し、 $R^4$ のうち少なくとも1つはアリール基を示す。 $X$ は水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。 $a$ 、 $c$ 、 $e$ および $f$ はそれぞれ独立に0以上の整数を示す。 $b$ および $d$ はそれぞれ独立に1以上の整数を示す。ただし、 $a$ が0であるとき、 $d$ は2以上の整数である。)

【請求項2】

前記化学式(2)の $R^4$ がアリール基である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物。

10

【請求項4】

請求項3に記載の硬化物を有する光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性組成物、硬化物および光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

シリコン樹脂は、LED素子を始めとする半導体素子の封止材料などとして広く利用されてきている。シリコン樹脂は、従来封止材料として使用されていたエポキシ樹脂に比較して耐熱性、透明性および耐変色性等に優れる一方、曲げ強度等の機械特性が低いことから、LEDへの通電や点灯の際に生じる熱衝撃や高温高湿環境などによりクラックが発生しやすいという問題を有する。

20

【0003】

このようなクラックの発生を防止する技術として、特許文献1に、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基を有し、特定のシロキサン単位を有する分岐構造のオルガノポリシロキサンと、1分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有し、25での粘度が1000mPa·s以下である直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、付加反応触媒とを含有するオルガノポリシロキサン組成物が開示されている。特許文献2には、特定の有機基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンおよび特定のシロキサン単位を有する分岐状ポリオルガノシロキサンからなるアルケニル基含有ポリオルガノシロキサンと、特定のシロキサン単位を有する分子中に3個以上のケイ素原子結合水素原子を含むポリアルキルヒドロジェンシロキサンと、白金族金属化合物とを含むポリオルガノシロキサン組成物が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-225715号公報

【特許文献2】特開2006-335857号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、熱衝撃や高温高湿条件等に対して高い耐性を有し、過酷な環境下でもクラックが生じにくい硬化物を形成できる硬化性ポリシロキサン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】

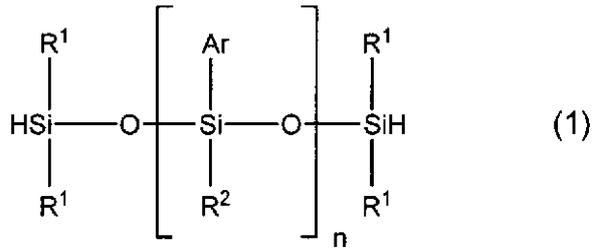
【0006】

本発明は、下記式(1)に示す化合物(A)、下記化学式(2)に示すポリシロキサン(B)、およびヒドロシリル化反応用触媒(C)を含有することを特徴とする硬化性組成物である。

50

【0007】

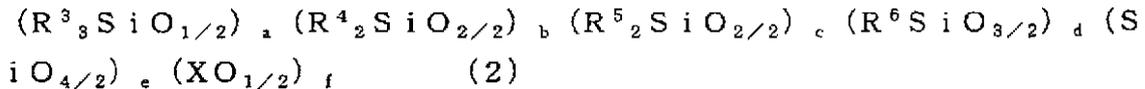
【化1】



(式中、nは1以上の整数を示す。R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は炭素数1～4のアルキル基を示す。Arはアリール基を示す。)

【0008】

【化2】



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はそれぞれ独立に有機基を示す。ただし、すべてのR<sup>3</sup>およびR<sup>6</sup>のうちの少なくとも2つはアルケニル基であり、R<sup>5</sup>は、そのR<sup>5</sup>が結合するケイ素原子に結合するもう1つのR<sup>5</sup>がアリール基であるとき、炭素数1～4のアルキル基およびアリール基ではない。R<sup>4</sup>はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基またはアリール基を示し、R<sup>4</sup>のうち少なくとも1つはアリール基を示す。Xは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。a、c、eおよびfはそれぞれ独立に0以上の整数を示す。bおよびdはそれぞれ独立に1以上の整数を示す。ただし、aが0であるとき、dは2以上の整数である。)

【0009】

前記硬化性組成物において、前記化学式(2)のR<sup>4</sup>がアリール基であることが好ましい。

他の発明は、前記硬化性組成物を硬化して得られる硬化物である。

他の発明は、前記硬化物を有する光半導体装置である。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化性組成物は、熱衝撃や高温高湿条件等に対して高い耐性を有し、過酷な環境下でもクラックが生じにくい硬化物を形成できる。

したがって、この硬化性組成物から得られる硬化物で半導体発光素子を被覆して得られた光半導体装置は、信頼性に優れた光半導体装置となる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、光半導体装置の一具体例を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

<硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、下記式(1)に示す化合物(A)、下記化学式(2)に示すポリシロキサン(B)、およびヒドロシリル化反応用触媒(C)を含有する。

【0013】

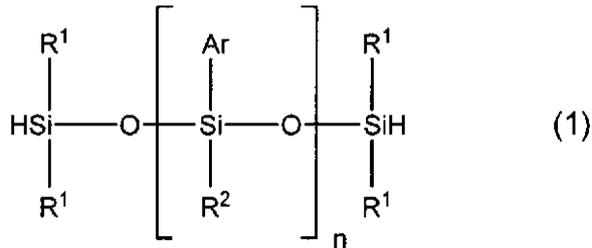
10

20

30

40

## 【化1】

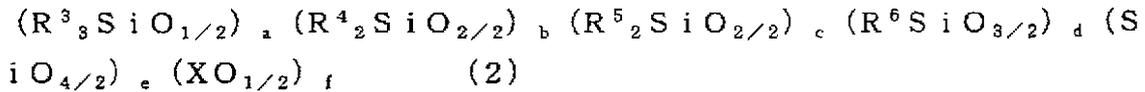


(式中、 $n$ は1以上の整数を示す。 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は炭素数1~4のアルキル基を示す。 $\text{Ar}$ はアリール基を示す。)

10

## 【0014】

## 【化2】



(式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に有機基を示す。ただし、すべての $\text{R}^3$ および $\text{R}^6$ のうちの少なくとも2つはアルケニル基であり、 $\text{R}^5$ は、その $\text{R}^5$ が結合するケイ素原子に結合するもう1つの $\text{R}^5$ がアリール基であるとき、炭素数1~4のアルキル基およびアリール基ではない。 $\text{R}^4$ はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基またはアリール基を示し、 $\text{R}^4$ のうち少なくとも1つはアリール基を示す。 $\text{X}$ は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。 $a$ 、 $c$ 、 $e$ および $f$ はそれぞれ独立に0以上の整数を示す。 $b$ および $d$ はそれぞれ独立に1以上の整数を示す。ただし、 $a$ が0であるとき、 $d$ は2以上の整数である。)

20

なお、本発明において「ポリシロキサン」とは、シロキサン単位( $\text{Si}-\text{O}$ )が2個以上結合した分子骨格を有するシロキサンを意味する。

## 【0015】

## 化合物(A)

化合物(A)は、上記式(1)に示す化合物である。化合物(A)は、直鎖状のポリシロキサンであり、1分子当たり2個のケイ素原子結合水素原子を有する。ケイ素原子結合水素原子は分子の両末端のシロキサン単位に存在する。化合物(A)はポリシロキサン(B)に対する架橋剤であり、ポリシロキサン(B)とのヒドロシリル化反応により硬化物を形成する。

30

## 【0016】

$\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は炭素数1~4のアルキル基を示す。すなわち、化合物(A)は、ケイ素原子にアリール基と炭素数1~4のアルキル基とが結合したD単位のシロキサン単位を1つ以上有するヒドロジェンシロキサンである。このようなD単位のシロキサン単位を有する化合物(A)は、2つのアリール基を有するD単位のシロキサン単位を含有するヒドロジェンシロキサンや、2つのアルキル基を有するD単位のシロキサン単位を含有するヒドロジェンシロキサンに比べて、結晶性が低下する。このため、化合物(A)と下記ポリシロキサン(B)とを併用して得られる硬化性組成物から得られる硬化物は、部分的に柔軟な構造となつて、熱衝撃等に対して高い耐性を有し、クラックが生じにくくなる。

40

## 【0017】

炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基および $tert$ -ブチル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基が好ましい。

## 【0018】

アリール基としては、フェニル基、トリル基等の芳香族炭化水素基、チエニル基、ピリジル等のヘテロアリール基を挙げることができる。また先に挙げたフェニル基等の基の水素原子をハロゲン原子やアルキル基等の基に置換してなる基であってもよい。式(1)中の $n$ が2以上の整数である場合、式(1)に存在する $n$ 個の $\text{Ar}$ は相互に同種のアリール

50

基であっても、異種のアリール基であってもよい。

【0019】

上記式(1)中、 $n$ は1以上の整数を示し、好ましくは1~3の整数である。

化合物(A)は、たとえば、メチルフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシランと、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどのヒドロジェンシロキサンとを公知の方法により反応させることにより得ることができる。

【0020】

本発明の硬化性組成物における化合物(A)の含有量としては、ポリシロキサン(B)中のアルケニル基量に対する化合物(A)中のケイ素原子結合水素原子量のモル比が0.1~5となる量であることが好ましく、より好ましくは0.5~2、さらに好ましくは0.7~1.4となる量である。化合物(A)の含有量が前記範囲内であると、熱衝撃等に対して高い耐性を有し、クラックが生じにくい硬化物が形成されやすくなり、また組成物の硬化が十分に進行する。

【0021】

ポリシロキサン(B)

ポリシロキサン(B)は上記式(2)に示すポリシロキサンである。ポリシロキサン(B)は本組成物の主成分であり、化合物(A)とのヒドロシリル化反応により硬化し、硬化物の主体となる。

【0022】

上記式(2)中、 $R^3$ 、 $R^5$ および $R^6$ はそれぞれ独立に有機基を示す。1つのシロキサン単位に含まれる3個の $R^3$ は、それぞれ異なる有機基であってもよく、2つが同じ有機基であり、他の1つがそれと異なる有機基であってもよく、3つがすべて同じ有機基であってもよい。また $a$ が2以上の整数である場合、 $R^3$ を含む複数個のシロキサン単位は、それぞれ同じであってもよく、それぞれ異なってもよく、複数個のうちの一部が同じで、他がそれと異なってもよい。1つのシロキサン単位に含まれる2個の $R^5$ は、それぞれ異なる有機基であってもよく、同じ有機基であってもよい。また $c$ が2以上の整数である場合、 $R^5$ を含む複数個のシロキサン単位は、それぞれ同じであってもよく、それぞれ異なってもよく、複数個のうちの一部が同じで、他がそれと異なってもよい。また $d$ が2以上の整数である場合、 $R^6$ を含む複数個のシロキサン単位は、それぞれ同じであってもよく、それぞれ異なってもよく、複数個のうちの一部が同じで、他がそれと異なってもよい。

【0023】

前記有機基としては、アルキル基、アルケニル基、アリール基等が挙げられる。

アルキル基としては、好ましくは炭素数1~4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、イソブチル基および $tert$ -ブチル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基が好ましい。

【0024】

アルケニル基としては、たとえば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、ヘプテニル基、ヘキセニル基およびシクロヘキセニル基等が挙げられる。これらの中でも、ビニル基、アリル基およびヘキセニル基が好ましい。

【0025】

アリール基としては、たとえば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられ、これらの中でもフェニル基が好ましい。

前記有機基はエポキシ基を含む基であってもよい。ポリシロキサン(B)が有機基としてエポキシ基を含む基を有すると、硬化性組成物を硬化する際に起こるヒドロシリル化反応を阻害しにくく、基板や金属配線などに対する接着性が高い硬化物を形成することができる。前記エポキシ基を有する基としては、たとえば、グリシドキシ基、3-グリシドキシプロピル基等のグリシドキシアルキル基、並びに3,4-エポキシシクロペンチル基、3,4-エポキシシクロヘキシル基、2-(3,4-エポキシシクロペンチル)エチル基

10

20

30

40

50

、および 2 - ( 3 , 4 - エポキシシクロヘキシル ) エチル基等のエポキシシクロアルキル基等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

ただし、1分子に含まれるすべての  $R^3$  および  $R^6$  のうちの少なくとも2つはアルケニル基であり、好ましくは2～4個がアルケニル基である。つまり、ポリシロキサン ( B ) は1分子当たり2個以上のアルケニル基を有する。 $R^3$  のうちの2つ以上がアルケニル基あり、 $R^6$  がすべてアルケニル基以外の基であってもよく、 $R^3$  がすべてアルケニル基以外の基であり、 $R^6$  のうちの2つ以上がアルケニル基であってもよく、 $R^3$  のうちの1つ以上がアルケニル基であり、 $R^6$  のうちの1つ以上がアルケニル基であってもよい。

【 0 0 2 7 】

また、 $R^5$  は、その  $R^5$  が結合するケイ素原子に結合するもう1つの  $R^5$  がアリアル基であるとき、炭素数1～4のアルキル基およびアリアル基ではない。つまり、 $R^5$  を含むシロキサン単位は、 $R^4$  を含むシロキサン単位と同じではない。

【 0 0 2 8 】

上記式 ( 2 ) 中、1つのシロキサン単位に含まれる2個の  $R^4$  はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基またはアリアル基を示し、 $R^4$  のうち少なくとも1つはアリアル基を示す。bが2以上の整数である場合、 $R^4$  を含む複数個のシロキサン単位は、それぞれ同じであってもよく、それぞれ異なってもよく、複数個のうちの一部が同じで、他がそれと異なってもよい。すなわち、ポリシロキサン ( B ) は、 $R^4$  を含むシロキサン単位として、ケイ素原子にアリアル基と炭素数1～4のアルキル基とが結合したD単位のみを1つ以上有するか、ケイ素原子に2つのアリアル基が結合したD単位のみを1つ以上有するか、またはケイ素原子にアリアル基と炭素数1～4のアルキル基とが結合したD単位を1つ以上有し、ケイ素原子に2つのアリアル基が結合したD単位を1つ以上有する。このようなD単位のシロキサン単位を有するポリシロキサン ( B ) と上記化合物 ( A ) とを併用することにより、熱衝撃等に対して高い耐性を有し、クラックが生じにくい硬化物を形成できる硬化性組成物を得ることが可能になる。

【 0 0 2 9 】

また、 $R^4$  がアリアル基であると、つまり、ポリシロキサン ( B ) が、 $R^4$  を含むシロキサン単位として、ケイ素原子に2つのアリアル基が結合したD単位のみを有すると、クラックが生じにくく、さらに水蒸気に対するガスバリア性の高い硬化物を形成することができる点で好ましい。

【 0 0 3 0 】

$R^4$  が示す炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、sec - ブチル基、イソブチル基およびtert - ブチル基等が挙げられ、これらの中でも特にメチル基が好ましい。

【 0 0 3 1 】

$R^4$  が示すアリアル基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられ、これらの中でも特にフェニル基が好ましい。

Xは水素原子または炭素数1～3のアルキル基を示す。

【 0 0 3 2 】

a、c、eおよびfはそれぞれ独立に0以上の整数を示す。bおよびdはそれぞれ独立に1以上の整数を示す。ただし、aが0であるとき、dは2以上の整数である。dが1以上の整数であることから、ポリシロキサン ( B ) はT単位のシロキサン単位を必ず有するので、分岐構造を有する。分岐構造を有しないポリシロキサンと化合物 ( A ) とを併用して組成物を作製しても、組成物は硬化しにくい。また、その組成物が硬化する場合でも、得られる硬化物はクラック耐性を有しない。

【 0 0 3 3 】

aは好ましくは0～5、より好ましくは1～3である。bは好ましくは1～5、より好ましくは1～3である。cは好ましくは0～3、より好ましくは0～1である。dは好ましくは1～9、より好ましくは4～7である。eは好ましくは0～5、より好ましくは

10

20

30

40

50

0 ~ 1 である。

【0034】

本発明の硬化性組成物中に含まれるポリシロキサン(B)の含有量は、本組成物中に含まれる(A)成分、(B)成分および(C)成分の合計を100質量%としたとき、好ましくは30~95質量%であり、より好ましくは40~90質量%であり、さらに好ましくは50~80質量%である。ポリシロキサン(B)の含有量が前記範囲内であると、熱衝撃等に対して高い耐性を有し、クラックが生じにくい硬化物が形成されやすくなり、また組成物の硬化が十分に進行する。

【0035】

ポリシロキサン(B)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が100~50000の範囲にあることが好ましく、500~5000の範囲にあることがより好ましい。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる測定条件の詳細は実施例に記載のとおりである。ポリシロキサン(B)の重量平均分子量が前記範囲内にあると、本組成物を用いて封止材を製造する際に取扱いやすく、また本組成物から得られる硬化物は光半導体封止材として十分な材料強度および特性を有する。

10

【0036】

ポリシロキサン(B)の製造方法としては、特開平6-9659号公報、特開2003-183582号公報、特開2007-008996号公報、特開2007-106798号公報、特開2007-169427号公報および特開2010-059359号公報等に記載された公知の方法、たとえば、各单位源となるクロロシランやアルコキシシランを共加水分解する方法や、共加水分解物をアルカリ金属触媒などにより平衡化反応する方法などが挙げられる。

20

【0037】

ヒドロシリル化反应用触媒(C)

ヒドロシリル化反应用触媒(C)は、化合物(A)とポリシロキサン(B)とのヒドロシリル化反応の触媒である。

【0038】

ヒドロシリル化反应用触媒(C)としては、従来のヒドロシリル系ポリシロキサン組成物においてヒドロシリル化反应用触媒として使用されている触媒であれば特に制限されることなく使用することができる。

30

【0039】

ヒドロシリル化反应用触媒(C)の具体例としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒を挙げることができる。これらの中で、本組成物の硬化促進の観点から白金系触媒が好ましい。白金系触媒としては、たとえば、白金-アルケニルシロキサン錯体等が挙げられる。アルケニルシロキサンとしては、たとえば、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等が挙げられる。特に、錯体の安定性の観点から、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンが好ましい。

40

【0040】

本発明の硬化性組成物におけるヒドロシリル化反应用触媒(C)の含有量は、化合物(A)とポリシロキサン(B)とのヒドロシリル化反応が現実的に進行する量である。

本発明の硬化性組成物は、本発明の目的が達成されるかぎり、前記成分以外にも、必要に応じて、たとえば、フュームドシリカ、石英粉末等の微粒子状シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛等の無機充填剤、シクロ-テトラメチルテトラビニルテトラシロキサン等の遅延剤、ジフェニルビス(ジメチルビニルシロキシ)シラン、フェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン等の希釈剤、蛍光体、顔料、難燃剤、耐熱剤、酸化防止剤等を含むことができる。

【0041】

本発明の硬化性組成物は、前記各成分をミキサー等公知の方法により均一に混合するこ

50

とによって調製することができる。

本発明の硬化性組成物の25における粘度としては、好ましくは1~1000000 mPa・sであり、より好ましくは10~100000 mPa・sである。粘度がこの範囲内であると、本組成物の操作性が向上する。

#### 【0042】

本発明の硬化性組成物は、1液として調製することもできるし、2液に分けて調製し、使用時に2液を混合して使用することもできる。必要に応じて、アセチレンアルコール等の硬化抑制剤を少量添加してもよい。

#### 【0043】

<硬化物>

本発明の硬化性組成物を硬化させることにより硬化物が得られる。本発明の硬化性組成物により半導体素子を封止し、これを硬化させれば、封止材である硬化物が得られる。

#### 【0044】

本発明の硬化性組成物を硬化させる方法としては、たとえば、硬化性組成物を基板上に塗布した後、100~180で1~13時間加熱する方法などが挙げられる。

前述のとおり、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は、熱衝撃等に対して高い耐性を有し、過酷な環境下でもクラックを生じにくい。

#### 【0045】

<光半導体装置>

本発明の光半導体装置は、前記硬化性組成物を硬化して得られる硬化物を有する。たとえば、本発明の光半導体装置は、半導体発光素子と、該半導体発光素子を被覆する前記硬化物とを有する。本発明の光半導体装置は、半導体発光素子に前記硬化性組成物を被覆し、その組成物を硬化させることによって得られる。硬化性組成物を硬化させる方法は上述のとおりである。

光半導体装置としては、LED(Light Emitting Diode、発光ダイオード)およびLD(Laser Diode)等が挙げられる。

#### 【0046】

図1は、本発明の光半導体装置の一具体例の模式図である。光半導体装置1は、銀電極等である電極6と、電極6上に設置され、ワイヤー7により電極6と電氣的に接続された半導体発光素子2と、半導体発光素子2を収容するように配置されたりフレクター3と、リフレクター3内に充填され、半導体発光素子2を封止する封止材4を有する。封止材4は、本発明の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化物からなる。封止材4中には、シリカや蛍光体などの粒子5が分散されている。

#### 【0047】

前述のとおり、本発明の硬化性組成物を硬化して得られる硬化物は過酷な環境下でもクラックが生じにくいので、前記硬化物を封止材として有する光半導体装置は、熱衝撃が加わる条件下や高温高湿条件下などにおいても使用することが可能である。

#### 【実施例】

#### 【0048】

##### 1. 硬化性組成物の準備

##### 1-1. 構造解析

合成した化合物の構造は、<sup>29</sup>Si NMRおよび<sup>13</sup>C NMRにて算出した。

##### 1-2. 重量平均分子量

重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により下記条件で測定し、ポリスチレン換算値として求めた。

装置：HLC-8120C(東ソー社製)

カラム：TSK-gel Multipore HXL-M(東ソー社製)

溶離液：THF、流量0.5mL/min、負荷量5.0%、100μL

#### 【0049】

##### 1-3. 各成分の合成

10

20

30

40

50

以下に挙げるシロキサン単位は、次に示す記号で示す。

M ( V i ) : ( V i M e <sub>2</sub> S i O <sub>1/2</sub> )

D ( M e P h ) : ( M e P h S i O <sub>2/2</sub> )

D ( M e E p ) : ( M e E p S i O <sub>2/2</sub> )

D ( P h ) : ( P h <sub>2</sub> S i O <sub>2/2</sub> )

T ( P h ) : ( P h S i O <sub>3/2</sub> )

( M e はメチル基、 P h はフェニル基、 V i はビニル基、 E p はエポキシ 3 - グリシドキシプロピル基を示す。 )

【 0 0 5 0 】

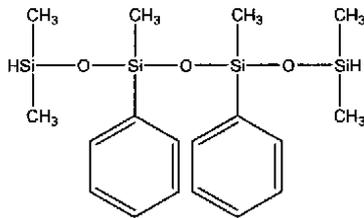
[ 合成例 1 ] 化合物 ( A 1 ) の合成

10

反応釜にメチルフェニルジメトキシシラン 4 5 5 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0 . 1 g、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン 3 3 6 g を入れ、次いで、酢酸 1 8 0 g を添加後、5 0 °C で 3 時間反応させた。反応終了後、トルエンと水を用いて分液抽出し、下記に示す化合物 ( A 1 ) を得た。

【 0 0 5 1 】

【 化 3 】



20

【 0 0 5 2 】

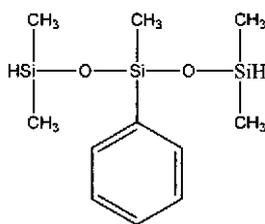
[ 合成例 2 ] 化合物 ( A 2 ) の合成

反応釜にメチルフェニルジメトキシシラン 3 0 0 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0 . 1 g、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン 4 5 0 g を入れ、次いで、酢酸 1 0 0 g を添加後、5 0 °C で 3 時間反応させた。反応終了後、トルエンと水を用いて分液抽出し、下記に示す化合物 ( A 2 ) を得た。

【 0 0 5 3 】

30

【 化 4 】



【 0 0 5 4 】

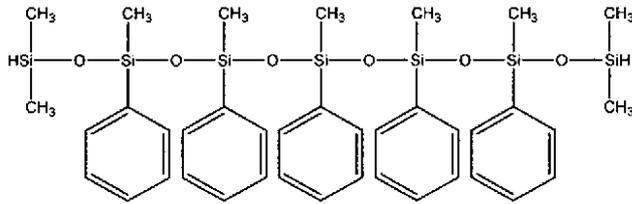
[ 合成例 3 ] 化合物 ( A 3 ) の合成

40

反応釜にメチルフェニルジメトキシシラン 6 5 6 g、トリフルオロメタンスルホン酸 0 . 1 g、1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルジシロキサン 1 8 8 g を入れ、次いで、酢酸 2 8 0 g を添加後、5 0 °C で 3 時間反応させた。反応終了後、トルエンと水を用いて分液抽出し、下記に示す化合物 ( A 3 ) を得た。

【 0 0 5 5 】

## 【化5】



## 【0056】

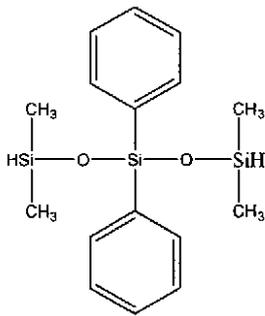
[合成例4] 化合物(D1)の合成

反応釜にジフェニルジメトキシシラン403g、トリフルオロメタンスルホン酸0.1g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン450gを入れ、次いで、酢酸130gを添加後、50℃で3時間反応させた。反応終了後、トルエンと水を用いて分液抽出し、下記に示す化合物(D1)を得た。

10

## 【0057】

## 【化6】



20

## 【0058】

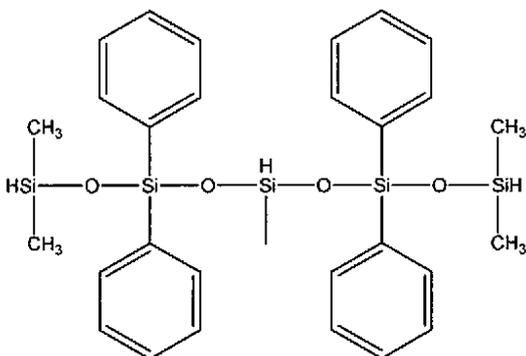
[合成例5] 化合物(D2)の合成

反応釜にジフェニルジメトキシシラン403g、ジメトキシメチルシラン40g、トリフルオロメタンスルホン酸0.1g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン450gを入れ、次いで、酢酸130gを添加後、50℃で3時間反応させた。反応終了後、トルエンと水を用いて分液抽出し、下記に示す化合物(D2)を得た。

30

## 【0059】

## 【化7】



40

## 【0060】

[合成例6] ポリシロキサン(B1)の合成

反応釜に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン186g、フェニルトリメトキシシラン594g、メチルフェニルジメトキシシラン182g、水180g、トリフルオロメタンスルホン酸0.8gおよびトルエン650gを入れ、1時間加熱還流した。次いで、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン1gと水酸化カリウム0.6gとを加え、5時間加熱還流した。酸にて中和した後、水洗し、M(Vi) 20molに対して、T(Ph) 60mol、D(MePh) 20molおよびD(Me

50

Ep) 0.1 molを含むポリシロキサン(B1)を得た。ポリシロキサン(B1)の重量平均分子量は、1,400であった。

【0061】

[合成例7] ポリシロキサン(B2)の合成

反応釜に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン186g、フェニルトリメトキシシラン595g、ジフェニルジメトキシシラン244g、水200g、トリフルオロメタンスルホン酸0.8gおよびトルエン700gを入れ、1時間加熱還流した。次いで、水酸化カリウム0.6gを加え、5時間還流した。酢酸にて中和した後、水洗し、M(Vi)20molに対して、T(Ph)60molおよびD(Ph)20molを含むポリシロキサン(B2)を得た。ポリシロキサン(B2)の重量平均分子量は、1,500であった。

10

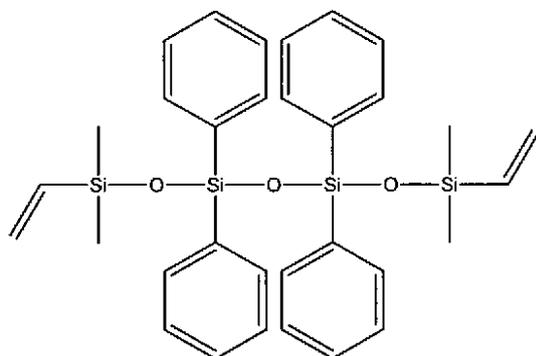
【0062】

[合成例8] 化合物(D3)の合成

反応釜にジフェニルジメトキシシラン183g、トリフルオロメタンスルホン酸0.6g、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン140gを入れ、次いで、酢酸40gを添加後、50で3時間反応させた。反応終了後、トルエンと水を用いて分液抽出し、下記に示す化合物(D3)を得た。

【0063】

【化8】



20

【0064】

[合成例9] ポリシロキサン(B3)の合成

反応釜にフェニルトリメトキシシラン149g、ジフェニルジメトキシシラン183g、トリフルオロメタンスルホン酸0.6g、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン653gを加え、次いで、酢酸40gを添加後、50で3時間反応させた。反応終了後、トルエンと水を用いて分液抽出し、M(Vi)70molに対して、T(Ph)15molおよびD(Ph)15molを含むポリシロキサン(B3)を得た。ポリシロキサン(B3)の重量平均分子量は、500であった。

30

【0065】

2. 硬化性組成物の調製

[実施例1~5、および比較例1~3]

下記表1に示す成分を、表1に示す配合量で混合し、実施例1~5および比較例1~3の硬化性組成物を得た。表1中の「部」は質量部を示す。なお、ポリシロキサン(B)中のアルケニル基量に対する化合物(A)中のケイ素原子結合水素原子量のモル比は、すべて、1.05である。また、表1中の各成分の詳細は以下の通りである。

40

【0066】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
化合物(A1)	23部	20部			23部			50部
化合物(A2)			23部					
化合物(A3)				23部				
ポリシロキサン(B1)					73部			
ポリシロキサン(B2)	73部	76部	73部	73部		73部	73部	
ポリシロキサン(B3)	4部							
ヒドロシリル化用反応触媒(C1)	0.01部							
化合物(D1)						23部		
化合物(D2)							50部	
化合物(D3)								46部
化合物(D4)	1部							
化合物(D5)	1部							
化合物(D6)	1部							

ヒドロシリル化反応用触媒(C1)：白金と1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンとの錯体(白金金属量4質量%)

化合物(D4)：シクロ-テトラメチルテトラビニルテトラシロキサン

化合物(D5)：ジフェニルビス(ジメチルビニルシロキシ)シラン

化合物(D6)：フェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン

【0067】

### 3. 硬化性組成物の評価

実施例1～5および比較例1～3の硬化性組成物について、下記、(3-1)～(3-5)の手法にて、評価した。評価結果を表2に示す。

#### 3-1. 耐熱性

前記「2. 硬化性組成物の調製」で得られた硬化性組成物を石英ガラス上に塗布した後、100で1時間、次いで150で5時間加熱し、石英ガラス上に膜厚1mmの硬化物を形成した。この硬化物を150で500時間保管した前後の外観を目視で観察し、耐熱性を評価した。評価は下記基準で行った。

A：保管前後で、色変化なし。

B：保管後、微黄色化した。

C：保管後、明らかに黄色化した。

【0068】

#### 3-2. 高温高湿試験後のクラック耐性

前記「2. 硬化性組成物の調製」で得られた硬化性組成物をLEDパッケージ(表面実装型、トップビュータイプ)中に注入し、100で1時間、次いで150で5時間加熱し、LEDパッケージ中に硬化物が形成されたサンプル(以下、評価用サンプル1という)を10個作製した。得られた評価用サンプル1を恒温恒湿槽(エスペック製、商品名「PL-3KP」)に入れ、85/85%RHの雰囲気下で8時間保持した後、はんだリフロー装置(千住金属工業株式会社製、商品名「STR-2010」)を用いて、260で20秒間加熱した(高温高湿試験)。高温高湿試験後の硬化物のクラックの有無を光学顕微鏡にて観察し、高温高湿試験後のクラック耐性を評価した。評価は下記基準で行った。

A：10個のサンプルのいずれにもクラックはなかった。

B：10個のサンプル中1～4個のサンプルにクラックがあった。

C：10個のサンプル中5個以上のサンプルにクラックがあった。

【0069】

#### 3-3. ヒートサイクル試験後のクラック耐性

前記「2. 硬化性組成物の調製」で得られた硬化性組成物をLEDパッケージ(表面実装型、トップビュータイプ)中に注入し、100で1時間、次いで150で5時間加熱し、LEDパッケージ中に硬化物が形成されたサンプル(以下、評価用サンプル2という)を10個作製した。得られた評価用サンプル2に対し、冷熱衝撃試験装置(ESPEC社製、商品名「TOM17」)で、-40から100の加熱(加熱速度：1/秒

10

20

30

40

50

)、100 から - 40 の冷却(冷却速度: - 1 /秒)を1サイクルとする加熱および冷却試験を500サイクル行った(ヒートサイクル試験)。500サイクル後の硬化物のクラックの有無を光学顕微鏡にて観察し、ヒートサイクル試験後のクラック耐性を評価した。評価は下記基準で行った。

- A: 10個のサンプルのいずれにもクラックはなかった。
- B: 10個のサンプル中1~4個のサンプルにクラックがあった。
- C: 10個のサンプル中5個以上のサンプルにクラックがあった。

【0070】

3-4. 硫化水素に対するガスバリア性

前記「2. 硬化性組成物の調製」で得られた硬化性組成物をLEDパッケージ(表面実装型、トップビュータイプ)中に注入し、100 で1時間、次いで150 で5時間加熱し、LEDパッケージ中に硬化物が形成されたサンプル(以下、評価用サンプル3という)を作製した。空気を90体積%および硫化水素を10体積%含む気体を満たした加熱容器内に評価用サンプル3を入れ、評価用サンプル3を80 で24時間加熱した。加熱前後の評価用サンプル3のLEDパッケージの銀電極の外観を光学顕微鏡にて観察し、硫化水素に対するガスバリア性を評価した。評価は下記基準で行った。

- A: 加熱前後で、銀電極の色変化がなかった。
- B: 加熱後、銀電極部分が微黄色化した。
- C: 加熱後、銀電極部分が黒色化した。

【0071】

3-5. 水蒸気に対するガスバリア性

前記「2. 硬化性組成物の調製」で得られた硬化性組成物を剥離フィルム上で塗布した後、100 で1時間、次いで150 で5時間加熱し、剥離フィルムを剥離することで、膜厚200μmのフィルム状の硬化物を形成した。この硬化物をMOCON水蒸気透過率測定装置(MOCON社製、商品名「PERMATRAN-W3/31」)にて水蒸気透過量を測定し、(水蒸気透過量×膜厚)から拡散係数を算出することで、水蒸気に対するガスバリア性を評価した。評価は下記基準で行った。

- A: 水蒸気拡散係数が16未満。
- B: 水蒸気拡散係数が16~20。
- C: 水蒸気拡散係数が20より大きい。

【0072】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
耐熱性	A	A	A	A	A	A	A	*1
高温高湿試験後のクラック耐性	A	A	A	A	A	B	B	*1
ヒートサイクル試験後のクラック耐性	A	A	A	A	A	C	C	*1
硫化水素に対するガスバリア性	A	A	A	B	B	A	A	*1
水蒸気に対するガスバリア性	A	A	A	A	B	A	A	*1

\*1: 硬化体を形成できず評価できなかった。

【産業上の利用可能性】

【0073】

本発明の硬化性組成物は、熱衝撃や高温高湿環境等に対して高い耐性を有し、クラックが生じにくい硬化物を形成できるので、光学用半導体素子および光半導体部材の封止剤、接着剤、ポッティング剤、保護コーティング剤、アンダーフィル剤等として有用である。

【符号の説明】

【0074】

- 1 光半導体装置
- 2 半導体発光素子
- 3 リフレクター
- 4 封止材
- 5 粒子

10

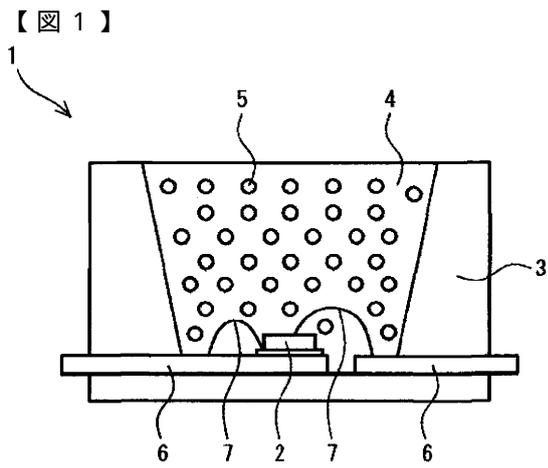
20

30

40

50

- 6 電極
- 7 ワイヤー



## フロントページの続き

- (72)発明者 野村 博幸  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 長谷川 公一  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 玉木 研太郎  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 前田 孝泰

- (56)参考文献 特開2005-105217(JP,A)  
特開2010-001336(JP,A)  
国際公開第2012/078582(WO,A1)  
特開2007-302799(JP,A)  
特表2014-505748(JP,A)  
特開2012-082300(JP,A)  
特開2005-161132(JP,A)  
韓国公開特許第10-2011-0084601(KR,A)  
韓国公開特許第10-2013-0068021(KR,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16  
C09D183/00 - 183/16  
C09J183/00 - 183/16  
H01L 33/00 - 33/64  
H01L 23/28 - 23/31  
CAplus/REGISTRY(STN)