

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6072138号
(P6072138)

(45) 発行日 平成29年2月1日(2017.2.1)

(24) 登録日 平成29年1月13日(2017.1.13)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8G 59/24	(2006.01)	CO8G 59/24	
HO1L 23/29	(2006.01)	HO1L 23/30	F
HO1L 23/31	(2006.01)	CO9K 3/10	L
CO9K 3/10	(2006.01)		

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2015-108116 (P2015-108116)	(73) 特許権者	000002901
(22) 出願日	平成27年5月28日 (2015.5.28)		株式会社ダイセル
(62) 分割の表示	特願2010-226221 (P2010-226221)		大阪府大阪市北区大深町3番1号
	の分割	(74) 代理人	100101362
原出願日	平成22年10月6日 (2010.10.6)		弁理士 後藤 幸久
(65) 公開番号	特開2015-193844 (P2015-193844A)	(72) 発明者	平川 裕之
(43) 公開日	平成27年11月5日 (2015.11.5)		広島県大竹市東栄二丁目1番4号 ダイセル化学工業株式会社内
審査請求日	平成27年5月28日 (2015.5.28)	(72) 発明者	巽 淳郎
			広島県大竹市東栄二丁目1番4号 ダイセル化学工業株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 篤志
			広島県大竹市東栄二丁目1番4号 ダイセル化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化物の製造方法及び硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

硬化性成分として脂環式エポキシ化合物(A)と、硬化剤(B)と、硬化促進剤(C)とを含み、該脂環式エポキシ化合物(A)が、(i)脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物、及び/又は(ii)脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物であり、該脂環式エポキシ化合物(A)の含有量が硬化性成分全量に対して80重量%以上であり、かつ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、及びグリセリンからなる群より選択される少なくとも1つの化合物を含む硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95以上120以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化することを特徴とする硬化物の製造方法。

10

【請求項2】

該硬化促進剤(C)が、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7(DBU)、及びその塩、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5(DBN)、及びその塩、3級アミン、イミダゾール、ホスフィン類、ホスホニウム化合物、有機金属塩及び金属キレートから選択される少なくとも1つの化合物である請求項1記載の硬化物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化物の製造方法及び硬化物、その硬化物を含む封止材、ならびにその封止

20

材を含む光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

光半導体装置に用いられる樹脂、特に光半導体の封止材には、高い光線透過率、光度保持率、ならびにヒートサイクル試験における優れた耐クラック性が要求される。従来、脂環式エポキシ樹脂によれば高い光線透過率、光度保持率が実現されるが、ヒートサイクル試験においてクラックが生じやすいという問題があった。この問題を解決するため、硬化触媒を用い硬化温度を何段階にも分けて段階的に硬化を進める方法や、脂環式エポキシ樹脂に芳香族環を有するビスフェノールA型のエポキシ樹脂などを混合する方法が採られている。しかしながら、前者の方法では作業性が悪く、十分な耐クラック性が得られず、後者の方法では、芳香族環に起因して光度保持率が低下するという欠点があった。

10

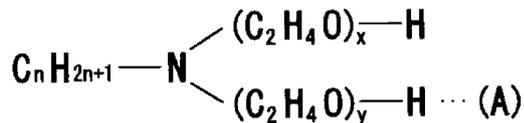
【0003】

特許文献1には、硬化触媒を含み、エポキシ樹脂として3,4-エポキシシクロヘキセンニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートからなる脂環式エポキシ樹脂及び2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物からなる脂環式エポキシ樹脂の両方を含むとともに、下記式(A)又は(B)で示される化合物の少なくとも一方を、上記透光性封止材料全質量に対して0.01質量%~1質量%含有してなる組成物を硬化させた硬化物が記載されている。この硬化物は、120で1時間の後、150で1時間の条件で硬化されており、耐クラック性が劣っている。

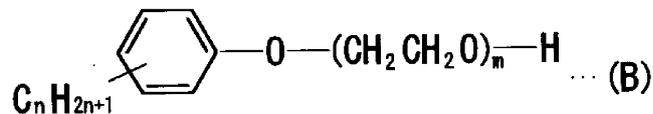
20

【0004】

【化1】



(式中、n:12~18の整数、x+y:1~10の整数を表す)



(式中、n:8又は9、m:2~15の整数を表す)

30

【0005】

特許文献2には、エポキシ樹脂としてビスフェノールAジグリシジルエーテルを、酸無水物系硬化剤と硬化促進剤を用いて熱硬化したエポキシ樹脂が記載されている。特許文献2には、硬化物の内部応力を低減したい場合には、80~130程度で0.5時間~5時間程度の条件で前硬化した後、130~180程度で0.1時間~1.5時間程度の条件で後硬化することが好ましいとの記載があり、実施例では、120で1時間の前硬化後、150で3時間の後硬化により硬化物を作成しているが、このような条件では、得られた硬化物の耐クラック性は劣っている。また、上記エポキシ樹脂では、5mm厚の場合、1505日間熱処理後のイエローインデックスは15.2増加しており、熱黄変が観られる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第4366934号公報

【特許文献2】特開2008-179733号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物であり、例えば、光半導体装置の封止材などとして適した硬化物の硬化方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、該硬化方法により硬化した、透明性、耐光性に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、該硬化物を含む、透明性、耐光性に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた封止材、及び光半導体装置を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、脂環式エポキシ化合物を硬化性成分全量に対して60重量%以上と、酸無水物などの硬化剤と、硬化促進剤とを含む硬化性樹脂組成物を、特定の硬化方法で硬化した場合に、透明性、耐光性に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物、封止材、並びに光半導体装置が得られることを見出し、本発明に至った。

【0009】

すなわち、本発明は、硬化性成分として脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含み、該脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が硬化性成分全量に対して60重量%以上であり、かつ水酸基を有する化合物を含む硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95以上135以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化することを特徴とする硬化物の製造方法を提供する。

20

また、本発明は、該脂環式エポキシ化合物（A）が、（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物、及び/又は（ii）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物である硬化物の製造方法を提供する。

また、本発明は、該硬化促進剤（C）が、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）、及びその塩、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5（DBN）、及びその塩、3級アミン、イミダゾール、ホスフィン類、ホスホニウム化合物、有機金属塩及び金属キレートから選択される少なくとも1つの化合物である硬化物の製造方法を提供する。

30

また、本発明は、上記硬化物の製造方法で製造された硬化物を提供する。

また、本発明は、上記硬化物を含む封止材を提供する。

さらに、本発明は、上記封止材を含む光半導体装置を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の硬化物の製造方法によれば、硬化条件における温度、時間を最適化することで、透明性に優れ、例えば光半導体装置の封止材として用いた場合に、耐光性、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物、封止材、ならびに半導体装置を得ることができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

< 硬化物の製造方法 >

本発明の硬化物の製造方法は、硬化性成分として脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含み、該脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が硬化性成分全量に対して60重量%以上である硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95以上135以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化することを特徴とする。

【0012】

50

< 硬化条件 >

本発明の硬化物の製造方法では、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95以上135以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化する。本明細書において硬化は、硬化性エポキシ樹脂組成物を、例えば、所定の型に入れ、又は入れずに、所定温度で所定時間載置することにより行うことができる。硬化は、インターバルを置かずに続けて所定時間行ってもよいし、途中でインターバルを取ってもよい。インターバルを取る場合、硬化時間としては、インターバル前後で所定温度で処理した硬化時間の総合計の時間を指す。

【0013】

硬化温度は温度95以上135以下であり、好ましくは100以上130未満、さらに好ましくは100以上120以下である。硬化温度は上記温度範囲内であればよく、一定であっても、異なる数種類の温度でも良い。上記インターバルは、温度が95を下回る温度となった時間を指し、室温付近（例えば25程度）となってもよい。このインターバルにおいて、硬化性エポキシ樹脂組成物を型から外し、この型から外した硬化性エポキシ樹脂組成物をさらに上記硬化温度で硬化してもよい。硬化温度は、一定でもよく、温度95以上135以下の範囲で変動してもよい。なかでも、硬化温度は、インターバルの有無に拘わらず一定であることが好ましい。

10

【0014】

硬化時間は4.5時間以上（例えば4.5時間以上24時間以下）であり、好ましくは5時間以上20時間以下、さらに好ましくは5時間以上16時間以下である。インターバルは、30分以上（例えば30分以上～30日）取ることができる。インターバルとしては、30分～10日が好ましく、30分～3日がさらに好ましい。インターバルを取る場合、例えば、硬化性エポキシ樹脂組成物を所定の型に入れ、所定の温度で1時間～2時間硬化し、続いて硬化性エポキシ樹脂組成物を室温付近まで放冷後、型から取り出し、続いて所定の温度で残りの時間を硬化することができる。本発明の硬化物の製造方法では、硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の硬化条件で硬化することにより、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物が得られる。

20

【0015】

< 硬化性エポキシ樹脂組成物 >

本発明の硬化物の製造方法に使用する硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化性成分として脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含み、該脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が硬化性成分全量に対して60重量%以上である。

30

【0016】

< 脂環式エポキシ化合物（A） >

本発明で用いられる脂環式エポキシ化合物（A）としては、脂肪族環を有する化合物であれば特に限定されないが、（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物、及び（ii）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物であることが好ましい。

【0017】

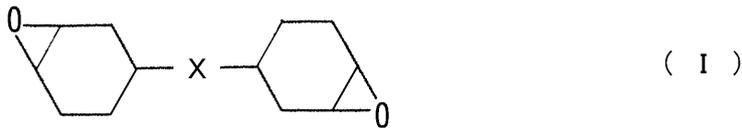
（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物としては、周知慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。脂環エポキシ基としては、シクロヘキセンオキシド基が好ましい。

40

【0018】

（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物としては、特に、透明性、耐熱性の点で下記式（I）で表される脂環式エポキシ樹脂が望ましい。

【化2】



式 (I) 中、X は連結基 (1 以上の原子を有する 2 価の基) を示し、例えば、単結合、2 価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、及びこれらが複数個連結した基等が挙げられる。

【0019】

10

2 価の炭化水素基としては、炭素数が 1 ~ 18 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、2 価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が 1 ~ 18 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基等が挙げられる。2 価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1, 2 - シクロペンチレン、1, 3 - シクロペンチレン、シクロペンチリデン、1, 2 - シクロヘキシレン、1, 3 - シクロヘキシレン、1, 4 - シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基等の 2 価のシクロアルキレン基 (シクロアルキリデン基を含む) などが挙げられる。

【0020】

連結基 X としては、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、 $-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ ；これらの基が複数個連結した基；これらの基の 1 又は 2 以上と 2 価の炭化水素基の 1 又は 2 以上とが連結した基などが挙げられる。2 価の炭化水素基としては前記の基が挙げられる。

20

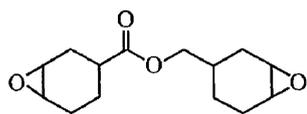
【0021】

式 (I) で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式 (I - 1) ~ (I - 8) で表される化合物などが挙げられる。例えば、セロキサイド 2021P、セロキサイド 2081 (ダイセル化学工業製) 等の市販品を使用することもできる。なお、下記式中、l、m は、1 ~ 30 の整数を表す。R は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基であり、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、s - ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。これらのなかでも、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン基等の炭素数 1 ~ 3 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましい。

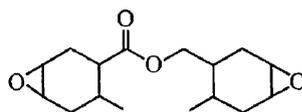
30

【0022】

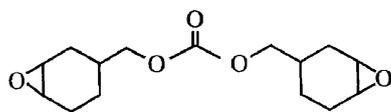
【化3】



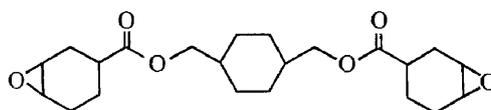
(I-1)



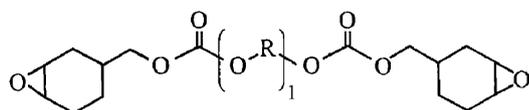
(I-2)



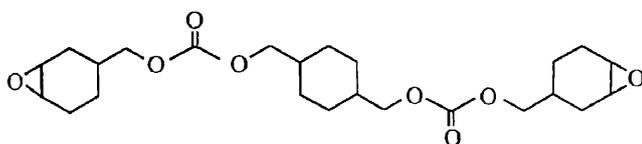
(I-3)



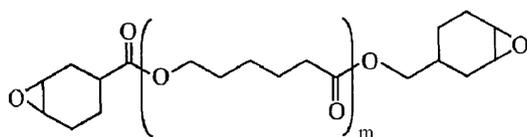
(I-4)



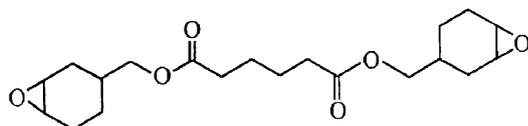
(I-5)



(I-6)



(I-7)



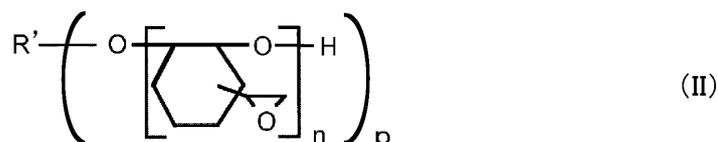
(I-8)

【0023】

(ii) 脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば下記式(II)で表される化合物が挙げられる。

【0024】

【化4】



式(II)中、R'はp個のアルコールからp個の-OHを除いた基；p、nは自然数を表す。p個のアルコール[R'-(OH)_p]としては、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノール等の多価アルコールなど(炭素数1~15のアルコール等)が挙げられる。pは1~6が好ましく、nは1~30が好ましい。pが2以上の場合、それぞれの()内の基におけるnは同一でもよく異なっていてもよい。上記化合物としては、具体的には、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(

10

20

30

40

50

2 - オキシラニル)シクロヘキサン付加物、EHP E 3150 (ダイセル化学工業製)などが挙げられる。

【0025】

脂環式エポキシ化合物(A)としては、上記例示の化合物を、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができ、例えば、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、EHP E 3150 (ダイセル化学工業製)等の市販品を好ましく使用できる。

【0026】

脂環式エポキシ化合物(A)の含有量は、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化性成分全量に対して60重量%以上(例えば60~100重量%)である。硬化性成分とは、熱または放射線により硬化する硬化性化合物である。脂環式エポキシ化合物(A)の含有量は、好ましくは、硬化性成分の全量に対して70重量%(70~100重量%)、さらに好ましくは80重量%以上(80~100重量%)とすることができる。なお、上記含有量は、脂環式エポキシ化合物(A)を2種以上使用する場合には、その合計の含有量である。脂環式エポキシ化合物(A)の含有量を上記範囲とすることにより、硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化した場合に、光線透過率及び光度保持率に優れた硬化物が得られる。

【0027】

本発明の硬化物の製造方法で用いる硬化性エポキシ樹脂組成物中の硬化性成分の合計含有量は、例えば30~90重量%、好ましくは40~80重量%、さらに好ましくは40~70重量%である。硬化性エポキシ樹脂組成物中の硬化性成分の含有量を上記範囲とすることにより、硬化性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

【0028】

<脂環式エポキシ化合物(A)以外の硬化性成分>

本発明で用いられる硬化性エポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物(A)以外のエポキシ化合物を含んでも良い。脂環式エポキシ化合物(A)以外のエポキシ化合物としては、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ビス(2-エチルヘキシル)、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、またこれらにアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルフェニルエーテル、エチレングリコールベンジルグリシジルエーテル、ジエチレングリコールグリシジルテトラヒドロピラニルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアセテート等、または、これらのエポキシ化合物の水素原子の一部又は全てがフッ素で置換されたものも使用できる。

【0029】

また、上記に加えて、内部にエポキシ基を持つオリゴマータイプの放射線硬化性樹脂を使用することもできる。例えば、エポキシ化ポリブタジエン(製品名:エポリードPB3600、PB4700、ダイセル化学工業株式会社)、エポキシ化スチレンブタジエンテレブロック共重合体(製品名 エポフレンドAT501、ダイセル化学工業株式会社)等が挙げられる。また、ノボラック型エポキシ樹脂、例えば、フェノール、クレゾール、ハ

10

20

30

40

50

ロゲン化フェノールおよびアルキルフェノール等のフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応して得られるノボラック類とエピクロルヒドリンおよびノまたはメチルエピクロルヒドリンとを反応して得られるもの（製品名：EOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S、日本化薬株式会社、製品名：DEN-431、DEN-439、ダウ・ケミカル社、および製品名：N-73、VH-4150、大日本インキ化学工業株式会社）等がある。また、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS及びテトラブロムビスフェノールA等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるビスフェノール型エポキシ樹脂、或いは、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物とエピクロルヒドリンとを反応させ得られるビスフェノール型エポキシ樹脂（製品名：エピコート1004、エピコート1002、油化シェル株式会社、製品名：DER-330、DER-337、ダウ・ケミカル社）等がある。

10

【0030】

脂環式エポキシ化合物（A）以外のエポキシ化合物としては、上記例示の化合物を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。脂環式エポキシ化合物（A）以外のエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などの芳香族環を有するエポキシ化合物が好ましく使用できる。脂環式エポキシ化合物（A）以外のエポキシ化合物は使用しなくても良い。

【0031】

<硬化剤（B）>

20

本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化剤（B）を含有する。硬化剤（B）は、エポキシ基を有する化合物を硬化させる働きを有する。本発明における硬化剤（B）としては、エポキシ樹脂用硬化剤として周知慣用の硬化剤を使用することができる。本発明における硬化剤（B）としては、なかでも、25℃で液状の酸無水物であることが好ましく、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸などを挙げることができる。また、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などの常温（25℃）で固体状の酸無水物は、常温（25℃）で液状の酸無水物に溶解させて液状の混合物とすることで、本発明における硬化剤（B）として使用することができる。また、本発明においては、硬化剤（B）として、リカシッド MH-700（新日本理化製）、HN-5500（日立化成製）等の市販品を使用することもできる。

30

【0032】

硬化剤（B）は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量としては、例えば、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有するエポキシ基を有する化合物の総量100重量部に対して、50～150重量部、好ましくは100～145重量部、より具体的には、上記硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有する全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5当量となる割合で使用することが好ましい。硬化剤（B）の使用量が50重量部を下回ると、効果が不十分となり、硬化物の強靱性が低下する傾向があり、一方、硬化剤（B）の使用量が150重量部を上回ると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。なお、上記使用量は、硬化剤（B）を2種以上使用する場合には、その合計の使用量である。

40

【0033】

本発明においては、硬化剤（B）を、好ましくは硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有する全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5当量となる割合で使用するため、硬化の際の反応点が多く、また、硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95℃以上135℃以下という低温で硬化するため、穏やかに且つ均一に硬化が進行し、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物が製造されることが考えられる。

【0034】

50

< 硬化促進剤 (C) >

本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化促進剤 (C) を含有する。硬化促進剤 (C) は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤により硬化する際に、硬化速度を促進する機能を有する化合物である。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれていてもよい硬化促進剤 (C) としては、周知慣用の硬化促進剤を使用することができ、例えば、1, 8 - ジアザビシクロ [5 . 4 . 0] ウンデセン - 7 (DBU)、及びその塩 (例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p - トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩) ; 1, 5 - ジアザビシクロ [4 . 3 . 0] ノネン - 5 (DBN)、及びその塩 (例えば、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、4 級アンモニウム塩、ヨードニウム塩) ; ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミンなどの3級アミン; 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールなどのイミダゾール; リン酸エステル、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類; テトラフェニルホスホニウムテトラ (p - トリル) ボレートなどのホスホニウム化合物; オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛などの有機金属塩; 金属キレートなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 3 5 】

また、本発明においては、硬化促進剤 (C) として、U - CAT SA 506、U - CAT SA 102、U - CAT 5003、U - CAT 18X、12XD (開発品) (いずれもサンアプロ製)、TPP - K、TPP - MK (いずれも北興化学工業製)、PX - 4ET (日本化学工業製) 等の市販品を使用することもできる。

【 0 0 3 6 】

硬化促進剤 (C) は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量としては、例えば、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有するエポキシ基を有する化合物の総量 100 重量部に対して、0.05 ~ 5 重量部、好ましくは 0.1 ~ 3 重量部、特に好ましくは 0.2 ~ 3 重量部、最も好ましくは 0.25 ~ 2.5 重量部程度である。硬化促進剤 (C) の使用量が 0.05 重量部を下回ると、硬化促進効果が不十分となる場合があり、一方、硬化促進剤 (C) の使用量が 5 重量部を上回ると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。なお、上記使用量は、硬化促進剤 (C) を 2 種以上使用する場合には、その合計の使用量である。

【 0 0 3 7 】

< 無機フィラー >

本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに、無機フィラーを含んでもよい。無機フィラーとしては、特に限定するものではないが、シリカ、アルミナ、マイカ、合成マイカ、タルク、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、カオリン、ベントナイト、珪藻土、窒化ホウ素、窒化アルミ、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、ガラスビーズ、ガラス繊維、グラファイト、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、セルロースなどを1種類以上使用することができる。また、無機フィラーとしては、ナノシリカ、ナノチタニア、ナノジルコニア、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。

【 0 0 3 8 】

これらの無機フィラーは、例えば国際公開第 96 / 31572 号に記載されている火炎加水分解法や、火炎熱分解法、プラズマ法等の公知の方法で製造することができる。好ましい無機フィラーとしては、安定化されたコロイド状無機粒子のナノ分散ゾル類等を用いることができ、市販品としては、BAYER社製のシリカゾル、Goldschmidt社製の SnO_2 ゾル類、MERCK社製の TiO_2 ゾル類、Nissan Chemicals社製の SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 および Sb_2O_3 ゾルまたはDEGUSSA社製のAerosil分散物類などの市販品が入手可能である。

【 0 0 3 9 】

無機フィラーは、表面の改質によりこれらの粘度挙動を変化させることができる。粒子の表面改質は、公知の表面改質剤を用いて行うことができる。このような表面改質剤としては、例えば、無機フィラーの表面に存在する官能基と共有結合や錯形成等の相互作用が可能な化合物や、重合体マトリックスと相互作用可能な化合物を用いることができる。このような表面改質剤としては、例えば、分子内にカルボキシル基、(第1級、第2級、第3級)アミノ基、4級アンモニウム基、カルボニル基、グリシジル基、ビニル基、(メタ)アクリロキシ基、メルカプト基等の官能基を有する化合物等を用いることができる。このような表面改質剤としては、通常、標準温度および圧力条件下で液体であり、分子内の炭素数が例えば15以下、好ましくは10以下、特に好ましくは8以下の低分子有機化合物で構成される。前記低分子有機化合物の分子量は、例えば500以下、好ましくは350以下、特に200以下である。

10

【0040】

好ましい表面改質剤としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、シュウ酸、マレイン酸およびフマル酸などの炭素数1~12の飽和または不飽和モノおよびポリカルボン酸類(好ましくは、モノカルボン酸類);及びこれらのエステル類(好ましくはメタクリル酸メチル等の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステル類);アミド類;アセチルアセトン、2,4-ヘキサジオン、3,5-ヘプタンジオン、アセト酢酸および $C_1 \sim C_4$ アルキルアセト酢酸類などの-ジカルボニル化合物等が挙げられる。また、特に限定されないが、公知慣用のシランカップリング剤を表面改質剤として使用することもできる。

20

【0041】

無機フィラーの粒径は、通常0.01nm~200 μ m程度、好ましくは0.1nm~100 μ m、特に0.1nm~50 μ m程度である。

【0042】

無機フィラーの含有量は、硬化性成分の合計含有量を100重量部とすると、1~2000重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10~1000重量部である。また、硬化性エポキシ樹脂組成物の全量に対する、無機フィラーの含有量は、例えば、5~95wt%、好ましくは10~90wt%である。なお、上記含有量は、無機フィラーを2種以上使用する場合には、その合計の含有量である。

30

【0043】

<ゴム粒子>

本発明で使用する硬化性エポキシ樹脂組成物にはゴム粒子が含まれていても良い。ゴム粒子としては、例えば、粒子状NBR(アクリロニトリル-ブタジエンゴム)、反応性末端カルボキシル基NBR(CTBN)、メタルフリーNBR、粒子状SBR(スチレン-ブタジエンゴム)等が挙げられる。ゴム粒子は、ゴム弾性を有するコア部分と、該コア部分を被覆する少なくとも1層のシェル層とから成る多層構造(コアシェル構造)を有し、表面に脂環式エポキシ樹脂と反応し得る官能基としてヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基を有し、平均粒子径が10nm~500nm、最大粒子径が50nm~1000nmであるゴム粒子であって、該ゴム粒子の屈折率と当該硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が ± 0.02 以内であるゴム粒子で有っても良い。ゴム粒子は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。ゴム粒子の含有量は、硬化性成分の合計100重量部に対して、例えば、0.5~30重量部であり、好ましくは1~20重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。配合量が0.5重量部を下回ると、耐クラック性が低下する傾向があり、30重量部を上回ると、耐熱性及び透明性が低下する傾向がある。なお、上記含有量は、ゴム粒子を2種以上使用する場合には、その合計の含有量である。

40

【0044】

<添加剤>

本発明にかかる硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記以外にも、本発明の効果を損なわな

50

い範囲内で各種添加剤を使用することができる。添加剤として、例えば、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、グリセリンなどの水酸基を有する化合物を使用すると、反応を緩やかに進行させることができる。その他にも、粘度や透明性を損なわない範囲内で、シリコン系やフッ素系消泡剤、レベリング剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、界面活性剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体、離型剤などの慣用の添加剤を使用することができる。

【0045】

本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は上記各成分を均一に混合することにより得られる。上記硬化性エポキシ樹脂組成物を得るには、各成分を自公転式攪拌脱泡装置、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、3本ロールミル、ビーズミル等の一般的に知られる混合用機器を使用してなるべく均一になるように、攪拌、溶解、混合、分散等を行うことが望ましい。

10

【0046】

<硬化物>

本発明では、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の硬化条件で硬化させることにより、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れた硬化物が得られる。

【0047】

<封止材>

本発明の封止材は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を封止剤として使用し、上記の硬化条件で硬化させることにより、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れる。

20

【0048】

<光半導体装置>

本発明の光半導体装置は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物で光半導体素子を封止し、上記の硬化条件で硬化させることにより得られる。光半導体素子の封止は、前述の方法で調製された硬化性エポキシ樹脂組成物を所定の成形型内に注入し、上記の硬化条件で加熱硬化して行う。本発明の光半導体装置は、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れている。

30

【0049】

本発明の硬化物の製造方法によれば、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れた光半導体封止材、接着材、電気絶縁材、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基盤、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリなどが得られる。

【実施例】

【0050】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、実施例6及び7は、参考例として記載するものである。

40

【0051】

製造例1

(エポキシ樹脂A剤)

2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノールの1, 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラル)シクロヘキサン付加物(ダイセル化学工業製 EHP E 3 1 5 0)と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ンカルボキシレート(ダイセル化学工業製 セロキサイド2021P)もしくはビスフェノールA型エポキシ樹脂(新日鐵化学製 YD - 1 2 8)を表1に示す配合処方(単位:重量部)に従って

50

混合し、80、1時間攪拌することで2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物を溶解させ、エポキシ樹脂(混合物)を得た。

【0052】

製造例2

(硬化剤と硬化促進剤と添加剤、可とう性付与剤の混合物、以下B剤と記載する)

B剤として、硬化剤(新日本理化製 リカシッド MH-700; 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸/ヘキサヒドロ無水フタル酸=70/30):100重量部、硬化促進剤(サンアプロ製 18X):0.5重量部、添加剤(和光純薬工業製 エチレングリコール):1重量部、可とう性付与剤(新日本理化製 リカシッド HF-08):3重量部を、自公転式攪拌装置(あわとり練太郎AR-250 シンキー製)を使用して均一に混合し、脱泡してB剤を得た。

10

【0053】

実施例1~7、比較例1~7

製造例1にて得たエポキシ樹脂A剤と製造例2にて得たB剤を表1に示す配合処方(単位:重量部)に従って、各成分を自公転式攪拌装置(あわとり練太郎AR-250 シンキー製)を使用して均一に混合し、脱泡して硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

【0054】

硬化条件(1)

実施例1、3で得た樹脂組成物を型(形状:ランプ形状、大きさ:3)に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オープン(エスベック社製 GPHH-201)で100で15時間加熱硬化させ、樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

20

【0055】

硬化条件(2)

実施例2、4~7で得た樹脂組成物を型(形状:ランプ形状、大きさ:3)に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オープン(エスベック社製 GPHH-201)で120で7時間加熱硬化させ、樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

【0056】

硬化条件(3)

比較例1、4で得た樹脂組成物を型(形状:ランプ形状、大きさ:3)に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オープン(エスベック社製 GPHH-201)で120で4時間加熱硬化させ、樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

30

【0057】

硬化条件(4)

比較例2、5~7で得た樹脂組成物を型(形状:ランプ形状、大きさ:3)に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オープン(エスベック社製 GPHH-201)で100で2時間加熱硬化した後、140で3時間加熱硬化することで、硬化した樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

40

【0058】

硬化条件(5)

比較例3で得た樹脂組成物を型(形状:ランプ形状、大きさ:3)に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オープン(エスベック社製 GPHH-201)で150で7時間加熱硬化することで、硬化した樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

【0059】

光線透過率

実施例及び比較例の配合処方による硬化前の硬化性エポキシ樹脂組成物を所定の型に注

50

型し、上記硬化条件にて熱硬化して、厚さ 3 mm のプレートを作製した。分光光度計（島津製作所製 分光光度計 UV - 2450）を用いて 450 nm の光線透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 0 】

光度保持率

実施例及び比較例から得られた光半導体装置の全光束を全光束測定機（米国オプトロニクスラボラトリーズ社製 マルチ分光放射測定システム OL771）を用いて測定した。さらに、23%、60% RH の恒温恒湿槽内で 300 時間、光半導体装置に 100 mA の電流を流した後の全光束を測定した。次式から、光度保持率を算出した。結果を表 1 に示す。

$$\{ \text{光度保持率} (\%) \} = \{ 300 \text{ 時間後の全光束} (lm) \} / \{ 0 \text{ 時間の全光束} (lm) \} \times 100$$

【 0 0 6 1 】

耐クラック性試験

実施例及び比較例から得た光半導体装置に、-40℃・15分及び120℃・15分を1サイクルとした熱衝撃を、熱衝撃試験機（小型冷熱衝撃装置 TSE-11-A エスベック社製）を用いて400サイクルの試験を行った。その後、クラックの長さをデジタルマイクロスコープ（VHX-900 キーエンス製）を使用して観察し、光半導体装置5個のうち、発生したクラックの長さが90 μm以上のものを有する光半導体装置の個数を計測した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

10

20

【表 1】

	実施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
A 剤	100	100	-	-	50	70	60	100	100	100	-	-	50	40
剤	-	-	100	100	50	-	-	-	-	-	100	100	50	-
配合	-	-	-	-	-	30	40	-	-	-	-	-	-	60
A 剤	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
B 剤	110	110	110	100	100	100	100	110	110	110	110	100	100	100
硬化条件	①100°C × 5h	○	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	②120 × 7h	-	○	-	○	○	○	-	-	-	-	-	-	-
	③120°C × 4h	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	-	-	-
	④100°C × 2h、140°C × 3h	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	○	○	○
	⑤150°C × 7h	-	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-
光線透過率 (%)	91	91	90	89	89	90	89	90	91	90	90	89	89	90
光度保持率 (%)	98	98	96	97	96	91	89	99	98	99	95	96	98	83
耐クラック性試験 (クラック個数)	0	0	0	0	0	0	0	4	5	5	5	5	4	1

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 渡辺 陽子

- (56)参考文献 特開2009-019205(JP,A)
特開2003-026763(JP,A)
特開2005-171120(JP,A)
特開平07-288330(JP,A)
特開平06-240001(JP,A)
特開2007-016063(JP,A)
国際公開第2008/142931(WO,A1)
特開2006-083278(JP,A)
特開平10-218975(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 59