

(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2009-19205

(P2009-19205A)

(43) 公開日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/72 (2006.01)	CO8G 59/72	4J036
CO8G 59/20 (2006.01)	CO8G 59/20	4J246
CO8G 77/14 (2006.01)	CO8G 77/14	4M109
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30	R
HO1L 23/31 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2008-154961 (P2008-154961)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社
(22) 出願日	平成20年6月13日 (2008. 6. 13)		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(31) 優先権主張番号	特願2007-158591 (P2007-158591)	(74) 代理人	100086586 弁理士 安富 康男
(32) 優先日	平成19年6月15日 (2007. 6. 15)	(74) 代理人	100119529 弁理士 諸田 勝保
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	谷川 満 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
		(72) 発明者	渡邊 貴志 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体用熱硬化性組成物、光半導体素子用封止剤及び光半導体素子

(57) 【要約】

【課題】硬化させた硬化物が、透明性、耐熱性及び耐光性に優れ、光半導体素子の封止剤として用いた場合に、ハウジング材への密着性に優れるとともに、長時間の使用条件下において黄変等の問題が生じることのない光半導体用熱硬化性組成物を提供する。また、該光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤、及び、光半導体素子を提供する。

【解決手段】分子内に環状エーテル含有基を有するシリコン樹脂と、前記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤と、酸化防止剤と、下記一般式(1)で表される構造を有する硬化促進剤とを含有する光半導体用熱硬化性組成物。

[化1]



一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、フルロオ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい脂環基を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、 X^+ は、N、S又はPを中心元素として有するカチオンを表す。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内に環状エーテル含有基を有するシリコン樹脂と、前記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤と、酸化防止剤と、下記一般式(1)で表される構造を有する硬化促進剤とを含有することを特徴とする光半導体用熱硬化性組成物。

【化 1】



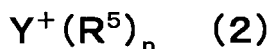
一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、フルオロ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい脂環基を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、 X^+ は、N、S又はPを中心元素として有するカチオンを表す。

10

【請求項 2】

一般式(1)で表される構造を有する硬化促進剤は、一般式(1)中の X^+ が、下記一般式(2)で表される構造を有することを特徴とする請求項1記載の光半導体用熱硬化性組成物。

【化 2】



一般式(2)中、 Y^+ は、N、S又はPを表し、 n は、3又は4であり、複数の R^5 は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい複素環基、置換されていてもよい脂環基、置換されていてもよいシリル基を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

20

【請求項 3】

一般式(1)で表される構造を有する硬化促進剤は、一般式(1)中の $R^1 \sim R^4$ のうち、3つが置換されていてもよいアリール基であり、1つが置換されていてもよいアルキル基であることを特徴とする請求項1又は2記載の光半導体用熱硬化性組成物。

【請求項 4】

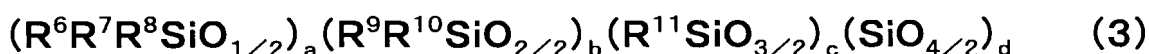
熱硬化剤は、酸無水物であることを特徴とする請求項1記載の光半導体用熱硬化性組成物。

30

【請求項 5】

分子内に環状エーテル含有基を有するシリコン樹脂は、平均組成式が下記一般式(3)で表される樹脂成分を含有し、かつ、前記環状エーテル含有基の含有量が0.1~50モル%であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の光半導体用熱硬化性組成物。

【化 3】



一般式(3)中、 a 、 b 、 c 及び d は、それぞれ $a/(a+b+c+d)=0 \sim 0.2$ 、 $b/(a+b+c+d)=0.3 \sim 1.0$ 、 $c/(a+b+c+d)=0 \sim 0.5$ 、 $d/(a+b+c+d)=0 \sim 0.3$ を満たし、 $R^6 \sim R^{11}$ は、少なくとも1個が環状エーテル含有基を表し、前記環状エーテル含有基以外の $R^6 \sim R^{11}$ は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

40

【請求項 6】

請求項1、2、3、4又は5記載の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなることを特徴とする光半導体素子用封止剤。

【請求項 7】

請求項1、2、3、4又は5記載の光半導体用熱硬化性組成物、又は、請求項6記載の光

50

半導体素子用封止剤を用いることを特徴とする光半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化させた硬化物が、透明性、耐熱性及び耐光性に優れ、光半導体素子の封止剤として用いた場合に、ハウジング材への密着性に優れるとともに、長時間の使用条件下において黄変等の問題が生じることのない光半導体用熱硬化性組成物に関するまた、該光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤、及び、光半導体素子に関する。

【背景技術】

10

【0002】

発光ダイオード(LED)等の光半導体素子の発光素子は、直接大気と触れると大気中の水分や浮遊するゴミ等により急速にその発光特性を低下させるため、通常、封止剤で封止された構造となっている。このような発光素子を封止する封止剤を構成する樹脂としては、接着力が強く力学的な耐久性に優れることから、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が用いられていた。

【0003】

ところが、近年、LEDは、自動車用ヘッドライトや照明等の高輝度が要求される用途に用いられるようになってきており、そのため、発光素子を封止する封止剤には、高輝度化に伴う光劣化を防ぐ高い耐光性ととも、点灯時の発熱量の増大に耐え得る極めて高い耐熱性が要求されるようになってきている。

20

しかしながら、エポキシ系樹脂からなる従来の封止剤は、密着性が高い、透湿性が低い等の利点を有するものの、十分な耐熱性及び耐光性を有するとは言い難く、自動車用ヘッドライトや照明等の高輝度が要求される用途では着色してしまうという問題があった。

【0004】

このような問題に対して、例えば、エポキシ樹脂の耐熱性を上げるために化合物の添加が検討されているが(例えば、特許文献1参照)、近年のLED等の光半導体素子の高輝度化に対して十分な耐熱性を満たすものではなかった。

【0005】

一方、エポキシ樹脂に代えて、シリコン樹脂をLEDの発光素子を封止する封止剤に用いる方法が知られている(例えば、特許文献2参照)。

30

しかしながら、シリコン樹脂からなる封止剤は、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く、耐熱性や耐光性に優れるものの、表面タック性を有しているため、発光素子表面に異物を付着させやすく、発光面を損傷しやすいという問題があった。また、シリコン樹脂からなる封止剤はハウジング材等との密着性が悪く、信頼性は低いという問題もあった。

これに対して、架橋密度を高めたシリコン樹脂系封止剤は、表面のタック性はなくなり、異物の付着や発光面の損傷は防げるが、発光素子を封入するハウジング材等との密着性が更に不十分となり、また、機械的強度が著しく低下するという問題があった。

【0006】

40

更に、シリコン樹脂からなる封止剤は、透湿度が高く長期間の使用により発光素子の発光特性が低下するという問題があった。

また、シリコン樹脂からなる封止剤は、屈折率が低く、光半導体の発光素子を封止した場合に光の取り出し効率が充分でないという問題があり、エポキシ樹脂と併用した場合にもこれらの問題を解決する十分な性能を達成することができなかった。

【0007】

一方、例えば、特許文献3には、 $R^4 R^1 R^1 Si O_{1/2} (R^1 R^1 Si O_{2/2})_x (R^1 R^2 Si O_{2/2})_y (R^1 R^3 Si O_{2/2})_z OSi R^1 R^1 R^4 (R^1$ は、水素基あるいは炭素数が1~6の脂肪族炭化水素であり、 R^2 は、エポキシ基含有基であり、 R^3 は、脂環式炭化水素基であり、 R^4 は、 $R^1 \sim R^3$ のいずれかの基である)で表

50

される構造を有するエポキシ変性シリコーン樹脂を含有する封止剤が提案されている。しかしながら、このような構造を有するエポキシシリコーン樹脂を含有する封止剤は、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く耐光性に優れるものの、耐熱性が充分ではなく、光学特性の要求が高い自動車用のヘッドライトや照明用途には使用が困難であった。

【特許文献 1】特開 2003 - 73452 号公報

【特許文献 2】特開 2002 - 314142 号公報

【特許文献 3】特開 2004 - 155865 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明は、上記現状に鑑み、硬化させた硬化物が、透明性、耐熱性及び耐光性に優れ、光半導体素子の封止剤として用いた場合に、ハウジング材への密着性に優れるとともに、長時間の使用条件下において黄変等の問題が生じることのない光半導体用熱硬化性組成物を提供することを目的とする。また、該光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤、及び、光半導体素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、分子内に環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂と、前記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤と、酸化防止剤と、下記一般式(1)で表される構造を有する硬化促進剤とを含有する光半導体用熱硬化性組成物である。

20

【化 1】



一般式(1)中、 $R^1 \sim R^4$ は、フルオロ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい脂環基を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、 X^+ は、N、S又はPを中心元素として有するカチオンを表す。

以下、本発明を詳述する。

30

【0010】

本発明者らは、鋭意検討の結果、分子内に環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂、環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤、酸化防止剤、及び、特定の構造を有するポレート塩系の硬化促進剤を含有する熱硬化性組成物は、硬化させた硬化物が、優れた透明性、耐光性を有することに加え、極めて耐熱性に優れたものとなり、LED等の光半導体素子の封止剤として用いた場合、使用条件下で黄変が殆ど生じることがなく、基材等への密着性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、上記一般式(1)で表される構造を有する硬化促進剤(以下、本発明に係る硬化促進剤ともいう)を含有する。

40

このような本発明に係る硬化促進剤を含有することで、本発明の光半導体用硬化性組成物は、硬化させた硬化物は、極めて優れた長期耐熱性を有するものとなり、長期間の熱環境下に置かれても着色(黄変)が非常に少ないものとなる。これは、以下に挙げる理由によると考えられる。

【0012】

すなわち、従来のエポキシ変性シリコーン樹脂を含有する封止剤に用いられるような、硬化促進剤として、 Br^- のようなハロゲンアニオンを含有すると、該アニオンが後述する環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂中の環状エーテル含有基と反応するため、対カチオンのみが残り、この対カチオンによる反応によって黄変物質が生成され、耐熱性が悪化すると考えられる。これに対し、本発明に係る硬化促進剤は、 $[BR^1$

50

$R^2 R^3 R^4$]⁻ で表される構造（以下、単にボレート塩ともいう）を有するアニオンは嵩高いため、後述する環状エーテル含有基を有するシリコン樹脂の環状エーテル含有基との反応性が比較的低いと考えられ、上記のような黄変物質の生成が非常に少なくなるからであると推定される。

【0013】

本発明に係る硬化促進剤において、一般式（1）中の $R^1 \sim R^4$ は、フルオロ基、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい脂環基を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0014】

上記置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 の置換又は無置換の直鎖或いは分岐アルキル基が好ましく、例えば、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、イソブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、3-メトキシプロピル基、4-クロロブチル基、2-ジエチルアミノエチル基等が挙げられる。

【0015】

上記置換されていてもよいアルケニル基としては、置換又は無置換の炭素数 2 ~ 12 のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ドデシニル基、プレニル基等が挙げられる。

【0016】

上記置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、4-エチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ジエチルアミノフェニル基、2-メチルフェニル基、2-メトキシフェニル基、ナフチル基、4-メチルナフチル基等が挙げられる。

【0017】

上記置換されていてもよいアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、プロピオフェニル基、*o*-ナフチルメチル基、*m*-ナフチルメチル基、*p*-メトキシベンジル基等が挙げられる。

【0018】

上記置換されていてもよい脂環基としては、例えば、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

【0019】

また、本発明に係る硬化促進剤において、上記ボレート塩としては特に限定されず、例えば、テトラフルオロボレート、テトラフェニルボレート、テトラエチルボレート、テトラブチルボレート、テトラキス（4-メチルフェニル）ボレート、テトラキス（4-*tert*-ブチルフェニル）ボレート、テトラキス（4-フルオロフェニル）ボレート、テトラキス（4-メトキシフェニル）ボレート、テトラキス（2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル）ボレート、テトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート、*n*-ブチルトリフェニルボレート、*n*-ブチルトリス-4-*tert*-ブチルフェニルボレート、*n*-ブチルトリナフチルボレート等が挙げられる。

【0020】

なかでも、上記ボレート塩は、 $R^1 \sim R^4$ のうち、3つが上述した置換されていてもよいアリール基であり、1つが上述した置換されていてもよいアルキル基である場合、アルキル基がラジカルとして脱離して、黄変物質生成の原因となるラジカル種をトラップすると考えられるため好ましい。

このようなボレート塩としては、具体的には例えば、*n*-ブチルトリフェニルボレート、*n*-ブチルトリス-4-*tert*-ブチルフェニルボレート、*n*-ブチルトリナフチルボレート等が挙げられる。

【0021】

10

20

30

40

50

上記本発明に係る硬化促進剤において、一般式(1)中の X^+ は、N、S又はPを中心元素として有するカチオンを表す。このようなカチオンとしては、例えば、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ペリリジニウムカチオン、1,5-ジアザビシクロ[4,3,0]ノネン-5の四級窒素カチオン、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7の四級窒素カチオン、6-(2-ヒドロキシプロピル)-1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7の四級窒素カチオン等が挙げられる。

【0022】

上記アンモニウムカチオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-プロピルアンモニウムカチオン、テトラ-n-ブチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-ペンチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-オクチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-ドデシルアンモニウムカチオン、テトラ-n-テトラデシルアンモニウムカチオン、テトラ-n-オクタデシルアンモニウムカチオン、テトラキス-2-ヒドロキシエチルアンモニウムカチオン、テトラキス-3-ヒドロキシプロピルアンモニウムカチオン、テトラキス-2-シアノエチルアンモニウムカチオン、トリエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-n-ブチルメチルアンモニウムカチオン、トリ-n-ブチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-n-ブチルドデシルアンモニウムカチオン、トリ-n-ヘキサデシルアンモニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルドデシルアンモニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルヘキサデシルデシルアンモニウムカチオン、トリ-3-ヒドロキシエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-3-ヒドロキシエチルドデシルアンモニウムカチオン、トリ-3-ヒドロキシエチルヘキサデシルデシルアンモニウムカチオン、トリ-2-シアノエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-2-シアノエチルドデシルアンモニウムカチオン、トリ-2-シアノエチルヘキサデシルデシルアンモニウムカチオン、アリルトリエチルアンモニウムカチオン、アリルトリ-n-プロピルアンモニウムカチオン、アリルトリ-n-ブチルアンモニウムカチオン、アリルトリ-n-オクチルアンモニウムカチオン、トリメチル[3-(トリエトキシシリル)プロピル]アンモニウムカチオン、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、テトラフェニルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリエチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリ-n-ブチルアンモニウムカチオン、3-(トリフルオロメチル)フェニルトリメチルアンモニウムカチオン、フェニルトリメチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリフェニルアンモニウムカチオン等が挙げられる。

【0023】

上記ホスホニウムカチオンとしては、例えば、テトラメチルホスホニウムカチオン、テトラエチルホスホニウムカチオン、テトラ-n-プロピルホスホニウムカチオン、テトラ-n-ブチルホスホニウムカチオン、テトラ-n-ペンチルホスホニウムカチオン、テトラ-n-オクチルホスホニウムカチオン、テトラ-n-ドデシルホスホニウムカチオン、テトラ-n-テトラデシルホスホニウムカチオン、テトラ-n-オクタデシルホスホニウムカチオン、テトラキス-2-ヒドロキシエチルホスホニウムカチオン、テトラキス-3-ヒドロキシプロピルホスホニウムカチオン、テトラキス-2-シアノエチルホスホニウムカチオン、トリエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ-n-ブチルメチルホスホニウムカチオン、トリ-n-ブチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ-n-ブチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ-n-ヘキサデシルホスホニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルヘキサデシルホスホニウムカチオン、トリ-3-ヒドロキシエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ-3-ヒドロキシエチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ-3-ヒドロキシエチルヘキサデシルホスホニウムカチオン、トリ-2-シアノエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ-2-シア

10

20

30

40

50

ノエチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ - 2 - シアノエチルヘキサデシルホスホニウムカチオン、アリルトリエチルホスホニウムカチオン、アリルトリ - n - プロピルホスホニウムカチオン、アリルトリ - n - ブチルホスホニウムカチオン、アリルトリ - n - オクチルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、ベンジルトリメチルホスホニウムカチオン、ベンジルトリエチルホスホニウムカチオン、ベンジルトリ - n - ブチルホスホニウムカチオン、3 - (トリフルオロメチル)フェニルトリメチルホスホニウムカチオン、フェニルトリメチルホスホニウムカチオン、ベンジルトリフェニルホスホニウムカチオン等が挙げられる。

【0024】

上記スルホニウムカチオンとしては、例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン、トリメチルスルホニウムカチオン、ジメチルフェニルスルホニウムカチオン等が挙げられる。

上記イミダゾリウムカチオンとしては、例えば、1, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - プロピル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - エチル - 3 - ヘキシルイミダゾリウムカチオン、1 - オクチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - デシル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - ヘキサデシル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - ドデシル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - ビニル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオン、1 - エチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - プロピル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - ブチル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - ヘキシル - 2, 3 - ジメチルイミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウムカチオン、1 - ブチル - 3 - (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8 - トリデカフルオロオクチル)イミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - エチル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - プロピル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - ブチル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - ペンチル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - メチル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - ヘキシルピリジニウムカチオン、1 - ヘプチル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - オクチル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン、1 - アリル - 3 - アリルイミダゾリウムカチオン等が挙げられる。

【0025】

上記ピリジニウムカチオンとしては、例えば、1 - ブチルピリジニウムカチオン、1 - ヘキシルピリジニウムカチオン、1 - ブチル - 4 - メチルピリジニウムカチオン、1 - エチル - 3 - メチルピリジニウムカチオン、1 - エチル - 3 - (ヒドロキシメチル)ピリジニウムカチオン、1 - プロピル - 3 - メチルピリジニウムカチオン、1 - ブチル - 3 - メチルピリジニウムカチオン等が挙げられる。

上記ピロリジニウムカチオンとしては、例えば、1 - ブチル - 1 - メチルピロリジニウムカチオン等が挙げられる。

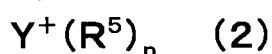
上記ペリジニウムカチオンとしては、例えば、1 - メチル - 1 - プロピルペリジニウムカチオン等が挙げられる。

【0026】

上記一般式(1)中の X^+ は、なかでも、下記一般式(2)で表されるカチオン構造を有することが好ましい。このようなカチオン構造を有する硬化促進剤を用いることにより、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐熱性がより優れたものになる。これは、カチオンが硬化中に熱分解したとしても、発生するアミンやホスフィン等の塩基性が比較的低いために、硬化反応中に着色原因となる物質の生成が抑えられるためと考えられる。

【0027】

【化2】



10

20

30

40

50

【0028】

一般式(2)中、Y⁺は、N、S又はPを表し、nは、3又は4であり、複数のR⁵は、置換されていてもよいアルキル基、置換されていてもよいアルケニル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換されていてもよいアリール基、置換されていてもよい複素環基、置換されていてもよい脂環基、置換されていてもよいシリル基を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0029】

上記置換されていてもよいアルキル基としては、炭素数1~20の置換又は無置換の直鎖或いは分岐アルキル基が好ましく、例えば、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、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、3-メトキシプロピル基、4-クロロブチル基、2-ジエチルアミノエチル基等が挙げられる。

10

【0030】

上記置換されていてもよいアルケニル基としては、置換又は無置換の炭素数2~12のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ドデシニル基、プレニル基等が挙げられる。

【0031】

上記置換されていてもよいアリール基としては、例えば、フェニル、トリル、キシリル、4-エチルフェニル、4-ブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-メトキシフェニル、4-ジエチルアミノフェニル、2-メチルフェニル、2-メトキシフェニル、ナフチル、4-メチルナフチル基などが挙げられる。

20

【0032】

上記置換されていてもよいアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、プロピオフェニル基、-ナフチルメチル基、-ナフチルメチル基、p-メトキシベンジル基等が挙げられる。

【0033】

上記置換されていてもよい複素環基としては、例えば、ピリジル基、キノリル基、メチルピリジル基、インドリル基等が挙げられる。

【0034】

上記置換されていてもよい脂環基としては、例えば、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基等が挙げられる。

30

【0035】

上記置換されていてもよい複素環基としては、例えば、3-(トリエトキシシリル)プロピル基等が挙げられる。

【0036】

上記一般式(2)で表されるカチオン構造の具体例としては特に限定されず、例えば、アンモニウムカチオン、ホスホニウムカチオン、スルホニウムカチオン等が挙げられる。

【0037】

上記アンモニウムカチオンとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムカチオン、テトラエチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-プロピルアンモニウムカチオン、テトラ-n-ブチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-ペンチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-オクチルアンモニウムカチオン、テトラ-n-ドデシルアンモニウムカチオン、テトラ-n-テトラデシルアンモニウムカチオン、テトラ-n-オクタデシルアンモニウムカチオン、テトラキス-2-ヒドロキシエチルアンモニウムカチオン、テトラキス-3-ヒドロキシプロピルアンモニウムカチオン、テトラキス-2-シアノエチルアンモニウムカチオン、トリエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-n-ブチルメチルアンモニウムカチオン、トリ-n-ブチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-n-ブチルドデシルアンモニウムカチオン、トリ-n-ヘキサデシルアンモニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ-2-ヒドロキシエチルドデシル

40

50

アンモニウムカチオン、トリ - 2 - ヒドロキシエチルヘキサデシルデシルアンモニウムカチオン、トリ - 3 - ヒドロキシエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ - 3 - ヒドロキシエチルドデシルアンモニウムカチオン、トリ - 3 - ヒドロキシエチルヘキサデシルデシルアンモニウムカチオン、トリ - 2 - シアノエチルオクチルアンモニウムカチオン、トリ - 2 - シアノエチルドデシルアンモニウムカチオン、トリ - 2 - シアノエチルヘキサデシルデシルアンモニウムカチオン、アリルトリエチルアンモニウムカチオン、アリルトリ - n - プロピルアンモニウムカチオン、アリルトリ - n - ブチルアンモニウムカチオン、アリルトリ - n - オクチルアンモニウムカチオン、トリメチル [3 - (トリエトキシシリル) プロピル] アンモニウムカチオン、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムカチオン、テトラフェニルアンモニウムカチオン、ベンジルトリメチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリエチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリ - n - ブチルアンモニウムカチオン、3 - (トリフルオロメチル) フェニルトリメチルアンモニウムカチオン、フェニルトリメチルアンモニウムカチオン、ベンジルトリフェニルアンモニウムカチオン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 8 】

上記ホスホニウムカチオンとしては、例えば、テトラメチルホスホニウムカチオン、テトラエチルホスホニウムカチオン、テトラ - n - プロピルホスホニウムカチオン、テトラ - n - ブチルホスホニウムカチオン、テトラ - n - ペンチルホスホニウムカチオン、テトラ - n - オクチルホスホニウムカチオン、テトラ - n - ドデシルホスホニウムカチオン、テトラ - n - テトラデシルホスホニウムカチオン、テトラ - n - オクタデシルホスホニウムカチオン、テトラキス - 2 - ヒドロキシエチルホスホニウムカチオン、テトラキス - 3 - ヒドロキシプロピルホスホニウムカチオン、テトラキス - 2 - シアノエチルホスホニウムカチオン、トリエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ - n - ブチルメチルホスホニウムカチオン、トリ - n - ブチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ - n - ブチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ - n - ヘキサデシルホスホニウムカチオン、トリ - 2 - ヒドロキシエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ - 2 - ヒドロキシエチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ - 2 - ヒドロキシエチルヘキサデシルホスホニウムカチオン、トリ - 3 - ヒドロキシエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ - 3 - ヒドロキシエチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ - 3 - ヒドロキシエチルヘキサデシルホスホニウムカチオン、トリ - 2 - シアノエチルオクチルホスホニウムカチオン、トリ - 2 - シアノエチルドデシルホスホニウムカチオン、トリ - 2 - シアノエチルヘキサデシルホスホニウムカチオン、アリルトリエチルホスホニウムカチオン、アリルトリ - n - プロピルホスホニウムカチオン、アリルトリ - n - ブチルホスホニウムカチオン、アリルトリ - n - オクチルホスホニウムカチオン、テトラフェニルホスホニウムカチオン、ベンジルトリメチルホスホニウムカチオン、ベンジルトリエチルホスホニウムカチオン、ベンジルトリ - n - ブチルホスホニウムカチオン、3 - (トリフルオロメチル) フェニルトリメチルホスホニウムカチオン、フェニルトリメチルホスホニウムカチオン、ベンジルトリフェニルホスホニウムカチオン等が挙げられる。

上記スルホニウムカチオンとしては、例えば、トリフェニルスルホニウムカチオン、トリメチルスルホニウムカチオン、ジメチルフェニルスルホニウムカチオン等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

本発明に係る硬化促進剤において、上述したボレート塩と、カチオンとの特に好ましい組み合わせとしては、例えば、テトラエチルアンモニウム - n - ブチルトリフェニルボレート、テトラエチルアンモニウム - n - ブチルトリス - 4 - tert - ブチルフェニルボレート、テトラエチルアンモニウム - n - ブチルトリスナフチルボレート、テトラ - n - ブチルアンモニウム - n - ブチルトリフェニルボレート、テトラ - n - ブチルアンモニウム - n - ブチルトリス - 4 - tert - ブチルフェニルボレート、テトラ - n - ブチルアンモニウム - n - ブチルトリスナフチルボレート、テトラエチルホスホニウム - n - ブチルトリフェニルボレート、テトラエチルホスホニウム - n - ブチルトリス - 4 - tert - ブチルフェニルボレート、テトラエチルホスホニウム - n - ブチルトリスナフチルボレート、テトラ - n - ブチルホス

ホニウム n - ブチルトリフェニルボレート、テトラ - n - ブチルホスホニウム n - ブチルトリス - 4 - tert - ブチルフェニルボレート、テトラ - n - ブチルホスホニウム n - ブチルトリスナフチルボレート等が挙げられる。

【0040】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記本発明に係る硬化促進剤の含有量としては、後述する分子内に環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂（後述する2官能シリコーン樹脂を含有する場合、後述シリコーン樹脂と後述2官能シリコーン樹脂との合計）100重量部に対して、好ましい下限が0.01重量部、好ましい上限が5重量部である。上記硬化促進剤の含有量が0.01重量部未満であると、本発明の光半導体用硬化性組成物の硬化物の耐熱性が不十分となることがあり、5重量部を超えると、本発明の光半導体用硬化性組成物の硬化物から発生する本発明に係る硬化促進剤に起因したアウトガス量が多くなり、LED等の光半導体素子の封止剤として用いた場合に、該アウトガスにより光半導体素子の発光性能が低下したり、劣化したりすることがある。上記硬化促進剤の含有量のより好ましい下限は0.05重量部、より好ましい上限は2重量部である。

10

【0041】

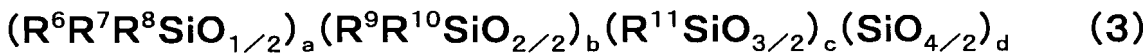
本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、分子内に環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂を含有する。

本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記シリコーン樹脂としては、分子内に1個以上の環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂であれば特に限定されないが、例えば、平均組成式が下記一般式(3)で表される樹脂成分を含有するものが好ましい。

20

【0042】

【化3】



【0043】

上記一般式(3)中、a、b、c及びdは、それぞれ $a / (a + b + c + d) = 0 \sim 0.2$ 、 $b / (a + b + c + d) = 0.3 \sim 1.0$ 、 $c / (a + b + c + d) = 0 \sim 0.5$ 、 $d / (a + b + c + d) = 0 \sim 0.3$ を満たし、 $R^6 \sim R^{11}$ は、少なくとも1個が環状エーテル含有基を表し、前記環状エーテル含有基以外の $R^6 \sim R^{11}$ は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

30

【0044】

上記シリコーン樹脂が、平均組成式が上記一般式(3)で表される樹脂成分を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く、光半導体素子の封止剤として用いた場合に、封止する発光素子の発熱や発光による変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、発光ダイオード等の光半導体素子の発光素子を封止した際に、該光半導体素子のハウジング材等への密着性に優れたものとなる。

なお、上記平均組成式が上記式(3)で表されるとは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物が上記式(3)で表される樹脂成分のみを含有する場合だけでなく、種々の構造の樹脂成分を含有する混合物である場合に、含有する樹脂成分の組成の平均をとると上記式(3)で表される場合も意味する。

40

【0045】

上記一般式(3)中、 $R^6 \sim R^{11}$ の少なくとも1個は、環状エーテル含有基を表す。上記環状エーテル含有基としては特に限定されず、例えば、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタン基等が挙げられる。なかでも、グリシジル基及び/又はエポキシシクロヘキシル基が好適である。

なお、本明細書において環状エーテル含有基とは、環状エーテル基を少なくとも基の一部に含んでいればよく、例えば、アルキル基、アルキルエーテル基等の他の骨格と環状エーテル基を含有していてもよい基を意味する。

50

【0046】

上記グリシジル基としては特に限定されず、例えば、2, 3 - エポキシプロピル基、3, 4 - エポキシブチル基、4, 5 - エポキシペンチル基、2 - グリシドキシエチル基、3 - グリシドキシプロピル基、4 - グリシドキシブチル基等が挙げられる。

【0047】

上記エポキシシクロヘキシル基としては特に限定されず、例えば、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基、3 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピル基等が挙げられる。

【0048】

上記シリコーン樹脂は、上記環状エーテル含有基の含有量の好ましい下限が0.1モル%、好ましい上限が50モル%である。上記環状エーテル含有基の含有量が0.1モル%未満であると、上記シリコーン樹脂と後述する熱硬化剤との反応性が著しく低下し、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化性が不十分となることがある。上記環状エーテル含有基の含有量が50モル%を超えると、上記シリコーン樹脂と熱硬化剤との反応に関与しない環状エーテル含有基が増え、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性が低下することがある。上記環状エーテル含有基の含有量のより好ましい下限は1モル%、より好ましい上限は40モル%であり、更に好ましい下限は5モル%、更に好ましい上限は30モル%である。

10

なお、本明細書において、上記環状エーテル含有基の含有量とは、上記シリコーン樹脂成分の平均組成物中に含まれる上記環状エーテル含有基の量を意味する。

20

【0049】

上記一般式(3)で表されるシリコーン樹脂において、上記環状エーテル含有基以外の $R^6 \sim R^{11}$ は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化合物を表す。

【0050】

上記直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~8の炭化水素としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、n - ブチル基、n - ペンチル基、n - ヘキシル基、n - ヘプチル基、n - オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t - ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

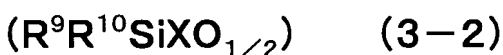
30

【0051】

上記一般式(3)で表されるシリコーン樹脂において、 $(R^9 R^{10} SiO_{2/2})$ で表される構造単位(以下、二官能構造単位ともいう)は、下記一般式(3-2)で表される構造、すなわち、二官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシル基又はアルコキシ基を構成する構造を含む。

【0052】

【化4】



【0053】

上記一般式(3-2)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。

40

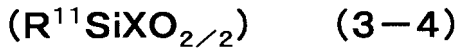
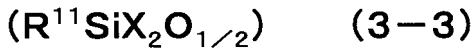
【0054】

また、上記一般式(3)で表されるシリコーン樹脂において、 $(R^{11} SiO_{3/2})$ で表される構造単位(以下、三官能構造単位ともいう)は、下記一般式(3-3)又は(3-4)で表される構造、すなわち、三官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、三官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含む。

【0055】

50

【化5】



【0056】

上記一般式(3-3)及び(3-4)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。

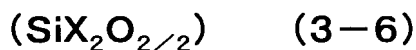
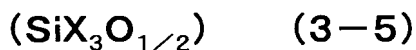
【0057】

また、上記一般式(3)で表されるシリコン樹脂において、 $(SiO_{4/2})$ で表される構造単位(以下、四官能構造単位ともいう)は、下記一般式(3-5)、(3-6)又は(3-7)で表される構造、すなわち、四官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の3つ若しくは2つがヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、四官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含む。

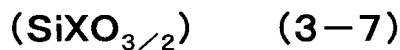
10

【0058】

【化6】



20



【0059】

上記一般式(3-5)、(3-6)及び(3-7)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。

【0060】

上記一般式(3-2)~(3-7)において、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。

30

【0061】

また、上記一般式(3)中、aは、 $a/(a+b+c+d)$ の下限が0、上限が0.2の関係を満たす数値である。0.2を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性が悪くなることがある。より好ましい上限は0.15であり、さらに好ましい上限は0.1である。

【0062】

また、上記一般式(3)中、bは、 $b/(a+b+c+d)$ の下限が0.3、上限が1.0の関係を満たす数値である。0.3未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物が硬くなりすぎ、封止剤やダイボンディング材、アンダーフィル等半導体周辺部材として用いた場合に、部材と被着体の間でクラック等が発生することがある。より好ましい下限は0.4であり、さらに好ましくは0.5である。

40

【0063】

また、上記一般式(3)中、cは、 $c/(a+b+c+d)$ の下限が0、上限が0.5の関係を満たす数値である。0.5を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物としての適正な粘度を維持するのが困難になったり、密着性が悪くなったりすることがある。より好ましい上限は0.4であり、さらに好ましくは0.3である。

【0064】

更に、上記一般式(3)中、dは、 $d/(a+b+c+d)$ の下限が0、上限が0.3の

50

関係を満たす数値である。0.3を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物としての適正な粘度を維持するのが困難になったり、密着性が悪くなったりすることがある。より好ましい上限は0.2であり、さらに好ましくは0.1である。

【0065】

上記一般式(3)で表されるシリコン樹脂について、テトラメチルシラン(以下、TMS)を基準に ^{29}Si -核磁気共鳴分析(以下、NMR)を行うと、置換基の種類によって若干の変動は見られるものの、上記一般式(3)の $(\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8\text{SiO}_{1/2})_a$ で表される構造単位に相当するピークは+10~0ppm付近に現れ、上記一般式(3)の $(\text{R}^9\text{R}^{10}\text{SiO}_{2/2})_b$ 及び(3-2)の二官能構造単位に相当する各ピークは-10~-30ppm付近に現れ、上記一般式(3)の $(\text{R}^{11}\text{SiO}_{3/2})_c$ 、(3-3)及び(3-4)の三官能構造単位に相当する各ピークは-50~-70ppm付近に現れ、上記一般式(3)の $(\text{SiO}_{4/2})_d$ 、(3-5)、(3-6)及び(3-7)の四官能構造単位に相当する各ピークは-90~-120ppm付近に現れる。

従って、 ^{29}Si -NMRを測定し、それぞれのシグナルのピーク面積を比較することによって一般式(3)の比率を測定することが可能である。

但し、上記TMSを基準にした ^{29}Si -NMR測定で上記一般式(3)の官能構造単位の見分けがつかない場合等のときは、 ^{29}Si -NMR測定結果だけではなく、 ^1H -NMRや ^{19}F -NMR等で測定した結果を必要に応じて用いることにより構造単位の比率を見分けることができる。

【0066】

上記シリコン樹脂は、 $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ の構造単位と、 $\text{R}^{14}\text{SiO}_{3/2}$ の構造単位及び/又は $\text{SiO}_{4/2}$ の構造単位とを有することが好ましい。 $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ の構造単位と、 $\text{R}^{14}\text{SiO}_{3/2}$ の構造単位及び/又は $\text{SiO}_{4/2}$ の構造単位とを有することにより、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は更に優れた耐熱性を有するものとなり、使用条件下での膜減り等の問題を防止することができる。また、 $\text{SiO}_{4/2}$ の構造単位を適宜有することにより、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度を所望の範囲に調整することが容易となり、好ましい。なお、上記シリコン樹脂が、 $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ の構造単位のみを含有する場合、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐熱性が不充分であったり、また、3次元的な架橋が不充分になりやすく、硬化後に膜減りを起こすことがある。

【0067】

上記 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、少なくとも1個が環状エーテル含有基であり、環状エーテル含有基以外の $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。このような $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ としては、例えば、上述した $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ と同様のものが挙げられる。更に、上記 $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ の構造単位、 $\text{R}^{14}\text{SiO}_{3/2}$ の構造単位、及び、 $\text{SiO}_{4/2}$ の構造単位には、上記一般式(3-2)~(3-7)で表される二官能構造単位、三官能構造単位及び四官能構造単位と同様の構造が含まれる。

なお、本明細書における膜減りとは、高温状態にさらされると硬化物の厚みが徐々に減っていく現象を意味する。

【0068】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、 $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ の構造単位と、 $\text{R}^{14}\text{SiO}_{3/2}$ の構造単位及び/又は $\text{SiO}_{4/2}$ の構造単位とを有するとは、未硬化の状態では1分子の骨格中に $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ の構造単位と、 $\text{R}^{14}\text{SiO}_{3/2}$ の構造単位及び/又は $\text{SiO}_{4/2}$ の構造単位とを有する樹脂を用いてもよく、 $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ のみの構造単位を有する樹脂と、 $\text{R}^{14}\text{SiO}_{3/2}$ の構造単位を有する樹脂及び/又は $\text{SiO}_{4/2}$ の構造単位を有する樹脂の混合物を用いてもよい。なかでも、樹脂の1分子の骨格中に $\text{R}^{12}\text{R}^{13}\text{SiO}_{2/2}$ の構造単位及び $\text{R}^{14}\text{SiO}_{3/2}$ の構造単位を有する樹脂が好ましい。

【0069】

10

20

30

40

50

上記1分子の骨格中に $R^{12}R^{13}SiO_{2/2}$ の構造単位と $R^{14}SiO_{3/2}$ の構造単位とを有する樹脂としては、上記一般式(3)中、 $a = d = 0$ で表される樹脂を用いることができる。

この場合において、 $b / (a + b + c + d)$ の好ましい下限は0.5、好ましい上限は0.95であり、より好ましい下限は0.6、より好ましい上限は0.9である(以下、条件(1)ともいう)。また $c / (a + b + c + d)$ の好ましい下限は0.05、好ましい上限は0.5、より好ましい下限は0.1、より好ましい上限は0.4である(以下、条件(2)ともいう)。

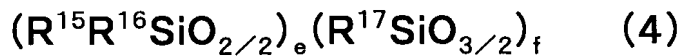
【0070】

上記シリコーン樹脂は、平均組成式が下記一般式(4)、(5)又は(6)で表される樹脂成分を含有することが好ましい。なお、上記シリコーン樹脂が、平均組成式が下記一般式(4)、(5)又は(6)で表される樹脂成分を含有するとは、本発明の光半導体用封止剤がシリコーン樹脂として下記一般式(4)、(5)又は(6)で表される樹脂成分のみを含有する場合だけでなく、種々の構造の樹脂成分を含有する混合物である場合に、含有する樹脂成分の組成の平均をとると下記一般式(4)、(5)又は(6)で表される場合も意味する。

10

【0071】

【化7】



20

【0072】

一般式(4)中、 e 及び f は、 $e / (e + f) = 0.5 \sim 0.95$ 、 $f / (e + f) = 0.05 \sim 0.5$ を満たし、 $R^{15} \sim R^{17}$ は、少なくとも1個が環状エーテル含有基を表し、前記環状エーテル含有基以外の $R^{15} \sim R^{17}$ は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0073】

【化8】



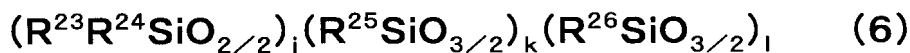
30

【0074】

一般式(5)中、 g 、 h 及び i は、 $(g + h) / (g + h + i) = 0.5 \sim 0.95$ 、 $i / (g + h + i) = 0.05 \sim 0.5$ を満たし、 $R^{18} \sim R^{22}$ は、少なくとも1個が環状エーテル含有基を表し、前記環状エーテル含有基以外の $R^{18} \sim R^{22}$ は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。ただし、 $(R^{18}R^{19}SiO_{2/2})$ と $(R^{20}R^{21}SiO_{2/2})$ とは構造が異なるものである。

【0075】

【化9】



40

【0076】

一般式(6)中、 j 、 k 及び l は、 $j / (j + k + l) = 0.5 \sim 0.95$ 、 $(k + l) / (j + k + l) = 0.05 \sim 0.5$ を満たし、 $R^{23} \sim R^{26}$ は、少なくとも1個が環状エーテル含有基を表し、前記環状エーテル含有基以外の $R^{23} \sim R^{26}$ は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。ただし、 $(R^{25}SiO_{3/2})$ と $(R^{26}SiO_{3/2})$ とは構造が異なるものである。

【0077】

上記一般式(4)~(6)中、環状エーテル含有基は、グリシジル基又はエポキシシクロ

50

ヘキシル基のいずれか一方を含むことが好ましい。

【0078】

上記シリコーン樹脂は、上記一般式(4)~(6)で表される構造単位中、三官能構造単位中に環状エーテル含有基を有することが好ましい。即ち、一般式(4)においては R^1 、一般式(5)においては R^2 、一般式(6)においては R^2 及び/又は R^2 が環状エーテル含有基であることが好ましい。

環状エーテル含有基が三官能構造体中に含まれると、環状エーテル含有基がシリコーン樹脂のポリシロキサン骨格の外側に出やすくなり、本発明の光半導体用封止剤の硬化物が十分な3次元的架橋構造をとって耐熱性が十分なものとなり、また、硬化物に膜減りが生じることを好適に防止できる。

【0079】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記シリコーン樹脂は、環状エーテル含有基とポリシロキサン骨格とがケイ素-炭素結合を介して結合していることが好ましい。環状エーテル含有基とポリシロキサン骨格とがケイ素-炭素結合を介して結合していることにより、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐熱性、耐光性、膜減りに対して優れたものとなり好ましい。例えば、OH基を反応させる付加反応により得られる樹脂を用いた場合には、環状エーテル含有基とポリシロキサン骨格とがケイ素-酸素結合を介して結合することとなり、このようなシリコーン樹脂は、耐熱性や耐光性が充分得られない場合があるだけでなく、膜減りが悪くなることがある。

【0080】

上記シリコーン樹脂は、アルコキシ基を下限が0.5モル%、上限が10モル%の範囲で含有することが好ましい。このようなアルコキシ基を含有することによって耐熱性や耐光性が飛躍的に向上する。これはシリコーン樹脂中にアルコキシ基を含有することにより硬化速度を飛躍的に向上させることができるため、硬化時での熱劣化が防止できているためと考えられる。

【0081】

また、このように硬化速度が飛躍的に向上することにより、上記硬化促進剤の添加量が比較的少ない場合でも十分な硬化性が得られるようになる。

【0082】

上記アルコキシ基の含有量が0.5モル%未満であると、硬化速度が充分に得られず耐熱性が悪くなることがあり、10モル%を超えると、シリコーン樹脂や組成物の貯蔵安定性が悪くなったり、耐熱性が悪くなったりする。上記アルコキシ基の含有量のより好ましい下限は1モル%であり、より好ましい上限は5モル%である。

【0083】

なお、本明細書において、上記アルコキシ基の含有量は、上記シリコーン樹脂成分の平均組成物中に含まれる上記アルコキシ基の量を意味する。

【0084】

上記シリコーン樹脂はシラノール基を含有しないほうが好ましい。シラノール基はポリマーの貯蔵安定性を著しく悪化させるほか、樹脂組成物としたときの貯蔵安定性も著しく悪くなるために好ましくない。このようなシラノール基は、真空下で加熱することで減少させることが可能であり、シラノール基の量は赤外分光法等を用いて測定可能である。

【0085】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記シリコーン樹脂の数平均分子量(M_n)の好ましい下限は1000、好ましい上限は5万である。上記シリコーン樹脂の数平均分子量(M_n)が1000未満であると、熱硬化時に揮発成分が多くなり、封止剤として使用したときに膜減りが多くなり好ましくない。上記シリコーン樹脂の数平均分子量(M_n)が5万を超えると、粘度調節が困難になるため好ましくない。上記シリコーン樹脂の数平均分子量(M_n)のより好ましい下限は1500、より好ましい上限は15000である。

なお、本明細書において、数平均分子量(M_n)とは、ゲルパーミエーションクロマトグ

10

20

30

40

50

ラフィー（GPC）を用いてポリスチレンをスタンダードとして求めた値であり、Waters社製の測定装置（カラムとして昭和電気社製Shodex GPC LF-804（長さ300mm）を2本用い、測定温度が40、流速が1mL/min、溶媒がテトラヒドロフラン、標準物質がポリスチレンの条件）を用いて測定した値を意味する。

【0086】

上記シリコーン樹脂を合成する方法としては特に限定されず、例えば、（1）SiH基を有するシリコーン樹脂（a）と、環状エーテル基を有するビニル化合物のヒドロシリレーション反応により置換基を導入する方法、（2）シロキサン化合物と環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物とを縮合反応させる方法等が挙げられる。

【0087】

上記方法（1）において、ヒドロシリレーション反応とは、必要に応じて触媒の存在下、SiH基とビニル基とを反応させる方法である。

【0088】

上記SiH基を有するシリコーン樹脂（a）としては、分子内にSiH基を含有し、上記環状エーテル含有基を有するビニル化合物を反応させた後、上述した一般式（3）で表される構造、好ましくは、上記一般式（4）～（6）のいずれかで表される構造となるようなものを使用すればよい。

【0089】

上記環状エーテル含有基を有するビニル化合物としては、分子内に1個以上の環状エーテル含有基を有するビニル化合物であれば特に限定されず、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート、ブタジエンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキシド、アリルシクロヘキセンオキシド等エポキシ基含有化合物等が挙げられる。なお、上記（メタ）アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

【0090】

上記ヒドロシリレーション反応時に必要に応じて使用する触媒としては、例えば、周期表第8属の金属の単体、該金属固体をアルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に担持させたもの、該金属の塩、錯体等が挙げられる。上記周期表第8族の金属としては、具体的には、例えば、白金、ロジウム、ルテニウムが好適であり、特に白金が好ましい。

上記白金を用いたヒドロシリレーション化反応触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンとの錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、白金-ホスフィン錯体、白金-ホスファイト錯体、ジカルボニルジクロロ白金等が挙げられる。

【0091】

上記ヒドロシリレーション反応時の反応条件としては特に限定されないが、反応温度は、反応の速度と収率とを考慮すると好ましい下限は10、好ましい上限は200である。より好ましい下限は30、より好ましい上限は150であり、更に好ましい下限は50、更に好ましい上限は120である。

【0092】

また、上記ヒドロシリレーション反応は、無溶媒で行ってもよく、溶媒を使用して行ってもよい。

上記溶媒としては特に限定されず、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル系溶媒、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、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール系溶媒等が挙げられる。なかでも、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、炭化水素系溶媒が好ましく、具体的には、ジオキサン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸ブチルが原料の溶解性と溶媒回収率から特に好ましい。

【0093】

10

20

30

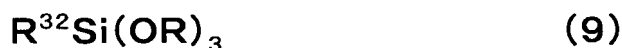
40

50

上記方法(2)において、シロキサン化合物としては、例えば、下記一般式(7)、(8)、(9)及び(10)のシロキサン単位を持つアルコキシシラン又はその部分加水分解物が挙げられる。

【0094】

【化10】



【0095】

上記一般式(7)~(10)中、 $R^{27} \sim R^{32}$ は、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。

【0096】

上記一般式(7)~(10)中、 $R^{27} \sim R^{32}$ が直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~8の炭化水素である場合、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

【0097】

また、上記一般式(7)~(10)中、ORで表される直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基は、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

【0098】

上記一般式(7)で表される化合物としては、具体的には例えば、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン等が挙げられる。

【0099】

上記一般式(8)で表される化合物としては、具体的には例えば、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、イソプロピル(メチル)ジメトキシシラン、シクロヘキシル(メチル)ジメトキシシラン、メチル(フェニル)ジメトキシシラン等が挙げられる。

【0100】

上記一般式(9)で表される化合物としては、具体的には例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0101】

上記一般式(10)で表される化合物としては、具体的には例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等が挙げられる。

【0102】

上記環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物としては、例えば、下記一般式(11)、(12)又は(13)で表される環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン又は

10

20

30

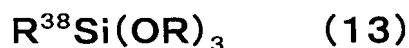
40

50

その部分加水分解物が挙げられる。

【0103】

【化11】



10

【0104】

上記一般式(11)、(12)、(13)中、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} の少なくとも一つ、 R^{36} 及び/又は R^{37} 、 R^{38} は環状エーテル基であり、環状エーテル含有基以外の R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は、炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。

【0105】

一般式(11)、(12)、(13)中、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} の少なくとも一つ、 R^{36} 及び/又は R^{37} 、 R^{38} で表される環状エーテル含有基としては特に限定されず、例えば、グリシジル含有基、エポキシシクロヘキシル含有基、オキセタン含有基等が挙げられる。なかでも、グリシジル含有基及び/又はエポキシシクロヘキシル含有基が好適である。

20

【0106】

上記グリシジル含有基としては特に限定されず、例えば、2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチル基、4,5-エポキシペンチル基、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等が挙げられる。

【0107】

上記エポキシシクロヘキシル含有基としては特に限定されず、例えば、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等が挙げられる。

【0108】

上記一般式(11)、(12)中、環状エーテル含有基以外の R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} は、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

30

【0109】

また、上記一般式(11)、(12)、(13)中、ORで表される直鎖状若しくは分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基は、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

40

【0110】

上記一般式(11)で表される化合物としては、具体的には例えば、3-グリシドキシプロピル(ジメチル)メチルメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(ジメチル)メトキシシラン等が挙げられる。

【0111】

上記一般式(12)で表される化合物としては、具体的には例えば、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル(メチル)ジブトキシシラン、2,3-エポキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチ

50

ル)ジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジエトキシシラン等が挙げられる。

【0112】

上記一般式(13)で表される化合物としては、具体的には例えば、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が挙げられる。

【0113】

上記方法(2)において、上記シロキサン化合物と環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物とを縮合反応させる具体的な方法としては、例えば、上記シロキサン化合物と環状エーテル基を有する化合物とを水、及び、酸又は塩基性触媒の存在下で反応させてシリコーン樹脂を合成する方法が挙げられる。

また、上記シロキサン化合物を水、及び、酸又は塩基性触媒の存在下で予め反応させておき、その後に環状エーテル基を有するシロキサン化合物を反応させてもよい。

【0114】

上記水の配合量としては、上記環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物中のケイ素原子に結合したアルコキシ基を加水分解できる量であれば特に限定されず、適宜調整される。

【0115】

上記酸性触媒は、上記シロキサン化合物と環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物とを反応させるための触媒であり、例えば、無機酸、有機酸、これらの酸無水物又は誘導体等が挙げられる。

上記無機酸としては、例えば、リン酸、ホウ酸、炭酸等が挙げられる。

上記有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラク酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、オレイン酸等が挙げられる。

【0116】

上記塩基性触媒は、上記シロキサン化合物と環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物とを反応させるための触媒であり、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド、アルカリ金属のシラノール化合物等が挙げられる。なかでも、カリウム系触媒及びセシウム系触媒が好適である。

上記アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等が挙げられる。

上記アルカリ金属のアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム-t-ブトキシド、カリウム-t-ブトキシド、セシウム-t-ブトキシド等が挙げられる。

上記アルカリ金属のシラノール化合物としては、例えば、ナトリウムシラノレート化合物、カリウムシラノレート化合物、セシウムシラノレート化合物等が挙げられる。

【0117】

上記酸又は塩基性触媒の添加量としては特に限定されないが、上記シロキサン化合物及び環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物との合計量に対して、好ましい下限は10ppm、好ましい上限は1万ppmであり、より好ましい下限は100ppm、より好ましい上限は5000ppmである。

なお、上記酸又は塩基性触媒は、固形分をそのまま添加してもよく、少量の水や上記シロキサン化合物等に溶解してから添加してもよい。

【0118】

上記シロキサン化合物と環状エーテル含有基を有するシロキサン化合物とを縮合反応においては、合成するシリコーン樹脂が反応系から析出することを防止できるとともに、上記水及び上記縮合反応による遊離水を共沸により除去できる等の観点から、有機溶剤を用いてもよい。

上記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤、アセトン、

10

20

30

40

50

メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶剤等が挙げられる。なかでも、芳香族系有機溶剤が好適に用いられる。

【0119】

上記縮合反応時の反応温度としては特に限定されないが、好ましい下限は40、好ましい上限は200であり、より好ましい下限は50、より好ましい上限は150である。また、上記有機溶剤を用いる場合、該有機溶剤として沸点が40~200の範囲内にあるものを用いることで、還流温度で容易に上記縮合反応を行うことができる。

【0120】

アルコキシ基の量を調節する観点から上記方法(2)でシリコーン樹脂を合成するのが好ましい。

上記アルコキシ基を適切な範囲にするには上記方法(2)は、反応の温度、反応の時間、触媒量や水の量を調節することによって上記アルコキシ基を適切な範囲にすることが可能である。

【0121】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、分子内にグリシジル含有基を1個以上有する2官能シリコーン樹脂を含有することが好ましい。

このような2官能シリコーン樹脂を含有することにより、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物の耐クラック性が著しく向上する。これは、上記硬化物において、分子内に環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂の環状エーテル含有基の反応により発生する架橋点の隙間に、上記シリコーン樹脂と比較すると骨格が柔軟な上記2官能シリコーン樹脂が入り込むからであると推察される。

【0122】

本明細書において、グリシジル含有基とは、グリシジル基を少なくとも基の一部に含んでいればよく、例えば、アルキル基、アルキルエーテル基等の他の骨格とグリシジル基とを含有していてもよい基を意味する。

上記グリシジル含有基としては特に限定されず、例えば、2,3-エポキシプロピル基、3,4-エポキシブチル基、4,5-エポキシペンチル基、2-グリシドキシエチル基、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等が挙げられる。

【0123】

上記2官能シリコーン樹脂としては、例えば、上記一般式(3)中、 $a = c = d = 0$ で表される樹脂を用いることができ、具体的には、平均組成式が下記一般式(14)又は(15)で表される樹脂成分を含有することが好ましい。上記2官能シリコーン樹脂が下記一般式(14)又は(15)で表される樹脂成分を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物が適度な柔軟性を有することとなり、耐クラック性が極めて優れたものとなる。なお、2官能シリコーン樹脂が、平均組成式が下記一般式(14)又は(15)で表されるとは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物が2官能シリコーン樹脂としては下記一般式(14)又は(15)で表される樹脂成分のみを含有する場合だけでなく、種々の構造の樹脂成分を含有する混合物である場合に、含有する樹脂成分の組成の平均をとると下記一般式(14)又は(15)で表される場合も意味する。

更に、平均組成式が下記一般式(14)又は(15)には(3-2)で表される構造が含まれる。

【0124】

【化12】



【0125】

一般式(14)中、 R^{41} 及び/又は R^{42} は、グリシジル含有基であり、 R^{39} 、 R^{40} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1~8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^{41} 又は R^{42} のいずれか一方のみがグリシジル含有基である場合、他方は、直鎖状、分岐状若しくは

10

20

30

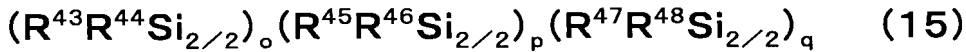
40

50

環状の炭素数 1 ~ 8 の炭化水素或いはそのフッ素化物を表す。また、 $m / (m + n)$ の好ましい下限は 0 . 6、好ましい上限は 0 . 95、より好ましい下限は 0 . 7、より好ましい上限は 0 . 9 であり、 $n / (m + n)$ の好ましい下限は 0 . 05、好ましい上限は 0 . 4、より好ましい下限は 0 . 1、より好ましい上限は 0 . 3 である。

【0126】

【化13】



【0127】

一般式 (15) 中、 R^{47} 及び / 又は R^{48} は、グリシジル含有基であり、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 8 の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、 R^{47} 又は R^{48} のいずれか一方のみがグリシジル含有基である場合、他方は、直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数 1 ~ 8 の炭化水素或いはそのフッ素化物を表す。また、 $o + p / (o + p + q)$ の好ましい下限は 0 . 6、好ましい上限は 0 . 95、より好ましい下限は 0 . 7、より好ましい上限は 0 . 9 であり、 $q / (o + p + q)$ の好ましい下限は 0 . 05、好ましい上限は 0 . 4、より好ましい下限は 0 . 1、より好ましい上限は 0 . 3 である。

10

【0128】

上記 2 官能シリコーン樹脂の数平均分子量 (Mn) の好ましい下限は 1500、好ましい上限は 5 万である。上記 2 官能シリコーン樹脂の数平均分子量 (Mn) が 1500 未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の耐クラック性が不十分となることがあり、5 万を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度調節が困難になることがある。上記 2 官能シリコーン樹脂の数平均分子量 (Mn) のより好ましい下限は 2000、より好ましい上限は 2 万である。

20

【0129】

このような 2 官能シリコーン樹脂の合成方法としては特に限定されず、例えば、上述したシリコーン樹脂を合成する方法と同様の方法が挙げられる。すなわち、SiH 基を有するシリコーン樹脂 (b) と、グリシジル含有基を有するビニル化合物とのヒドロシリレーション反応により置換基を導入する方法 (方法 (3))、アルコキシシラン化合物とグリシジル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを縮合反応させる方法 (方法 (4)) 等が挙げられる。

30

【0130】

上記方法 (3) で 2 官能シリコーン樹脂を合成する場合、上記 SiH 基を有するシリコーン樹脂 (b) としては、例えば、分子内に SiH 基を含有し、上記グリシジル含有基を有するビニル化合物と反応させた後、上述した一般式 (14) 又は (15) で表される構造となるようなものが挙げられる。

【0131】

上記方法 (4) で上記 2 官能シリコーン樹脂を合成する場合、上記アルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、上記一般式 (8) の化合物と同様のものが挙げられる。

40

また、上記グリシジル含有基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えば、上述した上記一般式 (12) の化合物と同様のものが上げられる。

【0132】

上記アルコキシシラン化合物とグリシジル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを縮合反応させる具体的な方法としては、例えば、上述したシリコーン樹脂を合成する場合のアルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを反応させる場合と同様の方法が挙げられる。

【0133】

本発明の光半導体用封止剤において、上述したシリコーン樹脂に対する上記 2 官能シリコ

50

ーン樹脂の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂 100 重量部に対して、好ましい下限は 10 重量部、好ましい上限は 120 重量部である。上記 2 官能シリコーン樹脂の配合量が 10 重量部未満であると、本発明の光半導体用封止剤の硬化物の耐クラック性が十分に発揮されないことがあり、120 重量部を超えると、本発明の光半導体用封止剤の硬化物の耐熱性に劣り、該硬化物が熱環境下で黄変しやすくなる場合がある。上記 2 官能シリコーン樹脂の配合量のより好ましい下限は 15 重量部、より好ましい上限は 100 重量部である。

【0134】

なお、本発明の光半導体用封止剤において、上記シリコーン樹脂及び 2 官能シリコーン樹脂の合計は、全樹脂成分を 100 重量部とした場合に、好ましい下限が 90 重量部である。上記シリコーン樹脂及び 2 官能シリコーン樹脂の合計のより好ましい下限は 95 重量部、更に好ましい下限は 97 重量部、特に好ましい下限は 99 重量部である。

10

【0135】

本発明の光半導体用封止剤において、上述した樹脂以外に、本発明の効果を妨げない範囲で更にエポキシ基と反応可能な硬化性化合物を含有してもよい。そのような化合物としては例えば、アミノ基、ウレタン基、イミド基、水酸基、カルボキシル基、エポキシ基を有する化合物が挙げられる。中でも、エポキシ化合物が好ましい。エポキシ化合物としては特に限定はされず、従来公知の種々のエポキシ化合物を用いることができる。

【0136】

上記エポキシ基と反応可能なその他の硬化性化合物の配合量としては特に限定はされないが、好ましい上限は、上述したシリコーン樹脂の合計 100 重量部に対して 10 重量部である。上記エポキシ基と反応可能なその他の硬化性化合物の配合量のより好ましい上限は 5 重量部、更に好ましい上限は 3 重量部、特に好ましい上限は 1 重量部である。

20

【0137】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、熱硬化剤を含有する。熱硬化剤を含有すると、硬化促進剤のみを使用して光半導体用熱硬化性組成物を硬化させる場合と比べて、黄変原因物質の発生を効率的に防止することができる。

上記熱硬化剤としては、上記シリコーン樹脂の環状エーテル含有基と反応可能なものであれば特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、トリエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ダイマー酸変性エチレンジアミン、N-エチルアミノピペラジン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェノルスルホン、4,4'-ジアミノジフェノルメタン、4,4'-ジアミノジフェノルエーテル等の芳香族アミン類、メルカプトプロピオン酸エステル、エポキシ樹脂の末端メルカプト化合物等のメルカプトタン類、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール AD、ビスフェノール S、テトラメチルビスフェノール A、テトラメチルビスフェノール F、テトラメチルビスフェノール AD、テトラメチルビスフェノール S、テトラプロモビスフェノール A、テトラクロロビスフェノール A、テトラフルオロビスフェノール A、ピフェノール、ジヒドロキシナフタレン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4,4-(1-(4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノール A ノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭素化ビスフェノール A ノボラック等のフェノール樹脂類、これらフェノール樹脂類の芳香環を水素化したポリオール類、ポリアゼライン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、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、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1,2,3-トリカルボン酸-1,2無水物、シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸-1,2無水物等の脂環式酸無水物類、3-メチルグルタル酸無水物等の分岐していてもよい炭素数 1~8 のアルキル基を有する 3-アルキルグルタル

30

40

50

酸無水物、2-エチル-3-プロピルグルタル酸無水物等の分岐していてもよい炭素数1~8のアルキル基を有する2,3-ジアルキルグルタル酸無水物、2,4-ジエチルグルタル酸無水物、2,4-ジメチルグルタル酸無水物等の分岐していてもよい炭素数1~8のアルキル基を有する2,4-ジアルキルグルタル酸無水物等のアルキル置換グルタル酸無水物類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の芳香族酸無水物類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール類及びその塩類、上記脂肪族アミン類、芳香族アミン類、及び/又はイミダゾール類とエポキシ樹脂との反応により得られるアミンアダクト類、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジン類、ジメチルベンジルアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、ジシアンジアミド等が挙げられる。なかでも、脂環式酸無水物類、アルキル置換グルタル酸無水物類、芳香族酸無水物類等の酸無水物が好ましく、より好ましくは、脂環式酸無水物類、アルキル置換グルタル酸無水物類であり、特に好ましくは、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、ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-ノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1,2,3-トリカルボン酸-1,2無水物、シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸-1,2無水物、2,4-ジエチルグルタル酸無水物である。これらの熱硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0138】

上記熱硬化剤の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂(上記2官能シリコーン樹脂を含有する場合、上記シリコーン樹脂と上記2官能シリコーン樹脂との合計)100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は200重量部である。上記熱硬化剤の配合量がこの範囲であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、十分に架橋反応が進行し、耐熱性及び耐光性に優れるとともに、透湿度が十分に低いものとなる。上記熱硬化剤の配合量のより好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は120重量部である。

20

【0139】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、酸化防止剤を含有する。本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、上述の通り黄変原因物質を発生しにくい硬化促進剤を含有しており、また、熱硬化剤を併用することで更にその発生を防止している。しかしながら、より優れた耐熱性を求める上では、完全に黄変原因物質の発生を排除できるとは言いきれない。酸化防止剤を含有することにより、黄変原因物質の発生をより顕著に防止することができ、また、生成してしまった黄変原因物質を分解することができる場合もあり、硬化物の黄変をより効果的に防止することができる。

30

上記酸化防止剤としては、例えば、イオウ系酸化防止剤、ヒンダートアミン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤等が好適に用いられる。

【0140】

上記イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジドデシルチオジプロピオネート、ジテトラデシルチオジプロピオネート、ジオクタデシルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-ドデシルチオプロピオネート)、チオビス(N-フェニル-ナフチルアミン)、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルジブチルジチオカルバメート、ニッケルイソプロピルキサンテート、トリラウリルトリチオホスファイト等が挙げられる。

40

【0141】

上記ヒンダートアミン系酸化防止剤としては、例えば、2,4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル-s-トリアジン、2,4-ジフェニル-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシプロポキシ)]フェニル-s-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシフェニル)-6-[2-ヒドロキシ-4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル-s-トリアジン、2,

50

4 - ビス(2 - ヒドロキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシプロポキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - メチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - メチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシプロポキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - メトキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - メトキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシプロポキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - エチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - エトキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ジフェニル - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メタクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - メチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メタクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - メトキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メタクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2 - エチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - メタクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2, 4 - ジメトキシフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン、及び、2, 4 - ビス(2, 4 - ジエチルフェニル) - 6 - [2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - アクリロイルオキシエトキシ)]フェニル - s - トリアジン等が挙げられる。

【0142】

上記酸化防止剤としては、なかでも、リン系酸化防止剤及び/又はフェノール系酸化防止剤が好ましく、更にはそれらを併用することが好ましい。

上記リン系酸化防止剤としては、ホスファイト骨格、ホスホナイト骨格、ホスフェート骨格及びホスフィネート骨格からなる群より選択される少なくとも1種の骨格を有するリン系化合物(以下、単にリン系化合物ともいう)が好適に用いられる。

上記フェノール系酸化防止剤としては、少なくとも第2位にアルキル基を有する置換フェノール誘導体であるフェノール系化合物(以下、単にフェノール系化合物ともいう)が好適に用いられる。

酸化防止剤として、上記リン系化合物及びフェノール系化合物を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、使用環境下において硬化物に黄変が生じることがなく耐熱性に優れたものとなる。これは、以下に挙げる理由によると考えられる。

【0143】

すなわち、従来のエポキシシリコーン樹脂を含有する熱硬化性組成物の硬化物に生じる黄変は、高温環境時(使用条件下)に生じたラジカルや過酸化物等から生成する黄変原因物質であると考えられており、一方、フェノール系化合物は、高温環境時(使用条件下)に生じたラジカルを安定化させる機能を有し、上記リン系化合物は、上記過酸化物を分解する機能を有する。本発明の光半導体用熱硬化性組成物が、酸化防止剤として、上記リン系化合物及びフェノール系化合物を併用することで、上記フェノール化合物及びリン系化合物のそれぞれ有する機能の相乗効果が生まれ、上記黄変原因物質を効率的に安定化又は分解することができるものと考えられる。

より詳細には、本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記リン系化合物は、後述するようにリン原子に隣接する酸素原子を有するものであるため、該酸素原子と上記フェノール系化合物の水酸基とが水素結合を形成することで、上記フェノール系化合物とリン

系化合物との相互作用が大きくなる。その結果、上記黄変原因物質を安定化及び分解する機能が高められ、耐熱性が従来のエポキシシリコンを含有する熱硬化性組成物と比較して極めて優れたものとなると考えられる。

また、リン系化合物及びフェノール系化合物は、上述した硬化促進剤由来の黄変原因物質を効率的に防止することができると考えられる。

更に、上記リン系化合物が後述する芳香族環を有する構造であると、フェノール系化合物の芳香族環との間で相互作用が生じ、上記黄変原因物質を安定化及び分解する機能がより一層高められると考えられる。

【0144】

上記リン系化合物は、ホスファイト骨格、ホスホナイト骨格、ホスフェート骨格及びホスフィネート骨格からなる群より選択される少なくとも1種の骨格を有するものである。これらの骨格を有することで、上記リン系化合物は、リン原子に隣接する酸素原子を有するものとなり、本発明の光半導体用熱構成組成物中に発生する黄変原因物質を効率よく分解することができる。なかでも、ホスファイト骨格及び/又はホスホナイト骨格を有するリン系化合物が好ましい。

10

【0145】

上記ホスファイト骨格を有するリン系化合物としては特に限定されず、例えば、1, 1, 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジトリデシルホスファイト - 5 - tert - ブチルフェニル) ブタン、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノール A ペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス (ジエチルフェニル) ホスファイト、トリス (ジ - イソプロピルフェニル) ホスファイト、トリス (ジ - n - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2' - メチレンビス (4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) ホスファイト、2, 2' - メチレンビス (4, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) (2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト、2, 2' - メチレンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニル) (2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト、2, 2' - エチリデンビス (4 - メチル - 6 - tert - ブチルフェニル) (2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェニル) ホスファイト等が挙げられる。

20

30

【0146】

上記ホスホナイト骨格を有するリン系化合物としては特に限定されず、例えば、テトラキス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3, 3' - ビフェニレンジホスホナイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス (2, 4 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス (2, 6 - ジ - n - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 4 - フェニル - フェニルホスホナイト、ビス (2, 6 - ジ - tert - ブチルフェニル) - 3 - フェニル - フェニルホスホナイト、テトラキス (2, 4 - ジ - tert - ブチル - 5 - メチルフェニル) - 4, 4' - ビフェニレンジホスホナイト等が挙げられる。

40

【0147】

50

上記ホスフェート骨格を有するリン系化合物としては特に限定されず、例えば、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、トリエチルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどが挙げられる。

【0148】

上記ホスフィネート骨格を有するリン系化合物としては特に限定されず、例えば、9, 10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントロリン-10-オキシド等が挙げられる。

10

【0149】

上記リン系化合物は、分子内に1以上の芳香族環を有する化合物であることが好ましい。このような分子内に1以上の芳香族環を有するリン系酸化防止剤は、分子内の芳香族環と後述するフェノール系化合物の芳香族環との間で相互作用が生じ、上述したリン系化合物とフェノール系化合物との相互作用がより大きくなる。その結果、上述した黄変原因物質の安定化又は分解させる機能がより高めることができ、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性をより高めることができる。

【0150】

上記リン系化合物は、市販品を用いることもできる。市販されているリン系化合物としては特に限定されず、例えば、アデアスタブPEP-4C、アデアスタブPEP-8、アデアスタブPEP-24G、アデアスタブPEP-36、アデアスタブHP-10、アデアスタブ2112、アデアスタブ260、アデアスタブ522A、アデアスタブ1178、アデアスタブ1500、アデアスタブC、アデアスタブ135A、アデアスタブ3010、アデアスタブTPP（以上、いずれもADEKA社製）サンドスタブP-EPQ、ホスタノックスPAR24（以上、いずれもクラリアント社製）JP-312L、JP-318-0、JPM-308、JPM-313、JPP-613M、JPP-31、JPP-2000PT、JPH-3800（以上、いずれも城北化学工業社製）等が挙げられる。

20

【0151】

上記リン系化合物の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂（上記2官能シリコーン樹脂を含有する場合、上記シリコーン樹脂と上記2官能シリコーン樹脂との合計）100重量部に対して、好ましい下限は0.01重量部、好ましい上限は2.0重量部である。上記リン系化合物の配合量が0.01重量部未満であると、上記リン系化合物を添加する効果が得られないことがあり、2.0重量部を超えると、耐光性の低下が著しくなるため好ましくない。上記リン系化合物の配合量のより好ましい下限は0.05重量部であり、より好ましい上限は1.0重量部である。

30

なお、本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上述したリン系化合物は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0152】

上記フェノール系化合物は、少なくとも第2位にアルキル基を有する置換フェノール誘導体である。上記フェノール系化合物が、第2位にアルキル基を有さないものであると、高温環境時に生じたラジカルを安定化させる機能が見られなくなってしまうものとなる。なお、本明細書において上記置換フェノール誘導体におけるアルキル基等の置換基の位置番号は、OH基に結合した炭素を第1位として時計回り、又は、反時計回りに第2、第3、第4、第5、第6と番号を振った場合の番号を意味する。従って、IUPACの命名法とは必ずしも一致しない。

40

【0153】

上記置換フェノール誘導体におけるアルキル基は、分岐点を有していてもよく、炭素数1~8であるアルキル基であることが好ましい。

上記アルキル基としては具体的には、例えば、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、イソブチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル

50

基、tert-オクチル基等が挙げられる。なかでも、メチル基、tert-ブチル基、tert-ペンチル基のいずれかであることが好ましい。

【0154】

上記少なくとも第2位にアルキル基を有する置換フェノール誘導体としては特に限定されないが、例えば、第2位及び第6位にアルキル基を有する置換フェノール誘導体、第2位にアルキル基を有し、第6位にメチレン基又はメチン基を有する置換フェノール誘導体、及び、第2位及び第5位にアルキル基を有する置換フェノール誘導体からなる群より選択される少なくとも1種が好適に用いられる。

【0155】

上記第2位及び第6位にアルキル基を有する置換フェノール誘導体としては特に限定はされず、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、n-オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2,4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェノール、1,6-ヘキサンジオール-ビス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス-[2-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニルオキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

【0156】

上記第2位にアルキル基を有し、第6位にメチレン基又はメチン基を有する置換フェノール誘導体としては特に限定されず、例えば、2,2'-ブチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノールアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート等が挙げられる。

【0157】

上記第2位及び第5位にアルキル基を有する置換フェノール誘導体としては特に限定されず、例えば、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等が挙げられる。

【0158】

また、上記フェノール系化合物は、第6位にアルキル基を有さない置換フェノール誘導体であることが好ましい。このような置換フェノール誘導体を含むことで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性がより一層向上する。これは、上記第6位にアルキル基を有さない置換フェノール誘導体は、OH基に対して一方のオルト位のみアルキル基を有する構造であり、OH基周辺の立体障害を取り除くことができるため、上記リン系化合物のリン原子に隣接する酸素原子と、フェノール系化合物のOH基との水素結合が形成されやすくなると考えられる。その結果、上記リン系化合物とフェノール系化合物との相互作用が大きくなり、上述の黄変原因物質を安定化、又は、分解させる機能が高まるからであると考えられる。

【0159】

10

20

30

40

50

上記第 6 位にアルキル基を有さない置換フェノール誘導体としては特に限定はされず、例えば、2 - tert - ブチル - 4 - メチルフェノール、2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェノール、2 , 4 - ジ - tert - ペンチルフェノール、4 , 4 ' - チオビス (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、4 , 4 ' - ブチリデンビス (3 - メチル - 6 - tert - ブチルフェノール)、ビス - [3 , 3 - ビス - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' - tert - ブチルフェニル) - ブタノイックアシッド] - グリコールエステル等が挙げられる。

【 0 1 6 0 】

上記フェノール系化合物は、第 4 位に 4 級炭素含有基を有することが好ましい。このようなフェノール系化合物を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性がより一層向上する。これは、第 4 位に 4 級炭素を有さないフェノール系化合物は、過酷な条件での使用中に分子内反応や分子間反応でキノン骨格を有する黄変原因物質を生成し、黄変が生じる可能性があるのに対し、上記第 4 位に 4 級炭素含有基を有するフェノール系化合物は、上記黄変原因物質の生成を防ぐことができるためと考えられる。

10

【 0 1 6 1 】

上記第 4 位に 4 級炭素含有基を有するフェノール系化合物としては特に限定されず、例えば、2 , 4 - ジ - tert - ブチルフェノール、2 , 4 - ジ - tert - ペンチルフェノール、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ペンチルフェニル) エチル] - 4 , 6 - ジ - tert - ペンチルフェニルアクリレート、ビス - [3 , 3 - ビス - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' - tert - ブチルフェニル) - ブタノイックアシッド] - グリコールエステル等が挙げられる。

20

【 0 1 6 2 】

上述したフェノール系化合物のなかでも、特に、ビス - [3 , 3 - ビス - (4 ' - ヒドロキシ - 3 ' - tert - ブチルフェニル) - ブタノイックアシッド] - グリコールエステル、2 - [1 - (2 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - tert - ペンチルフェニル) エチル] - 4 , 6 - ジ - tert - ペンチルフェニルアクリレートを用いることが好ましい。

【 0 1 6 3 】

上記フェノール系化合物は、市販品を用いることもできる。市販されているフェノール系化合物としては特に限定されず、例えば、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 245、IRGANOX 259、IRGANOX 295 (以上、いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、アデカスタブ AO - 30、アデカスタブ AO - 40、アデカスタブ AO - 50、アデカスタブ AO - 60、アデカスタブ AO - 70、アデカスタブ AO - 80、アデカスタブ AO - 90、アデカスタブ AO - 330 (以上、いずれも ADEKA 社製)、Sumilizer GA - 80、Sumilizer MDP - S、Sumilizer BBM - S、Sumilizer GM、Sumilizer GS (F)、Sumilizer GP (以上、いずれも住友化学工業社製)、HOSTANOX O10、HOSTANOX O16、HOSTANOX O14、HOSTANOX O3、(以上、いずれもクラリアント社製)、アンテージ BHT、アンテージ W - 300、アンテージ W - 400、アンテージ W500 (以上、いずれも川口化学工業社製)、SEENOX 224M、SEENOX 326M (以上、いずれもシプロ化成社製) 等が挙げられる。

30

40

【 0 1 6 4 】

上記フェノール系化合物の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂 (上記 2 官能シリコーン樹脂を含有する場合、上記シリコーン樹脂と上記 2 官能シリコーン樹脂との合計) 100 重量部に対して、好ましい下限は 0 . 01 重量部、好ましい上限は 2 . 0 重量部である。上記フェノール系化合物の配合量が 0 . 01 重量部未満であると、上記フェノール系化合物を添加する効果が得られないことがあり、2 . 0 重量部を超えると、耐光性の低下が著しくなるため好ましくない。上記フェノール系化合物の配合量のより好ましい下限は 0 . 05 重量部であり、より好ましい上限は 1 . 0 重量部である。なお、本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上述したフェノール系化合物は、単独で用

50

いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0165】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物が上記リン系化合物とフェノール系化合物とを含有する場合、上記リン系化合物とフェノール系化合物との配合比としては特に限定されないが、「リン系化合物/フェノール系化合物」(重量比)の好ましい下限が0.1、好ましい上限が20である。「リン系化合物/フェノール系化合物」(重量比)が0.1未満であると、リン系化合物を添加する効果が得られないことがあり、20を超えると、フェノール系化合物を添加する効果が得られないことがある。「リン系化合物/フェノール系化合物」(重量比)のより好ましい下限は0.5であり、より好ましい上限は10である。

【0166】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、更に、金属元素を有する微粒子を含有してもよい。上記微粒子を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が高くなり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなるLED等の光半導体素子の光取り出し性が優れたものとなる。

【0167】

上記微粒子の平均1次粒子径の好ましい上限は20nmである。上記微粒子の平均1次粒子径が20nmを超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物中で上記微粒子に起因した光散乱が生じ、本発明の光半導体用熱硬化性組成物が白濁することがある。上記微粒子の平均1次粒子径のより好ましい下限は3nm、より好ましい上限は15nmである。

【0168】

上記微粒子は、金属元素を有するものである。上記微粒子は、該微粒子中に存在する金属元素の80%以上がAl、In、Ge、Sn、Ti、Zr及びHfで表される群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。これらの金属元素の占める割合が80%未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が余り高くならず、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光取り出し性が劣ることがある。

【0169】

上記微粒子は、上記金属元素を有するものであれば特に限定されないが、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率の向上性に優れることから、なかでも、ジルコニウムを有する微粒子が屈折率向上と光の透過性に優れることから好ましい。

【0170】

上記微粒子の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂(上記2官能シリコーン樹脂を含有する場合、上記シリコーン樹脂と上記2官能シリコーン樹脂との合計)100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は100重量部である。上記微粒子の配合量が1重量部未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が殆ど向上しないことがあり、100重量部を超えると、粘度の調整が困難になる。上記微粒子の配合量のより好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は80重量部である。

【0171】

上記微粒子の屈折率の好ましい下限は1.50である。上記微粒子の屈折率が1.50未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が上昇せず、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光取り出し性が不充分となることがある。なお、本明細書において、上記屈折率は、ナトリウムD線(589.3nm)に対する屈折率を測定温度20℃で屈折率計(アッペ式)を用いて測定した値である。

【0172】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、接着性付与のためにカップリング剤を含有してもよい。

上記カップリング剤としては特に限定されず、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 ω -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニ

10

20

30

40

50

ル - 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤等が挙げられる。これらカップリング剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0173】

上記カップリング剤の配合割合としては、上記シリコーン樹脂（上記2官能シリコーン樹脂を含有する場合、上記シリコーン樹脂と上記2官能シリコーン樹脂との合計）100重量部に対して、好ましい下限が0.1重量部、好ましい上限が5重量部である。上記カップリング剤の配合割合が0.1重量部未満であると、カップリング剤の配合効果が充分発揮されないことがあり、5重量部を超えると、余剰のカップリング剤が揮発し、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させたときに、膜減り等を起こすことがある。

【0174】

また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、粘度を調節するために、シリカ微粉末や高分子量シリコーン樹脂等が添加されていてもよい。特に、シリカ微粉末は、増粘性作用だけでなく、チキソ性付与剤としても働くため、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の流動性のコントロールや蛍光体の沈殿等の防止効果も出るために好ましい。

【0175】

上記シリカ微粉末の平均粒子径としては特に限定されないが、好ましい上限は100nmである。上記シリカ微粉末の平均粒子径が100nmを超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の透明性が低下することがある。

【0176】

また、上記シリカ微粉末は性能上、BET比表面積の好ましい下限が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましい上限が $500\text{ m}^2/\text{g}$ である。上記シリカ微粉末のBET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 未満であると、増粘効果及びチキソ性の改善効果が不充分であり、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ を超えると、シリカ微粉末の凝集が強くなり分散し難くなり好ましくない。

【0177】

このようなシリカ微粉末としては、例えば、Aerosil 50（比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 90（比表面積が $90\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 130（比表面積が $130\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 200（比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 300（比表面積が $300\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 380（比表面積が $380\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil OX50（比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil TT600（比表面積が $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil R972（比表面積が $110\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil R974（比表面積が $170\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil R202（比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil R812（比表面積が $260\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil R812S（比表面積が $220\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil R805（比表面積が $150\text{ m}^2/\text{g}$ ）、RY200（比表面積が $100\text{ m}^2/\text{g}$ ）、RX200（比表面積が $140\text{ m}^2/\text{g}$ ）（いずれも日本アエロジル社製）等が挙げられる。

【0178】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、必要に応じて、消泡剤、着色剤、蛍光体、変性剤、レベリング剤、光拡散剤、熱伝導性フィラー、難燃剤等の添加剤が配合されていてもよい。

【0179】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度としては特に限定されないが、好ましい下限は $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、好ましい上限が $5\text{ 万 mPa}\cdot\text{s}$ である。本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度が $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると、光半導体素子の封止剤として用いたときに、液ダレが起こり光半導体素子を封止できないことがあり、 $5\text{ 万 mPa}\cdot\text{s}$ を超えると、均一かつ正確に光半導体素子を封止できないことがある。本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度のより好ましい下限は $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、より好ましい上限が $1\text{ 万 mPa}\cdot\text{s}$ である。

なお、本明細書において、上記粘度は、E型粘度計（東機産業社製、TV-22型）を用いて25、5rpmの条件で測定した値である。

10

20

30

40

50

【0180】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、初期光線透過率が90%以上であることが好ましい。初期光線透過率が90%未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光学特性が不十分となる。なお、上記初期光線透過率は、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させた厚さ1mmの硬化物を用いて、波長400nmの光の透過率を日立製作所製「U-4000」を用いて測定した値である。

【0181】

また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐光性試験後の光線透過率の低下率が10%未満であることが好ましい。耐光性試験後の光線透過率の低下率が10%以上であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光学特性が不十分となる。なお、上記耐光性試験とは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させた厚さ1mmの硬化物に、高圧水銀ランプに波長340nm以下の光をカットするフィルターを装着し、100mW/cm²で24時間照射する試験であり、上記耐光試験後の光線透過率は、上記耐光性試験後の上記硬化物を用いて、波長400nmの光の透過率を日立製作所製「U-4000」を用いて測定した値である。

10

【0182】

また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐熱性試験後の光線透過率の低下率が10%未満であることが好ましい。耐熱性試験後の光線透過率の低下率が10%以上であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光学特性が不十分となる。なお、上記耐熱性試験とは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させた厚さ1mmの硬化物を150℃のオーブンに2000時間放置する試験であり、上記耐熱性試験後の光線透過率は、上記耐熱性試験後の上記硬化物を用いて、波長400nmの光の透過率を日立製作所製「U-4000」を用いて測定した値である。

20

【0183】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、上記一般式(1)で表される構造を有する硬化促進剤を含有するため、硬化させた硬化物が、優れた透明性、耐光性を有することに加え、極めて耐熱性に優れたものとなり、LED等の光半導体素子の封止剤として用いた場合、使用条件下で黄変が殆ど生じることがなく、基材等への密着性に優れたものとなる。

【0184】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物の製造方法としては特に限定されず、例えば、ホモディスペー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー、ニーダー、三本ロール、ピーズミル等の混合機を用いて、常温又は加温下で、上述した硬化促進剤、シリコーン樹脂、及び、必要に応じて上記熱硬化剤、酸化防止剤等の各所定量を混合する方法等が挙げられる。

30

【0185】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物の用途としては特に限定されないが、例えば、封止剤、ハウジング材、リード電極や放熱板等に接続するためのダイボンド材、発光ダイオード等の光半導体素子の発光素子をフリップチップ実装した場合のアンダーフィル材、発光素子上のパッシベーション膜として用いることができる。なかでも、光半導体素子からの発光による光を効率よく取り出すことのできる光半導体装置を製造できることから、封止剤、アンダーフィル材、ダイボンド材として好適に用いることができる。

40

【0186】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤もまた、本発明の1つである。

本発明の光半導体素子用封止剤を用いて発光素子を封止することで、光半導体素子を製造することができる。

【0187】

上記発光素子としては特に限定されず、例えば、上記光半導体素子が発光ダイオードである場合、例えば、基板上に半導体材料を積層して形成したものが挙げられる。この場合、半導体材料としては、例えば、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGa

50

InP、GaN、InN、AlN、InGaAlN、SiC等が挙げられる。

上記基板としては、例えば、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN単結晶等が挙げられる。また、必要に応じ基板と半導体材料の間にバッファ層が形成されていてもよい。上記バッファ層としては、例えば、GaN、AlN等が挙げられる。

【0188】

上記基板上へ半導体材料を積層する方法としては特に限定されず、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法等が挙げられる。

上記発光素子の構造としては、例えば、MIS接合、PN接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合、ダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一又は多重量子井戸構造とすることもできる。

10

【0189】

本発明の光半導体素子用封止剤を用いて上記発光素子を封止する場合、他の封止剤を併用してもよい。この場合、本発明の光半導体素子用封止剤で上記発光素子を封止した後、その周囲を上記他の封止剤で封止してもよく、上記発光素子を上記他の封止剤で封止した後、その周囲を本発明の光半導体素子用封止剤で封止してもよい。

上記その他の封止剤としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂、ガラス等が挙げられる。また、表面改質剤を含有すると液を塗布して表面に保護層を設けることもできる。

【0190】

本発明の光半導体素子用封止剤で発光素子を封止する方法としては特に限定されず、例えば、モールド型枠中に本発明の光半導体素子用封止剤を予め注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後、硬化させる方法、発光素子を挿入した型枠中に本発明の光半導体素子用封止剤を注入し硬化する方法等が挙げられる。

20

本発明の光半導体素子用封止剤を注入する方法としては、例えば、ディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等が挙げられる。更に、その他の封止方法としては、本発明の光半導体素子用封止剤を発光素子上へ滴下、孔版印刷、スクリーン印刷、又は、マスクを介して塗布し硬化させる方法、底部に発光素子を配置したカップ等に本発明の光半導体素子用封止剤をディスペンサー等により注入し、硬化させる方法等が挙げられる。

【0191】

本発明の光半導体用熱硬化性組成物及び/又は本発明の光半導体素子用封止剤を用いてなる光半導体素子もまた、本発明の1つである。

30

【0192】

図1及び図2は、本発明の光半導体素子用封止剤及び光半導体素子用ダイボンド材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図であり、図3は、本発明の光半導体素子用封止剤及び光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

【0193】

図1に示す光半導体素子は、発光素子11が放熱板16上に光半導体素子用ダイボンド材10を介して設置されており、発光素子11と、ハウジング材の上面から側面を通過して底面へ延長された2本のリード電極14とが金ワイヤー13でそれぞれ電氣的に接続されている。そして、発光素子11、光半導体素子用ダイボンド材10及び金ワイヤー13が本発明の光半導体素子用封止剤12で封止されている。

40

【0194】

図2は、光半導体素子用ダイボンド材が上述した金、銀、及び、銅からなる群より選択される少なくとも一種を含む粒子を含有することで高い導電性を有する場合の光半導体素子を示す。

図2に示す光半導体素子は、発光素子21が光半導体素子用ダイボンド材20を介して設置されており、ハウジング材25の上面から側面を通過して底面へ延長された2本のリード電極24のうち、一方のリード電極24の末端は、光半導体素子用ダイボンド材20とハ

50

ハウジング材 25 との間に形成され、光半導体素子用ダイボンド材 20 を介して発光素子 21 と電氣的に接続され、他方のリード電極 24 は、金ワイヤー 23 で発光素子 21 に電氣的に接続されている。そして、発光素子 21、光半導体素子用ダイボンド材 20 及び金ワイヤー 23 が本発明の光半導体素子用封止剤 22 で封止されている。

【0195】

図 3 に示す本発明の光半導体素子は、発光素子 31 がパンプ 33 を介して設置されており、発光素子 31 とハウジング材 35 との間に光半導体素子用アンダーフィル材 30 が形成されている。ハウジング材 35 の上面から側面を通して底面へ延長された 2 本のリード電極 34 は、それぞれ一方の末端がパンプ 33 とハウジング材 35 との間に形成されて発光素子 31 と電氣的に接続されている。そして、発光素子 31 及び光半導体素子用アンダーフィル材 30 が本発明の光半導体素子用封止剤 32 で封止されている。

10

図 3 に示す本発明の光半導体素子において、光半導体素子用アンダーフィル材 30 は、発光素子 31 とリード電極 34 とをパンプ 33 で接続した後、発光素子 31 の下方に形成された空間に横の隙間から充填することで形成される。

【0196】

本発明の光半導体素子は、具体的には、例えば、発光ダイオード、半導体レーザー、フォトカプラ等が挙げられる。このような本発明の光半導体素子は、例えば、液晶ディスプレイ等のバックライト、照明、各種センサー、プリンター、コピー機等の光源、車両用計測器光源、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、スイッチング素子等に好適に用いることができる。

20

【発明の効果】

【0197】

本発明によれば、硬化させた硬化物が、透明性、耐熱性及び耐光性に優れ、光半導体素子の封止剤として用いた場合に、ハウジング材への密着性に優れるとともに、長時間の使用条件下において黄変等の問題が生じることのない光半導体用熱硬化性組成物を提供できる。また、該光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤、及び、光半導体素子を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0198】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

30

【0199】

(合成例 1)

2000 mL の温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン (750 g)、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン (150 g) を入れ、50 で攪拌した。その中に水酸化カリウム (1.9 g) / 水 (250 g) をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから 50 で 6 時間攪拌した。その中に、酢酸 (2.1 g) を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン / 水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマー A を得た。ポリマー A の分子量は $M_n = 11000$ 、 $M_w = 25000$ であり、 $^{29}\text{Si-NMR}$ より $(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.90}(\text{GepMeSiO}_2/2)_{0.10}$

40

であり、3-グリシドキシプロピル基含有量 (Gep) は 14 モル%、エポキシ当量は 760 g/eq であった。なお、分子量は、ポリマー A (10 mg) にテトラヒドロフラン (1 mL) を入れ溶解するまで攪拌し、Waters 社製の測定装置 (カラムが昭和電工社製 Shodex GPC LF-804 (長さ 300 mm) × 2 本、測定温度が 40、流速が 1 mL/min 、溶媒がテトラヒドロフラン、標準物質がポリスチレン) を用いて GPC 測定により測定した。また、エポキシ当量は、JIS K-7236 に準拠して求めた。

【0200】

(合成例 2)

50

2000 mL の温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン (440 g)、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (160 g) を入れ 50 で攪拌した。その中に水酸化カリウム (1.2 g) / 水 (170 g) をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから 50 で 6 時間攪拌した。その中に、酢酸 (1.3 g) を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン / 水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマー B を得た。ポリマー B の分子量は $M_n = 2000$ 、 $M_w = 3800$ であり、 ^{29}Si -NMR より $(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.83}(\text{GepSiO}_3/2)_{0.17}$ であり、3 - グリシドキシプロピル基含有量 (Gep) は 22 モル%、エポキシ当量は 550 g / eq. であった。なお、ポリマー B の分子量及びエポキシ当量は、合成例 1 と同様にして求めた。

【0201】

(合成例 3)

2000 mL の温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン (440 g)、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン (160 g) を入れ 50 で攪拌した。その中に水酸化カリウム (1.2 g) / 水 (170 g) をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから 50 で 6 時間攪拌した。その中に、酢酸 (1.3 g) を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン / 水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマー C を得た。ポリマー C の分子量は $M_n = 2300$ 、 $M_w = 4800$ であり、 ^{29}Si -

NMR より $(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.84}(\text{EpSiO}_3/2)_{0.16}$

であり、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル) エチル基含有量 (Ep) は 22 モル%、エポキシ当量は 550 g / eq. であった。

なお、ポリマー C の分子量及びエポキシ当量は、合成例 1 と同様にして求めた。

【0202】

(合成例 4)

2000 mL の温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン (400 g)、トリメトキシメチルシラン (100 g)、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (100 g) を入れ 50 で攪拌した。その中に水酸化カリウム (1.3 g) / 水 (180 g) をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから 50 で 6 時間攪拌した。その中に、酢酸 (1.4 g) を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン / 水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマー D を得た。ポリマー D の分子量は $M_n = 3200$ 、 $M_w = 5400$ であり、 ^{29}Si -NMR より

$(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.71}(\text{MeSiO}_3/2)_{0.18}(\text{GepSiO}_3/2)_{0.11}$

であり、3 - グリシドキシプロピル基含有量 (Gep) は 15 モル%、エポキシ当量は 780 g / eq. であった。なお、ポリマー D の分子量及びエポキシ当量は、合成例 1 と同様にして求めた。

【0203】

(合成例 5)

2000 mL の温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン (350 g)、トリメトキシメチルシラン (125 g)、2 - (3, 4 - エポキシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン (125 g) を入れ 50 で攪拌した。その中に水酸化カリウム (1.2 g) / 水 (190 g) をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから 50 で 6 時間攪拌した。その中に、酢酸 (1.3 g) を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン / 水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマー E を得た。ポリマー E の分子量は $M_n = 2900$ 、 $M_w = 4600$ であり、 ^{29}Si -NMR より

10

20

30

40

50

$(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.65}(\text{MeSiO}_3/2)_{0.22}(\text{EpSiO}_3/2)_{0.13}$

であり、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量 (Ep) は 19 モル%、エポキシ当量は 660 g/eq. であった。なお、ポリマー E の分子量及びエポキシ当量は、合成例 1 と同様にして求めた。

【0204】

(合成例 6)

2000 mL の温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン (400 g)、トリメトキシメチルシラン (50 g)、テトラメトキシシラン (50 g)、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (100 g) を入れ 50 で攪拌した。その中に水酸化カリウム (1.3 g) / 水 (180 g) をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから 50 で 6 時間攪拌した。その中に、酢酸 (1.4 g) を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン/水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマー F を得た。ポリマー F の分子量は $M_n = 2600$ 、 $M_w = 3600$ であり、 ^{29}Si -NMR より

$(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.73}(\text{MeSiO}_3/2)_{0.09}(\text{GEpSiO}_3/2)_{0.10}(\text{SiO}_4/2)_{0.08}$

であり、3 - グリシドキシプロピル基含有量 (GEp) は 14 モル%、エポキシ当量は 760 g/eq. であった。なお、ポリマー F の分子量及びエポキシ当量は、合成例 1 と同様にして求めた。

【0205】

(合成例 7)

2000 mL の温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン (365 g)、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 (165 g)、トリメチルメトキシシラン (70 g) を入れ 50 で攪拌した。その中に水酸化カリウム (1.2 g) / 水 (160 g) をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから 50 で 6 時間攪拌した。その中に、酢酸 (1.3 g) を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン/水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマー G を得た。ポリマー G の分子量は $M_n = 2000$ 、 $M_w = 3500$ であり、 ^{29}Si -NMR より

$(\text{Me}_3\text{SiO}_1/2)_{0.12}(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.71}(\text{EpSiO}_3/2)_{0.17}$

であり、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量 (Ep) は 23 モル%、エポキシ等量は 560 g/eq. であった。なお、ポリマー G の分子量及びエポキシ当量は、合成例 1 と同様にして求めた。

【0206】

(実施例 1)

ポリマー A (100 g)、リカシッド MH - 700 G (酸無水物、新日本理化社製、25 g)、1, 5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン - 5 のテトラフェニルボレート塩 (DBN - K、硬化促進剤、北興化学社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P - EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

【0207】

(実施例 2)

ポリマー B (100 g)、リカシッド MH - 700 G (酸無水物、新日本理化社製、30 g)、1, 5 - ジアザビシクロ [4, 3, 0] ノネン - 5 のテトラフェニルボレート塩 (DBN - K、硬化促進剤、北興化学社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

ール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

【0208】

(実施例 3)

ポリマー B (100 g)、リカシッド MH-700 G (酸無水物、新日本理化社製、30 g)、2-エチル-4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレート (EMZ-K、硬化促進剤、北興化学社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

10

【0209】

(実施例 4)

ポリマー B (100 g)、リカシッド MH-700 G (酸無水物、新日本理化社製、30 g)、テトラフェニルホオスフオニウムテトラ-p-トリルボレート (TPP-MK、硬化促進剤、北興化学社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

20

【0210】

(実施例 5)

ポリマー B (100 g)、リカシッド MH-700 G (酸無水物、新日本理化社製、30 g)、テトラ-n-ブチルアンモニウムテトラフェニルボレート (硬化促進剤、アルドリッチ社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

30

【0211】

(実施例 6)

ポリマー B (100 g)、リカシッド MH-700 G (酸無水物、新日本理化社製、30 g)、テトラ-n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリフェニルボレート (P3B、硬化促進剤、昭和電工社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

40

【0212】

(実施例 7)

ポリマー B (100 g)、リカシッド MH-700 G (酸無水物、新日本理化社製、30 g)、テトラ-n-ブチルアンモニウム n-ブチルトリス-4-tert-ブチルフェニルボレート (BP3B、硬化促進剤、昭和電工社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色

50

透明であった。

【0213】

(実施例8)

ポリマーC(100g)、リカシッドMH-700G(酸無水物、新日本理化社製、30g)、BP3B(硬化促進剤、昭和電工社製、0.5g)、HOSTANOX O3(フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5g)、サンドスタブP-EPQ(リン系化合物、クラリアント社製、0.5g)を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100×3時間、130×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

10

【0214】

(実施例9)

ポリマーD(100g)、リカシッドMH-700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、BP3B(硬化促進剤、昭和電工社製、0.5g)、HOSTANOX O3(フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5g)、サンドスタブP-EPQ(リン系化合物、クラリアント社製、0.5g)を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100×3時間、130×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

20

【0215】

(実施例10)

ポリマーE(100g)、リカシッドMH-700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、BP3B(硬化促進剤、昭和電工社製、0.5g)、HOSTANOX O3(フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5g)、サンドスタブP-EPQ(リン系化合物、クラリアント社製、0.5g)を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100×3時間、130×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

【0216】

(実施例11)

ポリマーF(100g)、リカシッドMH-700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、BP3B(硬化促進剤、昭和電工社製、0.5g)、HOSTANOX O3(フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5g)、サンドスタブP-EPQ(リン系化合物、クラリアント社製、0.5g)を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100×3時間、130×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

30

【0217】

(実施例12)

ポリマーG(100g)、リカシッドMH-700G(酸無水物、新日本理化社製、30g)、BP3B(硬化促進剤、昭和電工社製、0.5g)、HOSTANOX O3(フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5g)、サンドスタブP-EPQ(リン系化合物、クラリアント社製、0.5g)を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体用熱硬化性組成物を得た。この光半導体用熱硬化性組成物を型に充填し、100×3時間、130×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

40

【0218】

(比較例1)

ポリマーA(100g)、リカシッドMH-700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、テトラ-n-ブチルアンモニウムブロマイド(硬化促進剤、アルドリッチ社製、0

50

. 5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

【0219】

(比較例 2)

ポリマー A (100 g)、リカシッド MH-700G (酸無水物、新日本理化社製、25 g)、ナトリウムテトラフェニルボレート (硬化促進剤、アルドリッチ社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

10

【0220】

(比較例 3)

ポリマー A (100 g)、リカシッド MH-700G (酸無水物、新日本理化社製、25 g)、1,8-ジアザピシクロ(5.4.0)ウンデセン-7 のオクチル酸塩 (UCAT SA 102、硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ (リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

20

【0221】

(比較例 4)

ポリマー A (100 g)、リカシッド MH-700G (酸無水物、新日本理化社製、25 g)、1,5-ジアザピシクロ[4,3,0]ノネン-5 のテトラフェニルボレート塩 (DBN-K、硬化促進剤、北興化学社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

30

【0222】

(比較例 5)

セロキサイド 2021 (脂環エポキシ樹脂、ダイセル化学工業社製、100 g)、リカシッド MH-700G (新日本理化社製、100 g)、BP3B (硬化促進剤、昭和電工社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ、(リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。硬化物は目視で無色透明であった。

40

【0223】

(比較例 6)

YX-8000 (水添ビスフェノール A エポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン社製、100 g)、リカシッド MH-700G (新日本理化社製、64 g)、BP3B (硬化促進剤、昭和電工社製、0.5 g)、HOSTANOX O3 (フェノール系化合物、クラリアント社製、0.5 g)、サンドスタブ P-EPQ、(リン系化合物、クラリアント社製、0.5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100 × 3 時間、130 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 mm の硬化物を得た。硬化物は目視で赤茶色がかった。

【0224】

(比較例 7)

50

V D T - 4 3 1 (ビニル基を有するポリシロキサン、G e l e s t 社製、4 5 g)、H M S - 0 3 1 (オルガノヒドロジェンポリシロキサン、G e l e s t 社製、5 5 g)、塩化白金酸のオクチルアルコール変性溶液 (P t 濃度 2 重量%、0 . 0 5 g) を入れ混合し、脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、1 0 0 × 3 時間、1 5 0 × 3 時間で硬化し、厚さ 1 m m の硬化物を得た。得られた硬化物は、目視で無色透明であった。

【 0 2 2 5 】

(評価)

実施例及び比較例で作製した封止剤及びその硬化物について以下の評価を行った。結果を表 1 及び表 2 に示した。

【 0 2 2 6 】

(1) 初期光線透過率

厚さ 1 m m の硬化物を用いて 4 0 0 n m の光線透過率を日立製作所社製 U - 4 0 0 0 を用いて測定を行った。

【 0 2 2 7 】

(2) 耐光性試験後の光線透過率

厚さ 1 m m の硬化物に高圧水銀ランプに 3 4 0 n m 以下をカットするフィルターを装着し、1 0 0 m W / c m ² で 2 4 時間照射し、4 0 0 n m の光線透過率を日立製作所社製 U - 4 0 0 0 を用いて測定を行った。なお、表 1 中、初期からの光線透過率の低下率が 5 % 未満の場合を「」、1 0 % 未満の場合を「」、1 0 ~ 4 0 % 未満の場合を「」、4 0 % 以上の場合を「」とした。

【 0 2 2 8 】

(3) 耐熱性試験後の光線透過率

厚さ 1 m m の硬化物を 1 5 0 のオーブンに 2 0 0 0 時間放置し、4 0 0 n m の光線透過率を日立製作所社製 U - 4 0 0 0 を用いて測定を行った。なお、表 1 中、初期からの光線透過率の低下率が 5 % 未満の場合を「」、1 0 % 未満の場合を「」、1 0 ~ 2 0 % 未満の場合を「」、2 0 % 以上の場合を「」とした。

【 0 2 2 9 】

(4) 密着性試験

アルミニウム、ポリフタルアミド樹脂 (P P A)、ポリブチレンテレフタレート樹脂 (P B T) に実施例及び比較例で調製した光半導体素子用封止剤を塗布し、1 0 0 × 3 時間、1 3 0 × 3 時間 (比較例 7 は 1 0 0 × 3 時間、1 5 0 × 3 時間) で硬化させ薄膜を作製し、J I S K - 5 4 0 0 に準拠し、すきま間隔 1 m m、1 0 0 個のます目で碁盤目テープ法を用いて密着性試験を行った。

なお、表 1 中、剥離個数 0 の場合を「」、剥離個数 1 ~ 7 0 の場合を「」、剥離個数 7 1 ~ 1 0 0 の場合を「」とした。

【 0 2 3 0 】

10

20

30

【表 1】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
初期透過率(%)		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
耐光性試験後(%)		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐熱性試験後(%)		△	△	△	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性	アルミ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PPA	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PBT	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

【表 2】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
初期透過率(%)		90	90	90	90	90	50	90
耐光性試験後(%)		○	○	○	○	△	△	◎
耐熱性試験後(%)		×	×	×	×	×	×	◎
密着性	アルミ	○	○	○	○	○	○	△
	PPA	○	○	○	○	○	○	×
	PBT	○	○	○	○	○	○	×

【産業上の利用可能性】

10

【0232】

本発明によれば、硬化させた硬化物が、透明性、耐熱性及び耐光性に優れ、光半導体素子の封止剤として用いた場合に、ハウジング材への密着性に優れるとともに、長時間の使用条件下において黄変等の問題が生じることのない光半導体用熱硬化性組成物を提供することができる。また、該光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤、及び、光半導体素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0233】

【図1】本発明の光半導体用封止剤及び光半導体素子用ダイボンド材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

20

【図2】本発明の光半導体用封止剤及び光半導体素子用ダイボンド材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】本発明の光半導体用封止剤及び光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

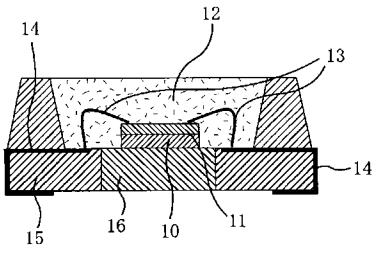
【符号の説明】

【0234】

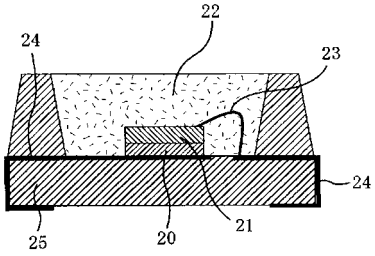
- 10、20 光半導体素子用ダイボンド材
- 11、21、31 発光素子
- 12、22、32 光半導体用封止剤
- 13、23 金ワイヤー
- 14、24、34 リード電極
- 15、25、35 ハウジング材
- 16 放熱板
- 30 光半導体用アンダーフィル材
- 33 パンプ

30

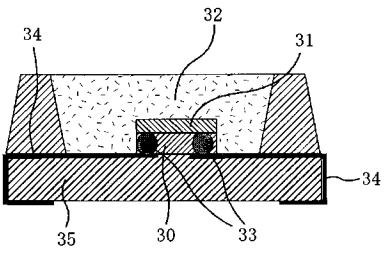
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 西村 貴史

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J036 AK17 DA04 DB06 DB15 FA12 GA02 GA03 GA06 GA28 HA12
JA07
4J246 AA03 AB01 BA02X BA020 BA03X BA030 BA07X BA070 BB02X BB020
BB022 CA14X CA140 CA24X CA240 CA67X CA670 CA68X CA680 FA081
FA131 FA421 FA461 FC061 FE04 FE32 GA01 GA20 GB11 GD08
HA16 HA29
4M109 AA01 BA01 CA04 CA10 CA21 EA04 EA10 EB04 EC05 EC09
EC11 GA01