

(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2011-246693

(P2011-246693A)

(43) 公開日 平成23年12月8日(2011.12.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	4J002
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	4M109
CO8K 5/00 (2006.01)	CO8K 5/00	
CO8K 3/00 (2006.01)	CO8K 3/00	
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30	F

審査請求 未請求 請求項の数 10 OL (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-90377 (P2011-90377)
 (22) 出願日 平成23年4月14日 (2011. 4. 14)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-105633 (P2010-105633)
 (32) 優先日 平成22年4月30日 (2010. 4. 30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002060
 信越化学工業株式会社
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
 (74) 代理人 100085545
 弁理士 松井 光夫
 (72) 発明者 浜本 佳英
 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越
 化学工業株式会社シリコン電子材料技術
 研究所内
 (72) 発明者 柏木 努
 群馬県安中市松井田町人見1-10 信越
 化学工業株式会社シリコン電子材料技術
 研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高接着性シリコン樹脂組成物及び当該組成物を使用した光半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 基板との接着力が強い光半導体素子封止用のシリコン樹脂組成物を提供し、信頼性の高い光半導体装置を提供する。

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン49~95質量部、(B-1) 両末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン、(B-2) 片末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖され、もう一方の末端がケイ素原子に結合した水酸基又はアルコキシ基で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン、(B-1)と(B-2)の質量比は90~99.9:10~0.1であり、合計は0.001~50質量部、(C) 1分子中に少なくとも3個のヒドロシル基を含有する分岐状オルガノヒドロジェンポリシロキサン0.01~20質量部、(D) 付加反応触媒、(E) 縮合触媒0.001~1質量部を含有するシリコン樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン

49～95質量部、

(B) 下記(B-1)及び(B-2)

(B-1) 両末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン

(B-2) 片末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖され、もう一方の末端がケイ素原子に結合した水酸基又はアルコキシ基で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン

10

(B-1)と(B-2)の質量比は90～99.9:10～0.1であり、(B-1)と(B-2)の合計は0.001～50質量部である、

(C) 1分子中に少なくとも3個のヒドロシリル基を含有する分岐状オルガノヒドロジェンポリシロキサン

0.01～20質量部、

(但し、(A)、(B)および(C)成分の合計は100質量部である)

(D) 付加反応触媒 触媒量、及び

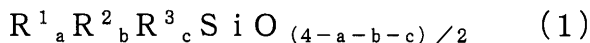
(E) 縮合触媒 (A)～(C)成分の合計100質量部に対し0.001～1質量部を含有するシリコーン樹脂組成物。

【請求項 2】

(A)成分が下記平均組成式(1)で示されるオルガノポリシロキサンからなる請求項1に記載のシリコーン樹脂組成物。

20

【化 1】



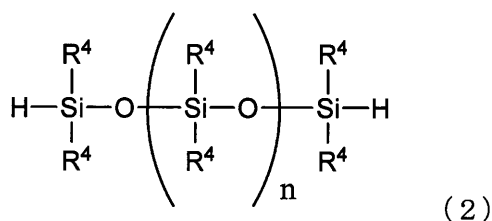
(式中、 R^1 は互いに独立に、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但しアルケニル基を有さずかつアリール基ではない。 R^2 はアリール基であり、 R^3 はアルケニル基であり、 a は0.4～1.0、 b は0～0.5、 c は0.05～0.5の数であり、但し $a+b+c=1.0～2.0$ である)

【請求項 3】

(B-1)が下記式(2)で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、

30

【化 2】

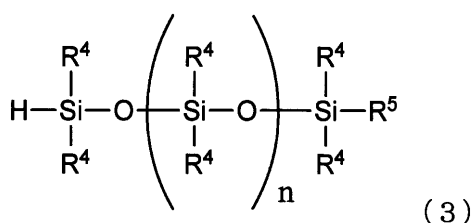


(式中、 R^4 は互いに独立に、アルケニル基を有さない、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 n は0～10の整数である)

40

(B-2)が下記式(3)で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンである請求項1又は2記載のシリコーン樹脂組成物。

【化 3】

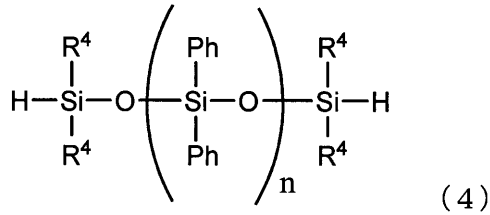


50

(式中、 R^4 は互いに独立に、アルケニル基を有さない、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 R^5 は水酸基、またはアルコキシ基であり、 n は 0 ~ 10 の整数である)

【請求項 4】

(B - 1) が下記式 (4) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、
【化 4】

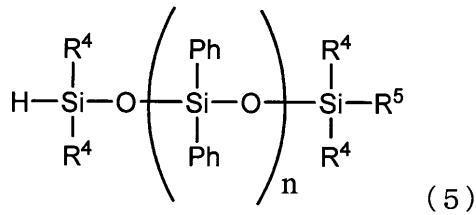


10

(式中、 R^4 は互いに独立に、アルケニル基を有さない、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 n は 0 ~ 10 の整数であり、Ph はフェニル基を意味する)

(B - 2) が下記式 (5) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンである請求項 3 記載のシリコーン樹脂組成物。

【化 5】



20

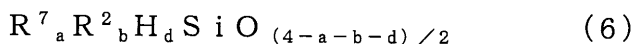
(式中、 R^4 は互いに独立に、アルケニル基を有さない、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 R^5 は水酸基、またはアルコキシ基であり、 n は 0 ~ 10 の整数であり、Ph はフェニル基を意味する)

【請求項 5】

(C) 成分が、下記平均組成式 (6) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンである請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物。

30

【化 6】



(式中、 R^7 は互いに独立に、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但しアルケニル基を有さずかつアリール基ではない。 R^2 はアリール基であり、 a は 0.6 ~ 1.5、 b は 0 ~ 0.5、 d は 0.4 ~ 1.0 の数であり、但し $a + b + d = 1.0 \sim 2.5$ である)

【請求項 6】

(A) ~ (C) 成分の合計質量に対しアリール基を 10 ~ 60 質量% 含む請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物。

40

【請求項 7】

(A) 成分のアルケニル基 1 当量に対し (B) 成分及び (C) 成分中のヒドロシリル基が合計 0.5 ~ 4.0 当量である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項 8】

(F) 接着付与剤を (A)、(B) 及び (C) 成分の合計 100 質量部に対し 0.001 ~ 10 質量部となる量でさらに含む請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項 9】

(G) 無機充填剤を (A)、(B) 及び (C) 成分の合計 100 質量部に対し 0.01 ~

50

300 質量部となる量でさらに含む請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のシリコーン樹脂組成物の硬化物を備える光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光半導体素子の封止材として有用なシリコーン樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光の強度が強くと発熱が大きい高輝度 LED が商品化され、一般照明などにも幅広く使用されるようになってきた。特許文献 1 には、フェニル系シリコーン樹脂にヒンダードアミン系光劣化防止剤を加えることで耐熱性、耐光安定性、及び耐候性に優れた封止材を提供できる旨の記載がある。しかし、該シリコーン樹脂組成物は耐光性、耐熱変色性、及び耐衝撃性には優れるが、長期間使用すると光劣化防止剤の効果がなくなり、フェニル基の劣化による樹脂の変色、およびシロキサン結合の切断による樹脂劣化が生じる。

【0003】

特許文献 2 は、LED の寿命を長くするために有用な、フェニル基含有オルガノポリシロキサンとヒドロジェンシロキサン末端オリゴフェニルシロキサンから構成されるシリコーン樹脂組成物を記載している。しかし該シリコーン樹脂組成物を光の強度が強くと発熱が大きい高輝度 LED パッケージに使用すると、LED パッケージの端やリードフレームの根元などでクラックの発生が見られる。特に、銀との接着性が悪く LED パッケージと銀フレームとの界面で剥離が見られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2005 - 272697 号公報

【特許文献 2】特表 2009 - 527622 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、基板との接着力が強い光半導体素子封止用のシリコーン樹脂組成物を提供し、信頼性の高い光半導体装置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】

本発明者は、上記目的を達成するために種々検討を行った結果、末端に水酸基又はアルコキシ基を有する直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン及び縮合触媒を含有する付加硬化型シリコーン樹脂組成物の硬化物が基板に対する優れた接着性を有する事を見出した。また、該シリコーン樹脂組成物は耐光性及び耐熱性に優れているため高強度の光や高熱条件下に曝してもクラックや剥離が生じず、ガス透過性が低いため硬化物の変色を防止することができる事を見出した。

【0007】

即ち、本願発明は、

(A) 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサン

49 ~ 95 質量部、

(B) 下記 (B - 1) 及び (B - 2)

(B - 1) 両末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン

(B - 2) 片末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖され、もう一方の末端がケイ素

10

20

30

40

50

原子に結合した水酸基又はアルコキシ基で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン

(B - 1) と (B - 2) の質量比は 90 ~ 99.9 : 10 ~ 0.1 であり、(B - 1) と (B - 2) の合計は 0.001 ~ 50 質量部である、

(C) 1 分子中に少なくとも 3 個のヒドロシリル基を含有する分岐状オルガノヒドロジェンポリシロキサン 0.01 ~ 20 質量部、

(但し、(A)、(B) および (C) 成分の合計は 100 質量部である)

(D) 付加反応触媒 触媒量、及び

(E) 縮合触媒 (A) ~ (C) 成分の合計 100 質量部に対し 0.001 ~ 1 質量部を含有するシリコーン樹脂組成物、及び該シリコーン樹脂組成物の硬化物を備える半導体装置に関する。

10

【発明の効果】

【0008】

本発明のシリコーン樹脂組成物は基板に対する優れた接着性を有する硬化物を提供することができる。また、該シリコーン樹脂組成物で高輝度 LED 等の光半導体素子を封止することにより、高耐熱性、高耐光性、耐変色性及び耐衝撃性に優れた信頼性の高い光半導体装置を提供でき、光半導体装置の封止材として非常に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】合成例 4 で製造したオルガノヒドロジェンポリシロキサンのガスクロマトグラフィ (GC) チャートである。

20

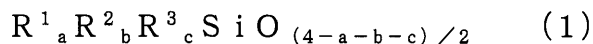
【発明を実施するための形態】

【0010】

(A) オルガノポリシロキサン

(A) 成分は 1 分子中に少なくとも 2 個のアルケニル基を含有するオルガノポリシロキサンであり、下記平均組成式 (1) で示されるオルガノポリシロキサンからなる。

【化 1】



(式中、 R^1 は互いに独立に、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但しアルケニル基を有さずかつアリール基ではない。 R^2 はアリール基であり、 R^3 はアルケニル基であり、 a は 0.4 ~ 1.0、 b は 0 ~ 0.5、 c は 0.05 ~ 0.5 の数であり、但し $a + b + c = 1.0 \sim 2.0$ である)

30

【0011】

上記式 (1) において、 R^1 は、炭素数 1 ~ 10、好ましくは炭素数 1 ~ 6 の一価炭化水素基であるのがよい。このような R^1 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、及びシアノエチル基等が挙げられる。

40

【0012】

上記式 (1) において、 R^2 はアリール基であり、炭素数 6 ~ 10 であることが好ましく、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が挙げられる。

【0013】

上記式 (1) において、 R^3 はアルケニル基であり、好ましくは炭素数 2 ~ 8、より好ましくは炭素数 2 ~ 6 である。このような R^3 としては、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、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等が挙げられ、中でも、ビニル基またはアリル基が好ましい。

50

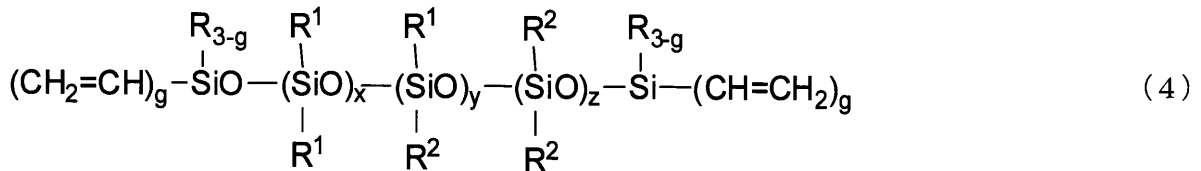
【0014】

該オルガノポリシロキサンとしては、主鎖がジオルガノシロキサン単位 (R_2SiO_2 / 2 単位) の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基 (R_3SiO_1 / 2 単位) で封鎖された直鎖状構造を有するオルガノポリシロキサンが挙げられる (前記式において、R は R^1 、 R^2 、または R^3 と同じ基を意味する)。中でも下記式 (4) で表される、両末端に各 1 以上のビニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンであって、25 における粘度が $10 \sim 1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $1,000 \sim 50,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ のものが作業性及び硬化性等の観点から好ましい。粘度は例えば回転粘度計により測定することができる。該直鎖状のオルガノポリシロキサンは分子鎖中に少量の分岐状構造を含有してもよい。

10

【0015】

【化2】



(式中、 R^1 及び R^2 は上述したとおりであり、R は R^1 または R^2 である。g は 1、2 又は 3 の整数である。)

20

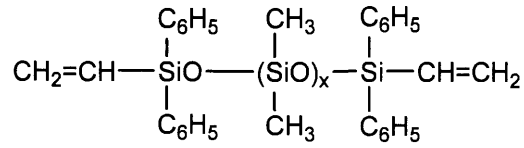
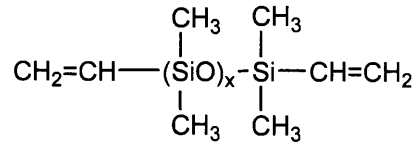
【0016】

上記式 (4) において、x、y 及び z は、 $1 \leq x + y + z \leq 1,000$ を満足する 0 又は正の整数であり、好ましくは $5 \leq x + y + z \leq 500$ 、より好ましくは $30 \leq x + y + z \leq 500$ であり、但し $0.5 < (x + y) / (x + y + z) \leq 1.0$ を満足する整数である。

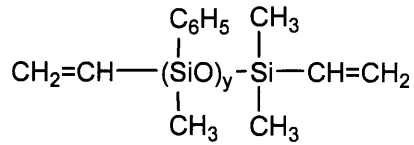
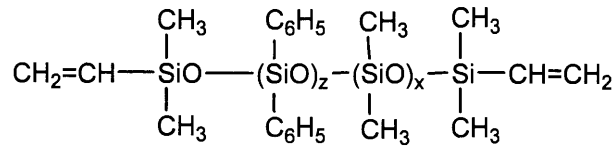
【0017】

このような上記式 (4) で表されるオルガノポリシロキサンとしては、具体的に下記のもの挙げられる。

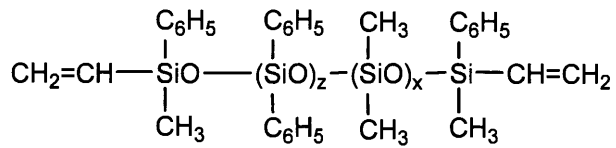
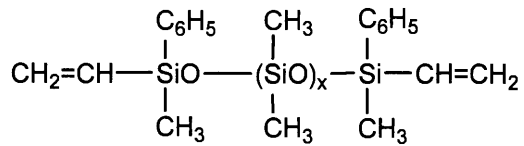
【化 3】



10



20

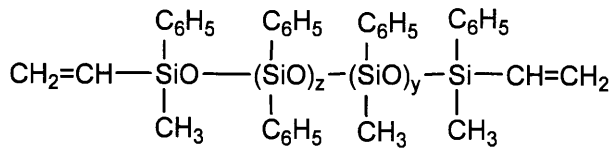
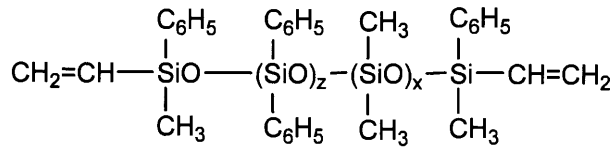
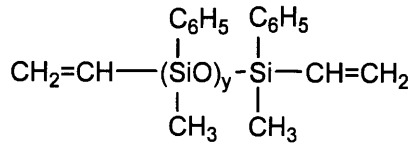


30

(上記式において、x、y、zは上述の通りである)

【0018】

【化4】



10

(上記式において、 x 、 y 、 z は上述の通りである)

【0019】

本発明の(A)成分の一部はレジン構造(即ち、三次元網状構造)のオルガノポリシロキサンであってよい。レジン構造のオルガノポリシロキサンは、 $\text{R}^6\text{SiO}_{1.5}$ 単位、 $\text{R}^5_k\text{R}^6_p\text{SiO}$ 単位及び $\text{R}^5_q\text{R}^6_r\text{SiO}_{0.5}$ 単位(前記式において、 R^5 はビニル基またはアリル基であり、 R^6 は上記 R^1 及び R^2 と同様の基であり、好ましくはフェニル基である。 k は0又は1、 p は1又は2の整数であり、但し $k+p=2$ であり、 q は1~3、 r は0~2整数であり、但し $q+r=3$ である)からなるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

20

【0020】

レジン構造のオルガノポリシロキサンは、 $\text{R}^6\text{SiO}_{1.5}$ 単位を a 単位、 $\text{R}^5_k\text{R}^6_p\text{SiO}$ 単位を b 単位、 $\text{R}^5_q\text{R}^6_r\text{SiO}_{0.5}$ 単位を c 単位とした場合、モル比で $(b+c)/a=0.01\sim 1$ 、好ましくは $0.1\sim 0.5$ 、 $c/a=0.05\sim 3$ 、好ましくは $0.1\sim 0.5$ となる量で構成されていることが好ましい。また、該オルガノポリシロキサンは、GPCにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量が $500\sim 10,000$ の範囲にあるものが好適である。

30

【0021】

レジン構造のオルガノポリシロキサンは、上記 a 単位、 b 単位、 c 単位に加えて、さらに、二官能性シロキサン単位や三官能性シロキサン単位を本発明の目的を損なわない範囲で少量含有してもよい。

【0022】

レジン構造のオルガノポリシロキサンは、上記 a 単位、 b 単位、 c 単位の単位源となる化合物を上記モル比となるように組み合わせ、例えば、酸の存在下で共加水分解反応を行なうことによって容易に合成することができる。

40

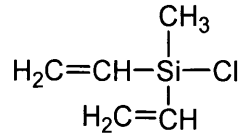
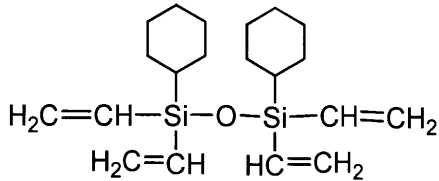
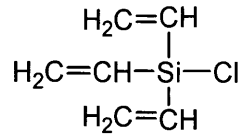
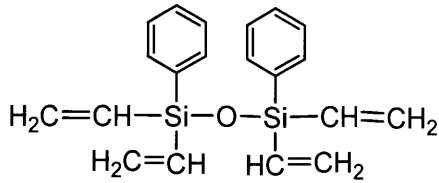
【0023】

a 単位源として、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、シクロペンチルトリクロロシラン、 n -プロピルトリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどを用いることができる。

【0024】

b 単位源として、下記のものを用いることができる。

【化5】

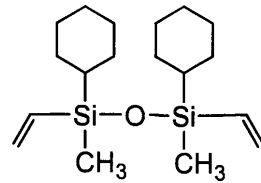
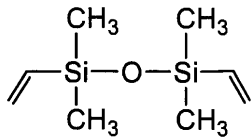


10

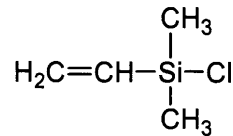
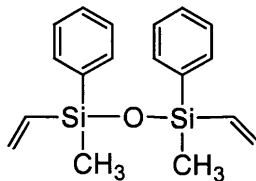
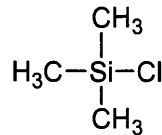
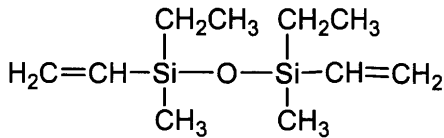
【0025】

c 単位源として、下記のものを用いることができる。

【化6】



20



30

【0026】

レジン構造のオルガノポリシロキサンは、硬化物の物理的強度及び表面のタック性を改善するために配合される。該オルガノポリシロキサンは(A)成分中に20~95質量%で配合されることが好ましく、より好ましくは40~90質量%である。レジン構造のオルガノポリシロキサンの配合量が少なすぎると、上記効果が十分達成されない場合があり、多すぎると組成物の粘度が著しく高くなり、硬化物にクラックが発生しやすくなる場合がある。(A)成分の配合量は、(A)~(C)成分の合計100質量部に対して、49~95質量部であるのがよい。

40

【0027】

(B) 直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン

(B) 直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサンは架橋剤として作用する。本発明は両末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B-1)、及び片末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖され、もう一方の末端がケイ素原子に結合した水酸基又はアルコキシ基で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン(B-2)を含む事の特徴とする。該(B-1)成分中及び(B-2)成分中のヒドロシル基と(A)オルガノポリシロキサン中のアルケニル基とが付加反応することにより架橋構造を形成する。また、(B-2)成分が水酸基または

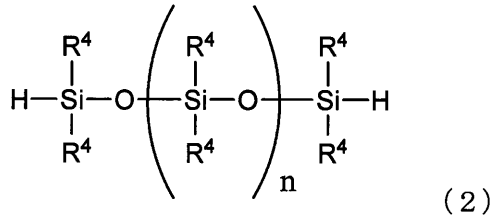
50

アルコキシ基を有することにより、(B-2)成分の分子間での加水分解縮合反応、及び(B-2)成分と基板表面に存在する水酸基との縮合反応を起こす。本発明のシリコン樹脂組成物は、付加反応と縮合反応を同時に起こして組成物を硬化することにより基板に対する接着力の高い硬化物を提供する。

【0028】

(B-1)両末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、下記式(2)で表される。

【化7】



10

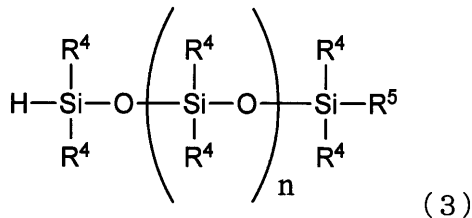
式中、 R^4 は互いに独立に、アルケニル基を有さない、置換もしくは非置換の一価炭化水素基である。 n は0~10の整数、好ましくは1~4の整数である。

【0029】

(B-2)片末端がケイ素原子に結合した水素原子で封鎖され、もう一方の末端がケイ素原子に結合した水酸基又はアルコキシ基で封鎖された直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、下記式(3)で表される。

20

【化8】



式中、 R^4 は互いに独立に、アルケニル基を有さない、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、 R^5 は水酸基、またはアルコキシ基である。アルコキシ基は炭素数1~8、特に炭素数1~4のアルコキシ基であることが好ましい。 n は0~10の整数、好ましくは1~4の整数である。(B)成分中の n の平均値が1未満であると加熱硬化する際にオルガノヒドロジェンポリシロキサンが揮発してしまい硬化不良になりやすいため好ましくない。

30

【0030】

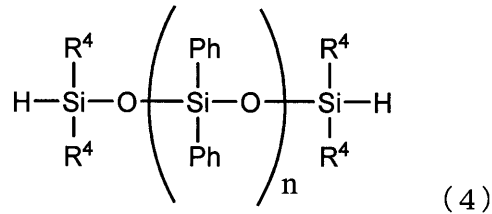
上記式(2)及び(3)において、 R^4 は互いに独立に、アルケニル基を有さない、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~6であるのがよい。このような R^4 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基及びこれらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、及びシアノエチル基等が挙げられる。中でも R^4 はメチル基またはフェニル基であることが好ましい。

40

【0031】

特に、(B-1)が下記式(4)で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、

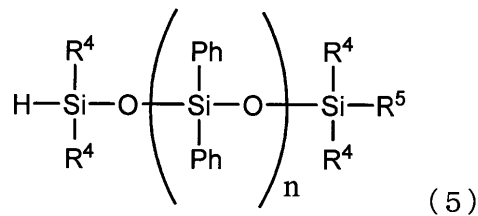
【化 9】



(式中、 R^4 及び n は上述の通りであり、 Ph はフェニル基を意味する)

(B - 2) が下記式 (5) で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンであるのが好ましい。 10

【化 10】



(式中、 R^4 、 R^5 及び n は上述の通りであり、 Ph はフェニル基を意味する) 20

【0032】

上記 (B - 1) と (B - 2) の質量比は、90 ~ 99.9 : 10 ~ 0.1 であり、好ましくは 93 ~ 99.5 : 7 ~ 0.5 である。(B - 2) が少なすぎると接着性が不十分となり、多すぎると硬化物中にシラノール基が残存し、熱や光が強い条件や水分が多く存在する条件でシロキサン結合が開裂するため接着助剤としての働きを十分得られず、また、クラックの発生やパッケージと銀フレームとの界面での剥離を起こし光半導体装置の信頼性を低下する。

【0033】

このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、公知の方法により調製することができ、例えば、 SiH 基を含むシロキサンとジアルコキシシランを強酸触媒の存在下で酸平衡化する事により合成できる。尚、本発明は両末端がケイ素原子に結合した水酸基又はアルコキシ基で封鎖されたオルガノヒドロジェンポリシロキサンを少量含んでいてもよい。 30

【0034】

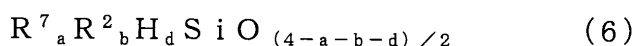
(B) 成分の配合量は、(A) ~ (C) 成分の合計 100 質量部に対して、(B - 1) 成分と (B - 2) 成分の合計が 0.001 ~ 50 質量部、好ましくは 5 ~ 40 質量部となる量である。

【0035】

(C) 分岐状オルガノヒドロジェンポリシロキサン

(C) 成分は、1 分子中に少なくとも 3 個、好ましくは少なくとも 4 個のヒドロシリル基を含有する分岐状オルガノヒドロジェンポリシロキサンであり、該ヒドロシリル基と (A) オルガノポリシロキサン中のアルケニル基とが付加反応することにより架橋構造を形成する。このような分岐状オルガノヒドロジェンポリシロキサンは下記平均組成式 (6) で表わされる。 40

【化 11】



(式中、 R^7 は互いに独立に、置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但しアルケニル基を有さずかつアリール基ではない。 R^2 はアリール基であり、 a は 0.6 ~ 1.5、 b は 0 ~ 0.5、 d は 0.4 ~ 1.0 の数であり、但し $a + b + d = 1.0 \sim 2.5$ で 50

ある)

【0036】

上記式(3)において、 R^7 は、炭素数1~10、好ましくは炭素数1~7の一価炭化水素基であるのがよい。このような R^7 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；クロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基、及びシアノエチル基等が挙げられる。

【0037】

上記式(3)において、 R^2 はアリール基であり、炭素数6~10であることが好ましく、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が挙げられる。また、 a は0.6~1.5、 b は0~0.5、 d は0.4~1.0の数であり、但し $a+b+d=1.0\sim 2.5$ を満たす数である。分子中ヒドロシリル基の位置は特に制限されず、分子鎖の末端であっても途中であってもよい。

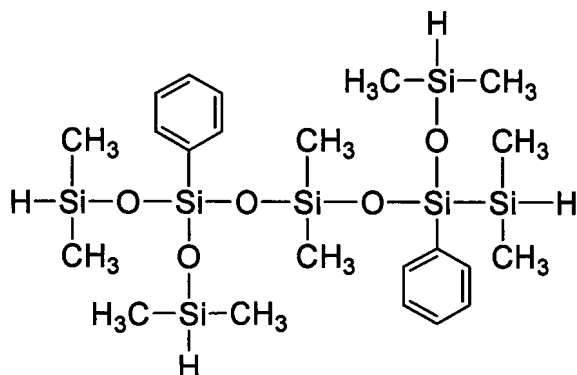
【0038】

このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)フェニルシラン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とから成る共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とから成る共重合体等が挙げられる。

【0039】

また、下記構造で示されるオルガノヒドロジェンポリシロキサンも用いることができる。

【化12】



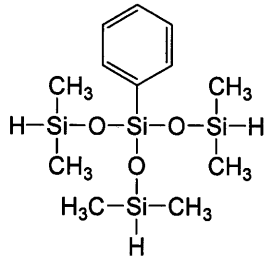
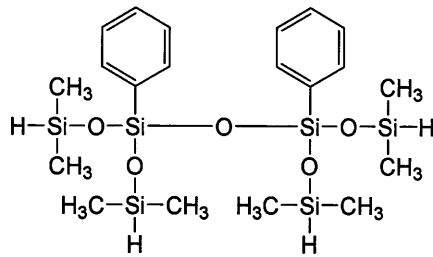
10

20

30

40

【化 1 3】



10

【0040】

(C) オルガノヒドロジェンポリシロキサンの分子構造は、環状または三次元網状構造のいずれであってもよいが、一分子中のケイ素原子の数（又は重合度）が3～100、好ましくは3～10であるのがよい。

20

【0041】

このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、公知の方法により調製することができ、例えば、 R Si H Cl_2 、 $\text{R}_3 \text{Si Cl}$ 、 $\text{R}_2 \text{Si Cl}_2$ 、 $\text{R}_2 \text{Si H Cl}$ （前記式においてRは、上記 R^7 または R^2 と同じ基を意味する）で示されるクロロシランを加水分解するか、加水分解して得られたシロキサンを、強酸触媒を用いて平衡化することにより得ることができる。

【0042】

(C) 成分の配合量は、(A)～(C)成分の合計100質量部に対して、0.01～20質量部、好ましくは0.1～15質量部である。(C)成分と(B)成分の配合量は、(A)成分の硬化有効量であり、(B)成分と(C)成分中のヒドロシリル基の合計当量が、(A)成分中のアルケニル基1当量対し、0.5～4.0当量、好ましくは0.8～2.0当量、さらに好ましくは0.9～1.5当量であることが好ましい。前記下限値未満では、付加反応が進行せず硬化物を得ることが困難であり、前記上限値超では未反応のヒドロシリル基が硬化物中に多量に残存するためゴム物性が経時的に変化する原因となる。

30

【0043】

本発明のシリコーン樹脂組成物は、アリアル基を(A)～(C)成分の合計質量に対し10～60質量%、好ましくは15～60質量%で含有するのがよい。該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るが、中でもフェニル基であることが好ましい。アリアル基が10質量%未満では硬化物のガス透過性が増大しLEDパッケージ内の銀面を腐食してLEDの輝度を低下するため好ましくない。前記上限値超では、信頼性が悪くなるため好ましくない。

40

【0044】

(D) 付加反応触媒

(D) 成分は(A)成分と(B)及び(C)成分の付加反応を促進するために配合する。付加反応触媒は、白金系、パラジウム系、及びロジウム系が使用できるが、コスト等の見地から白金族金属系触媒であることがよい。白金族金属系触媒としては、例えば、 $\text{H}_2 \text{Pt Cl}_6 \cdot m \text{H}_2 \text{O}$ 、 $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_6$ 、 $\text{KH Pt Cl}_6 \cdot m \text{H}_2 \text{O}$ 、 $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4$ 、 $\text{K}_2 \text{Pt Cl}_4 \cdot m \text{H}_2 \text{O}$ 、 $\text{Pt O}_2 \cdot m \text{H}_2 \text{O}$ （mは、正の整数）が挙げられる。また、前記白金族金属系触媒とオレフィン等の炭化水素、アルコールまたはビニル基含有オル

50

ガノポリシロキサンとの錯体等を用いることができる。上記触媒は単独でも、2種以上の組み合わせであってもよい。

【0045】

触媒はいわゆる触媒量で配合すればよい。白金族金属系触媒を使用する場合は、前記(A)～(C)成分の合計量100質量部に対し、白金族金属換算(質量)で好ましくは0.0001～0.2質量部、より好ましくは0.0001～0.05質量部となる量で使用するのがよい。

【0046】

(E)縮合触媒

縮合触媒は(B)成分の分子間における加水分解縮合反応、及び(B)成分と基板表面に存在する水酸基との縮合反応を促進するために配合する。縮合触媒としては、ジラウリン酸スズ、ジラウリン酸ジ n -ブチルスズ、ジオクトエートスズビス(2-エチルヘキサノエート)スズ、ビス(ネオデカノエート)スズ、ジ- n -ブチルジアセトキシスズ及びテトラブチルスズ等の錫(II)及び錫(IV)化合物、並びにチタンテトライソプロポキシド、チタンテトラオクトキシド、チタンテトラ n -ブトキシド、チタンブトキシドダイマー、チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド、チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)、チタンジオクチロキシビス(オクチレングリコレート)、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)などのチタン化合物、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、アルミニウムトリスアセトリアセテート、トリス(sec-ブトキシ)アルミニウムなどのアルミニウム化合物、ニッケルビスアセチルアセトネートなどのニッケル化合物、コバルトトリスアセチルアセトネートなどのコバルト化合物、亜鉛ビスアセチルアセトネートなどの亜鉛化合物、ジルコニウムテトラノルマルプロポキシド、ジルコニウムテトラノルマルブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノステアレートなどのジルコニウム化合物が挙げられる。上記触媒は単独でも、2種以上の組み合わせであってもよい。特に耐変色性が高く、反応性に富むジルコニウム系触媒のオルガチックスZ Aシリーズ(株式会社マツモト交商製)を用いることが好ましい。

【0047】

(E)成分の配合量は(A)～(C)成分の合計100質量部に対し0.001～1質量部、好ましくは0.001～0.1質量部となる量で使用される。前記上限値超では、硬化物の変色の原因となり、前記下限値未満では接着促進効果が低くなり好ましくない。

【0048】

(F)接着付与剤

本発明のシリコーン樹脂組成物は上述した(A)～(E)成分以外にさらに接着付与剤を配合してもよい。接着付与剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニ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、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メチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2(アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等や、トリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン及びそのオリゴマー等が挙げられる。これらの接着付与剤は、単独でも2種以上混合して使用してもよい。該接着付与剤は、(A)～(C)成分の合計100質量部に対し、0.001～10質量部、特に0

10

20

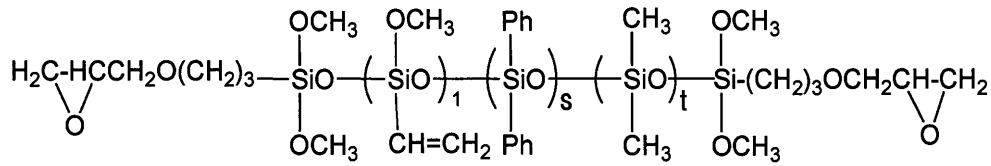
30

40

50

． 0 0 1 ~ 5 質量部となる量で配合することが好ましい。中でも下記式で示される接着付与剤を用いることが好ましい。

【化 1 4】



(式中、 s は 1 ~ 5 0 の整数、 t は 1 ~ 1 0 0 の整数である。)

10

【 0 0 4 9】

(G) 無機充填剤

本発明のシリコーン樹脂組成物は、硬化物に耐衝撃性、補強効果、LED光拡散効果、蛍光体沈降防止効果、または膨張率低減効果を付与する目的でさらに無機充填剤を配合することができる。無機充填剤は前記効果を奏するものであれば特に制限されるものではない。例えば、ヒュームドシリカ、ヒュームド二酸化チタン等の補強性無機充填剤、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、酸化第二鉄、カーボンブラック、及び酸化亜鉛等の非補強性無機充填剤等を使用することができる。無機充填剤は (A) ~ (C) 成分の合計 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 1 ~ 3 0 0 質量部、好ましくは 0 . 0 1 ~ 5 0 質量部で配合するのがよい。

20

【 0 0 5 0】

本発明のシリコーン樹脂組成物は、上述した (A) ~ (G) 成分以外に必要なに応じて公知の各種添加剤を配合することができる。各種添加剤としてはヒンダードアミン等の光劣化防止剤、ビニルエーテル類、ビニルアミド類、エポキシ樹脂、オキサタン類、アリルフタレート類、及びアジピン酸ビニル等の反応性希釈剤等が挙げられる。これらの各種添加剤は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。また、フェニル系シリコーンはジメチルシリコーンに比べて耐熱性が悪いので、酸化防止剤を適宜配合するのがよい。

【 0 0 5 1】

酸化防止剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、N , N ' - プロパン - 1 , 3 - ジイルビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオナミド]、チオジエチレンビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、6 , 6 ' - ジ - tert - ブチル - 2 , 2 ' - チオジ - p - クレゾール、N , N ' - ヘキサン - 1 , 6 - ジイルビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルプロピオンアミド)]、ベンゼンプロパン酸、3 , 5 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシ、C 7 - C 9 側鎖アルキルエステル、ジエチル [[3 , 5 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ホスフォネート、2 , 2 ' - エチリデンビス [4 , 6 - ジ - tert - ブチルフェノール]、3 , 3 ' , 3 ' ' , 5 , 5 ' , 5 ' ' - ヘキサ - tert - ブチル - a , a ' , a ' ' - (メシチレン - 2 , 4 , 6 - トリイル) トリ - p - クレゾール、カルシウムジエチルビス [[[3 , 5 - ビス (1 , 1 - ジメチルエチル) - 4 - ヒドロキシフェニル] メチル] ホスホネート]、4 , 6 - ビス (オクチルチオメチル) - o - クレゾール、4 , 6 - ビス (ドデシルチオメチル) - o - クレゾール、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3 - (5 - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレン ビス [3 - (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1 , 3 , 5 - トリス (3 , 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 - トリオン、1 , 3 , 5 - トリス [(4 - tert - ブチル - 3 - ヒドロキシ - 2 , 6 - キシリル) メチル] - 1 , 3 , 5 - トリ

30

40

50

アジン - 2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) - トリオン、6, 6' - ジ - tert - ブチル - 4, 4' - チオジ - m - クレゾール、ジフェニルアミン、N - フェニルベンゼンアミンと2, 4, 4 - トリメチルペンテンの反応生成物、2, 6 - ジ - tert - ブチル - 4 - (4, 6 - ビス (オクチルチオ) - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルアミノ) フェノール、3, 4 - ジヒドロ - 2, 5, 7, 8 - テトラメチル - 2 - (4, 8, 12 - トリメチルトリデシル) - 2 H - 1 - ベンゾピラン - 6 - オール、2', 3 - ビス [[3 - [3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル] プロピオニル]] プロピオノヒドライド、ジドデシル 3, 3' - チオジプロピオネート、及びジオクタデシル 3, 3' - チオジプロピオネート等が例示される。また、望ましくは I r g a n o x 2 4 5、2 5 9、2 9 5、5 6 5、1 0 1 0、1 0 3 5、1 0 7 6、1 0 9 8、1 1 3 5、1 1 3 0、1 4 2 5 W L、1 5 2 0 L、1 7 2 6、3 1 1 4、5 0 5 7 (チバジャパン株式会社) などが挙げられる。これらの酸化防止剤は2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0052】

シリコーン樹脂組成物は、上述した各成分を同時に、又は別々に、必要により加熱処理を加えながら攪拌、溶解、混合、及び分散させることにより調製される。通常は、使用前に硬化反応が進行しないように、(A) 成分と、(B) 及び(C) 成分とを2液に分けて保存し、使用時に該2液を混合して硬化を行う。特に、(A) 成分と(C) 成分を1液で保存すると脱水素反応を起こす危険性があるため(A) 成分と(C) 成分を分けて保存するのがよい。また、アセチレンアルコール等の硬化抑制剤を少量添加して1液として保存することもできる。

20

【0053】

攪拌等の操作は公知の装置を使用すればよく特に限定されないが、例えば、攪拌及び加熱装置を備えたライカイ機、3本ロール、ボールミル、及びプラネタリーミキサー等を用いることができ、前記装置を適宜組み合わせ使用してもよい。本発明のシリコーン樹脂組成物の回転粘度計により測定した25における粘度は、100~10,000,000 m P a · s、特に300~500,000 m P a · sであることが好ましい。

【0054】

シリコーン樹脂組成物の硬化条件は、特に制限されるものではないが、通常、40~250、好ましくは60~200で、5分~10時間、好ましくは30分~6時間で硬化させることができる。本発明のシリコーン樹脂組成物の硬化物は高い透明性を有し、かつLCP等のパッケージ材料や金属基板に非常によく接着するため、LED、フォトダイオード、CCD、CMOS、及びフォトカプラ等、光半導体素子の封止材として有用であり、特に高輝度LEDの封止に好適に使用できる。

30

【0055】

本発明のシリコーン樹脂組成物を使用して銀メッキしたリードフレームを封止する場合、銀メッキしたリードフレームはシリコーン樹脂組成物の濡れ性を高めるため、予めリードフレームの表面を表面処理しておくことが好ましい。このような表面処理は作業性や設備の保全等の観点から、紫外線処理、オゾン処理、及びプラズマ処理等の乾式法で行うのが好ましく、特にプラズマ処理が好ましい。また、プレモールドパッケージの材質は、シリコーン樹脂組成物の相溶性を高めるためにプレモールドパッケージ中のシリコーン成分の含有量が全有機成分の15質量%以上であることが好ましい。前記シリコーン成分とは、Si単位を有する化合物及びそのポリマーと定義されるものであり、シリコーン成分が全有機成分の15質量%未満であると、シリコーン樹脂組成物との相溶性が低下するため、樹脂封止する際にシリコーン樹脂組成物とプレモールドパッケージ内壁との間に隙間(空泡)が生じ、クラックの入り易い光半導体装置になるため好ましくない。

40

【0056】

本発明のシリコーン樹脂組成物は付加反応及び縮合反応により硬化し、基板に対する高い接着力を有する硬化物を提供する。該硬化物は、硬化物中に未反応の水酸基またはアルコキシ基を残存しないためガス透過性が低く、該硬化物により封止して得られる光半導体装置は、耐変色性及び反射効率の耐久性に優れた光半導体装置となる。

50

【 0 0 5 7 】

また、本発明のシリコン樹脂組成物の硬化物は、耐光性及び耐熱性に優れているため高強度の光や高熱条件下に曝してもクラックや剥離が生じず、該硬化物で高輝度LED等の光半導体素子を封止することにより、高耐熱性、高耐光性、耐変色性及び耐衝撃性に優れた信頼性の高い光半導体装置を提供できる。

【 実施例 】

【 0 0 5 8 】

以下、実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。尚、下記記載において部は質量部を示す。

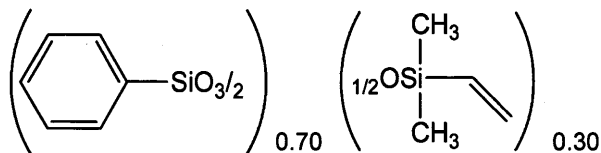
【 0 0 5 9 】

レジン構造のオルガノポリシロキサンの調製

[合成例 1]

フラスコにキシレン 1050 g、水 5143 g を加え、フェニルトリクロロシラン 2222 g (10.5 mol)、ビニルジメチルクロロシラン 543 g (4.50 mol)、キシレン 1575 g を混合したものを滴下した。滴下終了後 3 時間攪拌し、廃酸分離し水洗した。共沸脱水後に KOH 6 g (0.15 mol) 加え、150 で終夜加熱還流を行った。トリメチルクロロシラン 27 g (0.25 mol)、酢酸カリウム 24.5 g (0.25 mol) で中和し濾過後、溶剤を減圧留去し、下記平均式で示されるシロキサン樹脂 (樹脂 1) を合成した。ビニル当量は 0.195 mol / 100 g であった。

【 化 1 5 】

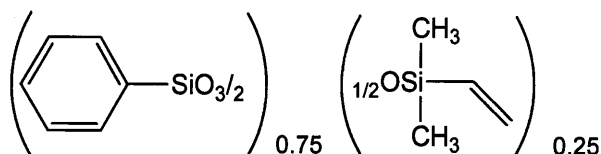


【 0 0 6 0 】

[合成例 2]

フラスコにキシレン 1005 g、水 5000 g を加え、フェニルトリクロロシラン 2222 g (10.5 mol)、ビニルジメチルクロロシラン 422 g (3.50 mol)、キシレン 1507 g を混合したものを滴下した。滴下終了後 3 時間攪拌し、廃酸分離し水洗した。共沸脱水後に KOH 6 g (0.15 mol) 加え、150 で終夜加熱還流を行った。トリメチルクロロシラン 27 g (0.25 mol)、酢酸カリウム 24.5 g (0.25 mol) で中和し濾過後、溶剤を減圧留去し、下記平均式で示されるシロキサン樹脂 (樹脂 2) を合成した。ビニル当量は 0.170 mol / 100 g であった。

【 化 1 6 】



【 0 0 6 1 】

[合成例 3]

フラスコにキシレン 1000 g、水 5014 g を加え、フェニルトリクロロシラン 2285 g (10.8 mol)、ビニルジメチルクロロシラン 326 g (2.70 mol)、キシレン 1478 g を混合したものを滴下した。滴下終了後 3 時間攪拌し、廃酸分離し水洗した。共沸脱水後に KOH 6 g (0.15 mol) 加え、150 で終夜加熱還流を行った。トリメチルクロロシラン 27 g (0.25 mol)、酢酸カリウム 24.5 g (0.25 mol) で中和し濾過後、溶剤を減圧留去し、下記平均式で示されるシロキサン樹脂

10

20

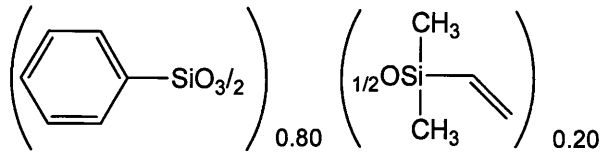
30

40

50

脂（樹脂 3）を合成した。ビニル当量は 0.131 mol / 100 g であった。

【化 17】



【0062】

(B) 直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサンの調製

10

[合成例 4]

フラスコにジフェニルジメトキシシラン 5376 g (22.0 mol)、アセトニトリル 151.8 g を仕込み 10 以下まで冷却し、以下の滴下反応を内温 10 以下で行った。濃硫酸 303.69 g を滴下し、水 940.36 g を 1 時間で滴下し、(HSiMe₂)₂O 2216 g (16.5 mol) を滴下し終夜攪拌した。廃酸分離を行い、水洗し、減圧留去を行い、直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン 1 を合成した。水素ガス発生量は 90.32 ml / g (SiH 基当量 0.403 mol / 100 g) であった。ガスクロマトグラフィー (GC) により測定したところ、得られた直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサン 1 は、両末端ヒドロジェンポリシロキサン (B-1) を 94.5 質量%、片末端ヒドロジェンポリシロキサン (B-2) を 5.5 質量% 含有するものであった。GC チャートを図 1 に示す。

20

【化 18】



30

(B-1) : 94.5 質量%

(B-2) : 5.5 質量%

(n = 2.0 (平均値)、式 (B-2) において、R はメチル基)

【0063】

ガスクロマトグラフィーによる測定は以下の装置及び測定条件により行った。

装置名：島津製作所(株)製 GC-2014

測定条件：キャリアガス ヘリウム、注入量 20 μl、カラム温度 50、検出器温度 300、昇温速度 5 / min、保持時間 60 min

【0064】

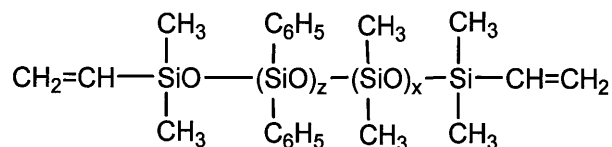
[実施例 1~3]

合成例 1~4 で調製した各成分及び以下の成分を表 1 に示す組成で混合し、シリコーン樹脂組成物を調製した。

40

(A) 下記式で示すメチルビニルフェニルポリシロキサン (ビニル基当量 0.0185 mol / 100 g)

【化 19】



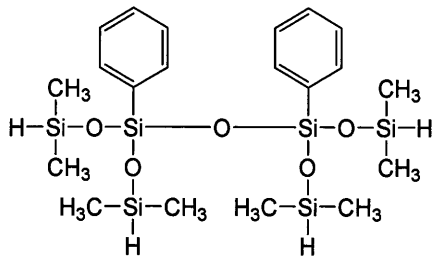
(分子量 11000、z = 30、x = 68)

50

(C) 下記式で示す分岐状オルガノヒドロジェンポリシロキサン：

水素ガス発生量 170.24 ml / g (SiH基当量 0.76 mol / 100 g)

【化20】



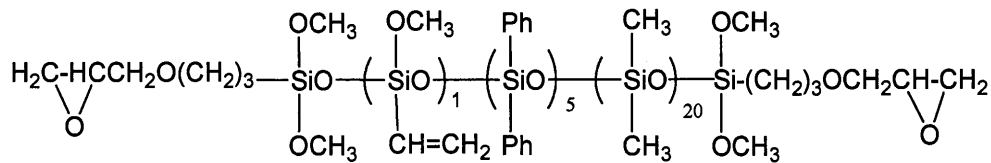
10

(D) 付加反応触媒：塩化白金酸のオクチルアルコール変性溶液（白金濃度 2 質量 %）

(E) 縮合触媒：オルガチックス Z A - 65（テトラ n - ブトキシジルコニウム、87 % n - ブタノール溶液、マツモト交商製）

(F) 接着付与剤：

【化21】



20

【0065】

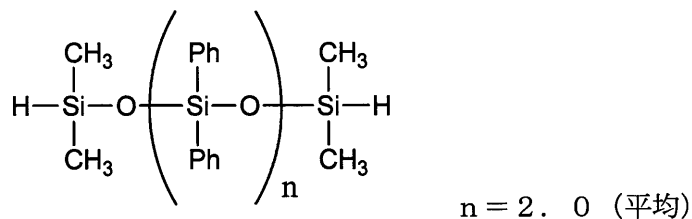
[比較例 1、2]

(B) 直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサンに替えて、下記のオルガノヒドロジェンポリシロキサンを使用した他は実施例と同様に、各成分を表 1 に示す組成で混合しシリコーン樹脂組成物を調製した。

(B') オルガノヒドロジェンポリシロキサン

水素ガス発生量 92.16 ml / g (SiH基当量 0.411 mol / 100 g)

【化22】



30

【0066】

実施例 1 ~ 3 および比較例 1、2 のシリコーン樹脂組成物を、150 / 4 時間にて加熱成型（縦 × 横 × 厚さ = 110 mm × 120 mm × 2 mm）して硬化物を形成し、外観を目視で観察した。また、JIS K 6301 に準拠して引張強度、硬度（A 型スプリング試験機を用いて測定）及び伸び率を測定した。さらに、透湿度を JIS K 7129 に準拠して Lyssey 法（装置名 Lyssey 社 L80-5000）により測定した。結果を表 1 に示す。

40

【0067】

接着力

銀メッキ銅版の上に実施例 1 ~ 3 及び比較例 1、2 の各シリコーン樹脂組成物を薄く塗付した上に、一辺が 5 mm のシリコンチップを 1 サンプルにつき 5 個置き、60 で 1 時間、さらに 150 で 4 時間硬化させることで接着試験片を作成した。作成した接着試験片に対し、ダイボンドテスター（装置名：Dage Series 4000 Bond

50

tester、テストスピード：200 μm/s、テスト高さ：10.0 μm、測定温度：25)を用いて切断時の接着力を測定し、破壊モードを顕微鏡で観察した。結果を表1に示す。

【0068】

光半導体装置の作製

底面に厚さ2 μmの銀メッキを施した銅製リードフレームを備えたカップ状のLED用プレモールドパッケージ(3 mm×3 mm×1 mm、開口部の直径2.6 mm)を減圧下でArプラズマ(出力100 W、照射時間10秒)処理し、底面のリードフレームにInGaN系青色発光素子の電極を銀ペースト(導電性接着剤)で接続すると共に、該発光素子のカウンター電極を金ワイヤーにてカウンターリードフレームに接続し、上記実施例1~3及び比較例1、2の各シリコン樹脂組成物をパッケージ開口部に充填し、60 で1時間、更に150 で4時間硬化させて封止し、光半導体装置を作製した。

【0069】

前記光半導体装置を、25 mAの電流を流して点灯させながら150 硫化水素雰囲気下で1000時間放置した後、パッケージ内の銀メッキ表面近傍の変色度合いを目視観察した。また、作成した光半導体装置を用い、表1に示す条件で温度サイクル試験と高温高湿点灯試験を行い、パッケージ界面のクラック及び剥離の有無、及びパッケージ内の銀メッキ表面近傍の変色度合いを目視観察した。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	
Si-H/Si-Vi比		1.1					
フェニル量		質量%	44.7	47.3	46.6	45.8	47.5
(A)	樹脂1	部	53			54.7	
	樹脂2	部		58.2			
	樹脂3	部			62.5		63.5
	メチルビニルフェニルポリシロキサン	部	20.8	18.9	18.8	20.8	18.9
(B)	直鎖状オルガノハイドロジェンポリシロキサン	部	16.5	16	11.4		
(C)	分岐状オルガノハイドロジェンポリシロキサン	部	6.5	6.9	6	7.3	6.1
(B)	オルガノハイドロジェンポリシロキサン	部				17.2	12.1
(D)	付加反応触媒	部	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(E)	縮合触媒	部	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
(F)	接着付与剤	部	4	4	4	4	4
硬化物特性	外観		無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	硬度	Type A	87	89	92	83	89
		Type D	25	32	43	22	40
	引張り強度	MPa	2.5	1.9	1.7	1.9	1.1
	伸び	%	80	65	40	65	25
	透湿度	g/m2*day	15	14	14	18	16
	接着力 5mm×5mm Kg/cm2、破壊モード		78 (全て凝集破壊)	75 (全て凝集破壊)	70 (全て凝集破壊)	59 (2/5界面剥離)	44 (3/5界面剥離)
	硫化試験 (150°C/1000hr 外観)		無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	温度サイクル試験 (-40⇄100°C/200回) 不良率、外観		0/5 無色透明	0/5 無色透明	0/5 無色透明	2/5(剥離) 無色透明	2/5(剥離) 無色透明
	高温高湿点灯試験 (60°C/90RH%/500hr) 不良率、外観		0/5 無色透明	0/5 無色透明	0/5 無色透明	2/5(剥離) 無色透明	3/5(剥離) 無色透明

(表中、フェニル基の質量%は、(A)～(C)成分の合計質量に対する(A)～(C)成分中のフェニル基の合計量の質量%である。)

【0071】

上記表1に示すように、アルコキシ基または水酸基を有する直鎖状オルガノヒドロジェンポリシロキサンを含有する本発明のシリコーン樹脂組成物を硬化して成る硬化物は銀メッキ銅板に対する接着力が非常に強く、該硬化物で封止した光半導体装置は温度サイクル試験及び高温高湿点灯試験において剥離及びクラックを生じなかった。また、透湿性が低く硫化試験でも変色が起こらなかった。これに対しアルコキシ基及び水酸基を有しないオルガノヒドロジェンポリシロキサンからなる比較例1及び2のシリコーン樹脂組成物は基板に対する接着力が低く、該組成物の硬化物からなる光半導体装置は温度サイクル試験及び高温高湿点灯試験において剥離及びクラックを生じた。

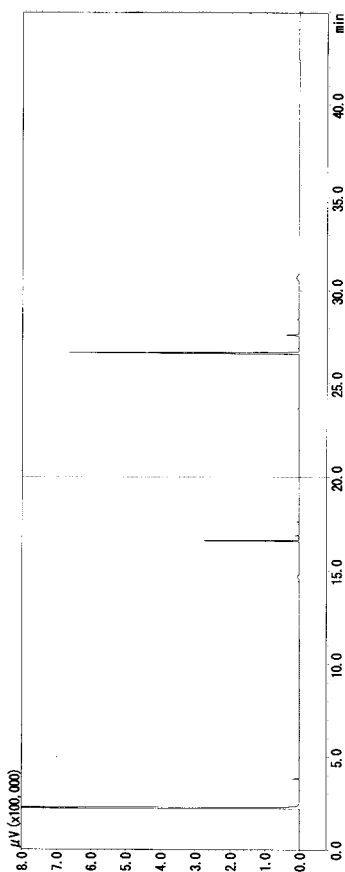
10

【産業上の利用可能性】

【0072】

本発明のシリコーン樹脂組成物は基板に対する接着力が非常に高く、ガス透過性が低い硬化物を与え、高耐熱性、高耐光性、耐変色性及び耐衝撃性に優れた信頼性の高い光半導体装置を提供できるため、特に高輝度LED等の光半導体素子の封止材として非常に有用である。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 L 23/31 (2006.01)

Fターム(参考) 4J002 CP04X CP13W CP14W DA037 DA116 DE107 DE117 DE167 DE237 DJ017
EX016 EX066 EX076 EX086 FD017 FD146 FD346 GQ03
4M109 AA01 EA10 GA01