

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6473440号
(P6473440)

(45) 発行日 平成31年2月20日(2019.2.20)

(24) 登録日 平成31年2月1日(2019.2.1)

(51) Int. Cl.	F I
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05
CO8L 83/04 (2006.01)	CO8L 83/04
HO1L 23/29 (2006.01)	HO1L 23/30
HO1L 23/31 (2006.01)	HO1L 33/56

請求項の数 9 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-504837 (P2016-504837)	(73) 特許権者	000110077 東レ・ダウコーニング株式会社 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成26年8月27日(2014.8.27)	(74) 代理人	100108453 弁理士 村山 靖彦
(65) 公表番号	特表2016-529331 (P2016-529331A)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43) 公表日	平成28年9月23日(2016.9.23)	(74) 代理人	100133400 弁理士 阿部 達彦
(86) 国際出願番号	PCT/JP2014/073118	(72) 発明者	西嶋 一裕 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング株式会社内
(87) 国際公開番号	W02015/030262	(72) 発明者	飯村 智浩 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ コーニング株式会社内
(87) 国際公開日	平成27年3月5日(2015.3.5)		
審査請求日	平成29年5月18日(2017.5.18)		
(31) 優先権主張番号	特願2013-177365 (P2013-177365)		
(32) 優先日	平成25年8月28日(2013.8.28)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一分子中にアルケニル基を少なくとも2個有し、式： $R^1_2SiO_{2/2}$ (式中、 R^1 はアリール基である。) で表されるシロキサン単位を含有するジオルガノポリシロキサン、

(B) 式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $R^2_2R^3SiO_{1/2}$ (式中、 R^2 は脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、 R^3 はアルケニル基である。) で表されるシロキサン単位、および式： $R^2_3SiO_{1/2}$ (式中、 R^2 は前記と同じである。) で表されるシロキサン単位からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量が異なる少なくとも2種のレジン状オルガノポリシロキサン{(A)成分100質量部に対して10~100質量部}、

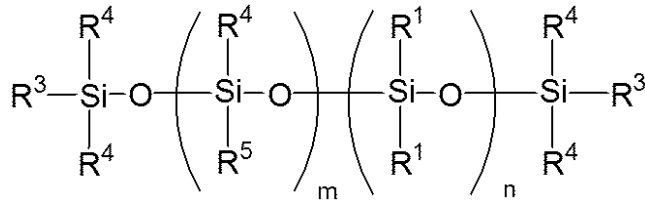
(C) 一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン{本成分中のケイ素原子結合水素原子が、(A)成分中と(B)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して0.1~10モルとなる量}、および

(D) 触媒量のヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコン組成物。

【請求項2】

(A)成分が、一般式：

【化1】



(式中、 R^1 はアリール基であり、 R^3 はアルケニル基であり、 R^4 は一価炭化水素基であり、 R^5 はアリール基を除く一価炭化水素基であり、 m は1～800の整数であり、 n は1～400の整数であり、但し、 $m \cdot n$ 、かつ $5 \leq m+n \leq 1,000$ である。)

で表されるオルガノポリシロキサンである、請求項1に記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項3】

(B)成分が、質量平均分子量の差が少なくとも1,000である2種のレジン状オルガノポリシロキサンである、請求項1又は2に記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項4】

さらに、(E)セリウム含有オルガノポリシロキサン(本組成物に対して、セリウム原子が質量単位で10～2,000ppmとなる量)を含有する、請求項1乃至3のいずれか1項に記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項5】

さらに、(F)ヒドロシリル化反応抑制剤{(A)成分～(C)成分の合計100質量部に対して0.01～3質量部}を含有する、請求項1乃至4のいずれか1項に記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項6】

さらに、(G)接着促進剤{(A)成分～(C)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部}を含有する、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項7】

さらに、(H)蛍光体(本組成物に対して0.1～70質量%となる量)を含有する、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項8】

請求項1乃至7のいずれか1項記載の硬化性シリコーン組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項9】

請求項1乃至7のいずれか1項に記載の硬化性シリコーン組成物の硬化物により光半導体素子が封止されている光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、硬化性シリコーン組成物、その硬化物、およびその組成物を用いた光半導体装置に関する。

【0002】

2013年8月28日に出願された日本特許出願番号2013-177365について優先権を主張し、参照によってその内容をここに取り込む。

【背景技術】

【0003】

硬化性シリコーン組成物は、発光ダイオード(LED)等の光半導体装置における半導体素子の封止材、保護コーティング材等に使用されている。このような硬化性シリコーン組成物としては、一分子中に平均2個以上のケイ素原子結合アルケニル基を有するジオルガノポリシロキサン、数平均分子量が2,000～5,000であり、式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位と式： $\text{R}_2\text{R}'\text{SiO}_{1/2}$ (式中、Rは脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、R'はアルケニル基である。)で表されるシロキサン単位から

10

20

30

40

50

なる、アルケニル基を有するレジン状オルガノポリシロキサン、一分子中に平均3個以上のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、接着促進剤、およびヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物（特許文献1参照）、一分子中にケイ素原子結合アルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサン、式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}$ （式中、Rは前記と同じ。）で表されるシロキサン単位、および式： $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ （式中、Rは前記と同じ。）で表されるシロキサン単位からなるレジン状オルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン、および白金族金属系触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物（特許文献2、3参照）等が知られている。

10

【0004】

このような硬化性シリコーン組成物では、レジン状オルガノポリシロキサンの含有量を増加させることにより、表面タックの少ない、適度な硬さおよび適度な強度を有する硬化物を得ることができるものの、得られる組成物の粘度が著しく高くなり、流動性や充填性が低下するという課題がある。

【0005】

粘度の上昇を抑制し、流動性や充填性を向上させるため、特許文献4には、一分子中にアルケニル基を少なくとも2個有するジオルガノポリシロキサン、式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $\text{R}_2\text{R}'\text{SiO}_{1/2}$ （式中、RおよびR'は前記と同じ。）で表されるシロキサン単位、および式： $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ （式中、Rは前記と同じ。）で表されるシロキサン単位からなり、質量平均分子量の異なる少なくとも2種のレジン状オルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなる硬化性シリコーン組成物が提案されている。

20

【0006】

しかし、これらの硬化性シリコーン組成物は、その硬化物のガス透過性が高いため、これを光の強度が強く、発熱が大きい高輝度LEDの封止材として用いると、腐食性ガスによる、封止材の変色や、LEDの基板にメッキされた銀の腐食による輝度の低下が生じるという課題がある。また、これらの硬化性シリコーン組成物に蛍光体を多量に配合して、LEDの封止材として用いると、光取り出し効率が低下するという課題もある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2000-129132号公報

【特許文献2】特開2000-198930号公報

【特許文献3】特開2001-002922号公報

【特許文献4】特開2007-131694号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

40

本発明の目的は、適度な硬さおよび強度を有する硬化物を形成するためにレジン状オルガノポリシロキサンを配合しても、得られる組成物の著しい粘度の上昇を抑制でき、流動性、充填性が優れ、かつ封止材として用いた場合に、ガスバリア性や光取り出し効率が優れる光半導体装置を作製できる硬化性シリコーン組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、
 (A) 一分子中にアルケニル基を少なくとも2個有し、式： $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ （式中、 R^1 はアリール基である）で表されるシロキサン単位を含有するジオルガノポリシロキサン、

50

(B)式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $\text{R}^2_2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ （式中、 R^2 は脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、 R^3 はアルケニル基である。）で表されるシロキサン単位、および式： $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ （式中、 R^2 は前記と同じである。）で表されるシロキサン単位からなり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量が異なる少なくとも2種のレジン状オルガノポリシロキサン{(A)成分100質量部に対して10~100質量部}、

(C)一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも2個有するオルガノポリシロキサン{本成分中のケイ素原子結合水素原子が、(A)成分中と(B)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して0.1~10モルとなる量}、および

(D)触媒量のヒドロシリル化反応用触媒から少なくともなることを特徴とする。

10

【0010】

また、本発明の硬化物は、上記の硬化性シリコーン組成物を硬化してなることを特徴とする。

【0011】

さらに、本発明の光半導体装置は、上記の硬化性シリコーン組成物の硬化物により光半導体素子が封止されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0012】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、適度な硬さおよび強度を有する硬化物を形成するためにレジン状オルガノポリシロキサンを配合しても、得られる組成物の著しい粘度の上昇を抑制でき、また、流動性、充填性が優れる。これを封止材として用いた場合に、ガスバリア性に優れ、初期の光取り出し効率が優れる光半導体装置を作製できる。

20

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の光半導体装置の一例であるLEDの断面図である。

【図2】本発明の硬化物の一例であるレンズの断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

はじめに、本発明の硬化性シリコーン組成物を詳細に説明する。

30

【0015】

(A)成分は本組成物の主剤であり、一分子中にアルケニル基を少なくとも2個有し、式： $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位を含有するジオルガノポリシロキサンである。(A)成分の分子構造は実質的に直鎖状であるが、その分子鎖の一部が多少分岐していてもよい。(A)成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、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が例示され、好ましくは、ビニル基である。このアルケニル基の結合位置は限定されず、例えば、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が挙げられる。また、(A)成分中のアルケニル基以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、(A)成分は、式： $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ で表されるシロキサン単位を含有する。式中、 R^1 はアリール基であり、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が例示され、好ましくは、フェニル基である。(A)成分はジフェニルシロキサン単位を含有することが好ましい。また、(A)成分の粘度は限定されず、25における粘度が、好ましくは、100~1,000,000mPa·sの範囲内、または、100~100,000mPa·sの範囲内である。

40

【0016】

(A)成分としては、例えば、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端メチルビニルフェニルシロキシ

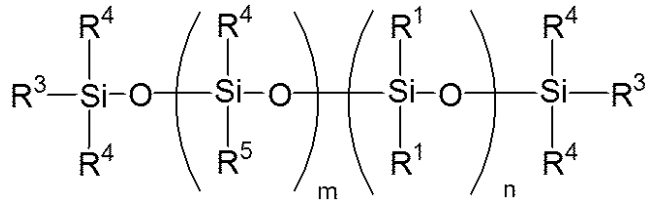
50

基封鎖ジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・ジナフチルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】

(A)成分は、一般式：

【化1】



で表されるジオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0018】

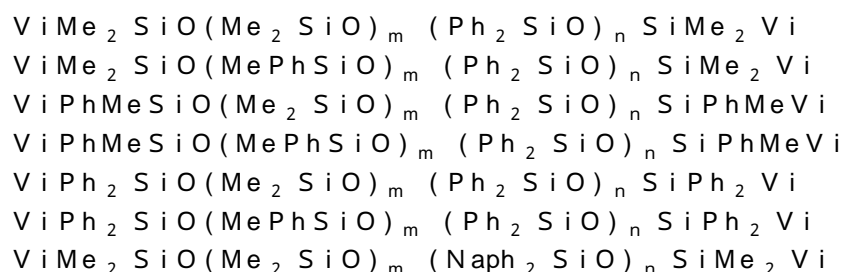
式中、 R^1 はアリール基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 R^3 はアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基が例示され、好ましくは、ビニル基である。また、式中、 R^4 は一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、式中、 R^5 はアリール基を除く一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、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等のアルケニル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基である。

【0019】

また、式中、 m は1~800の整数であり、 n は1~400の整数であり、但し、 m 、 n 、かつ5 $m+n$ 1,000である。好ましくは、 m は1~600の整数であり、 n は1~300の整数であり、但し、 m 、 n 、かつ5 $m+n$ 750であり、あるいは、 m は5~500の整数であり、 n は1~250の整数であり、但し、 m 、 n 、かつ5 $m+n$ 500である。これは、 n が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の屈折率が高くなり、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が向上するからである。

【0020】

(A)成分として、次のジオルガノポリシロキサンが例示される。なお、式中、Me、Vi、Ph、Naphは、それぞれ、メチル基、ビニル基、フェニル基、ナフチル基を示し、 m 、 n は前記と同じである。



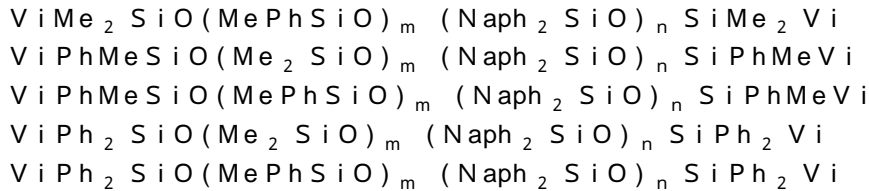
10

20

30

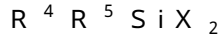
40

50

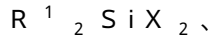


【0021】

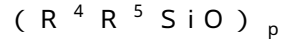
このような(A)成分を調製する方法は限定されず、例えば、一般式：



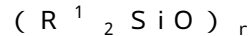
で表されるシラン化合物(I-1)と一般式：



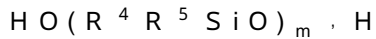
で表されるシラン化合物(I-2)、一般式：



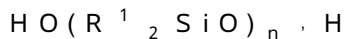
で表される環状シロキサン化合物(II-1)と一般式：



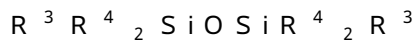
で表される環状シロキサン化合物(II-2)、あるいは一般式：



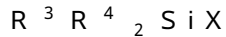
で表される直鎖状オルガノシロキサン(III-1)と一般式：



で表される直鎖状オルガノシロキサン(III-2)を、一般式：



で表されるジシロキサン(IV)および/または一般式：



で表されるシラン化合物(V)と、酸またはアルカリの存在下、加水分解・縮合反応させる方法が挙げられる。

【0022】

式中、 R^1 はアリアル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 R^3 はアルケニル基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 R^4 は一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 R^5 はアリアル基を除く一価炭化水素基であり、前記と同様の基が例示される。また、式中、 m' および n' はそれぞれ1~100の整数である。また、式中、 p および r は3以上の整数である。また、式中、 X は、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基等のアシロキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子；または水酸基である。

【0023】

上記シラン化合物(I-1)としては、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン；ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジプロピルジクロロシラン、メチルエチルジクロロシラン、フェニルメチルジクロロシラン等のジハロシラン；ジメチルジヒドロキシシラン、ジエチルジヒドロキシシラン、ジプロピルジヒドロキシシラン、メチルエチルジヒドロキシシラン、フェニルメチルジヒドロキシシラン等のジヒドロキシシランが例示される。

【0024】

また、上記シラン化合物(I-2)としては、ジフェニルジメトキシシラン、ジナフチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジナフチルジエトキシシラン等のジアルコキシシラン；ジフェニルジクロロシラン、ジナフチルジクロロシラン等のジハロシラン；ジフェニルジヒドロキシシラン、ジナフチルジヒドロキシシラン等のジヒドロキシシランが例示される。

【0025】

また、上記環状シロキサン化合物(II-1)としては、環状ジメチルシロキサン、環状

10

20

30

40

50

ジエチルシロキサン、環状メチルフェニルシロキサン、環状メチルナフチルシロキサンの環状ジオルガノシロキサンが例示される。

【0026】

また、上記環状シロキサン化合物(II-2)としては、環状ジフェニルシロキサン、環状ジナフチルシロキサンの環状ジオルガノシロキサンが例示される。

【0027】

また、上記直鎖状オルガノシロキサン(III-1)としては、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジエチルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジプロピルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルフェニルポリシロキサン等の分子鎖両末端シラノール基封鎖ジオルガノシロキサンが例示される。

10

【0028】

また、上記直鎖状オルガノシロキサン(III-2)としては、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジナフチルポリシロキサン等の分子鎖両末端シラノール基封鎖ジオルガノシロキサンが例示される。

【0029】

また、上記ジシロキサン(IV)としては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラエチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサンが例示される。

20

【0030】

また、上記シラン化合物(V)としては、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルメチルフェニルメトキシシラン、ビニルメチルナフチルメトキシシラン、ビニルジフェニルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルメチルフェニルエトキシシラン、ビニルメチルナフチルエトキシシラン、ビニルジフェニルエトキシシラン等のアルコキシシラン；ビニルジメチルアセトキシシラン、ビニルメチルフェニルアセトキシシラン、ビニルメチルナフチルアセトキシシラン、ビニルジフェニルアセトキシシラン等のアセトキシシラン；ビニルジメチルクロロシラン、ビニルメチルフェニルクロロシラン、ビニルメチルナフチルクロロシラン、ビニルジフェニルクロロシラン等のハロシラン；ビニルジメチルヒドロキシシラン、ビニルメチルフェニルヒドロキシシラン、ビニルメチルナフチルヒドロキシシラン、ビニルジフェニルヒドロキシシラン等のヒドロキシシランが例示される。

30

【0031】

上記酸としては、塩酸、酢酸、蟻酸、硝酸、シュウ酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、多価カルボン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、イオン交換樹脂が例示される。

【0032】

上記アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；酸化マグネシウム、酸化カルシウム等の酸化物が例示される。

【0033】

また、上記の調製方法において、有機溶剤を使用することができる。使用できる有機溶剤としては、芳香族あるいは脂肪族炭化水素およびこれらの2種以上の混合物が例示される。好ましい有機溶剤としては、トルエン、キシレンが例示される。

40

【0034】

また、上記の調製方法において、未反応の環状シロキサン化合物等の揮発分を除去するために、多量の溶剤による抽出あるいは高温減圧下での除去等を行うことができる。揮発分の含有量は、10質量%以下であることが好ましく、さらには、5質量%以下であることが好ましい。

【0035】

(B)成分は本組成物の硬化物に適度な硬さおよび強度を付与するための成分であり、式： $\text{SiO}_{4/2}$ で表されるシロキサン単位、式： $\text{R}^2_2\text{R}^3\text{SiO}_{1/2}$ で表されるシロキ

50

サン単位、および式： $R^2_3SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位からなるレジン状オルガノポリシロキサンである。式中、 R^2 は脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピ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、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、式中、 R^3 はアルケニル基であり、ビニル基、アリル基、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が例示され、好ましくは、ビニル基である。

【0036】

また、(B)成分はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量が異なる少なくとも2種のレジン状オルガノポリシロキサンであり、好ましくは、質量平均分子量の差が少なくとも1,000である2種のレジン状オルガノポリシロキサン、質量平均分子量の差が少なくとも1,500である2種のレジン状オルガノポリシロキサン、あるいは、質量平均分子量の差が少なくとも2,000である2種のレジン状オルガノポリシロキサンである。(B)成分が2種のレジン状オルガノポリシロキサンからなる場合、高分子量のものとの割合は限定されないが、その質量比(高分子量のもの質量：低分子量のもの質量)が50:50~5:95の範囲内であることが好ましい。なお、(B)成分のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量は限定されないが、好ましくは、いずれも100~10,000の範囲内である。

【0037】

(B)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して10~100質量部の範囲内となる量であり、好ましくは、20~100質量部の範囲内となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる硬化物の硬さが低下し、表面タックが生じるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の粘度が著しく高くなったり、得られる硬化物の硬さが著しく高くなるからである。

【0038】

(C)成分は本組成物の架橋剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(C)成分の分子構造としては、例えば、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、環状、レジン状が挙げられ、好ましくは、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、レジン状である。(C)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は限定されず、例えば、分子鎖末端および/または分子鎖側鎖が挙げられる。また、(C)成分中の水素原子以外のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、プロピ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、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロゲン化アルキル基が例示され、好ましくは、メチル基、フェニル基である。また、(C)成分の粘度は限定されないが、25における粘度が、好ましくは、1~10,000 mPa·sの範囲内、または、1~1,000 mPa·sの範囲内である。

【0039】

このような(C)成分としては、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、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-グリシドキシプロピル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1,5-ジグリシドキシプロピル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1-グリシドキシプロピル-5-トリメトキシシリルエチル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、分子鎖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、分子鎖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、分子鎖両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖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

10

20

30

40

50

ルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイ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、トリメトキシシランの加水分解縮合物、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位とからなる共重合体、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{3/2}$ 単位とからなる共重合体、およびこれらの2種以上の混合物が例示される。

【0040】

(C)成分の含有量は、(A)成分中と(B)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.5~5モルの範囲内となる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の耐熱性が低下する傾向があるからである。

10

【0041】

(D)成分は本組成物の硬化を促進するためのヒドロシリル化反応用触媒であり、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、好ましくは、白金系触媒である。この白金系触媒としては、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金のオレフィン錯体、白金のアルケニルシロキサン錯体等の白金系化合物が例示される。

【0042】

(D)成分の含有量は触媒量であり、好ましくは、本組成物に対して、この触媒中の金属原子が質量単位で0.01~1,000ppmの範囲内となる量である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物の硬化が十分に進行しなくなるおそれがあるからであり、一方、上記範囲の上限を超えても硬化が著しく促進されるものではなく、むしろ硬化物に着色等の問題を生じるおそれがあるからである。

20

【0043】

本組成物は上記(A)成分~(D)成分から少なくともなるが、得られる硬化物の熱エージングによるクラックを抑制するため、その他任意の成分として、(E)セリウム含有オルガノポリシロキサンを含んでもよい。(E)成分は、例えば、塩化セリウムまたはカルボン酸のセリウム塩と、シラノール基含有オルガノポリシロキサンのアルカリ金属塩との反応により調製することができる。

30

【0044】

上記カルボン酸のセリウム塩としては、2-エチルヘキサン酸セリウム、ナフテン酸セリウム、オレイン酸セリウム、ラウリン酸セリウム、およびステアリン酸セリウムが例示される。

【0045】

また、上記シラノール基含有オルガノポリシロキサンのアルカリ金属塩としては、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンのカリウム塩、分子鎖両末端がシラノール基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンのナトリウム塩、分子鎖片末端がシラノール基で封鎖され、一方の分子鎖片末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンのカリウム塩、および分子鎖片末端がシラノール基で封鎖され、一方の分子鎖片末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖されたジオルガノポリシロキサンのナトリウム塩が例示される。なお、このオルガノポリシロキサン中のケイ素原子に結合する基としては、メチル基、エチル基、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、n-ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、およびドデシル基等の炭素数が1~12個のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、およびナフチル基等の炭素数が6~20個のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、およびフェニルプロピル基等の炭素数が7~20個のアラルキル基；ならびにこれらの基の水素原子の一部または全部をフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換し

40

50

た基が例示される。

【0046】

上記の反応は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、およびブタノール等のアルコール；トルエン、およびキシレン等の芳香族炭化水素；ヘキサン、およびヘプタン等の脂肪族炭化水素；ミネラルスピリット、リグロイン、および石油エーテル等の有機溶媒中で、室温もしくは加熱することにより行われる。また、得られる反応生成物は、必要に応じて有機溶媒や低沸点成分を留去したり、沈析物をろ過することが好ましい。また、この反応を促進するために、ジアルキルホルムアミド、ヘキサアルキルホスホアミド等を添加してもよい。このようにして調製されるセリウム含有オルガノポリシロキサン中のセリウム原子の含有量は0.1～5質量%の範囲内であるものが好ましい。

10

【0047】

(E)成分の含有量は限定されないが、好ましくは、本組成物に対するセリウム原子が質量単位で10～2,000ppmの範囲内となる量、20～2,000ppmの範囲内となる量、20～1,000ppmの範囲内となる量、あるいは、20～500ppmの範囲内となる量である。これは、(E)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の耐熱性を向上することができ、一方、上記範囲の上限以下であると、光半導体デバイスに用いた場合の発光色度変化を少なくすることができるからである。

【0048】

本組成物は、常温での可使用時間を延長し、保存安定性を向上させるための任意の成分として、(F)ヒドロシリル化反応抑制剤を含んでもよい。このような(F)成分としては、1-エチルシクロヘキサン-1-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、および2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、および3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、および1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン等のメチルアルケニルシロキサンオリゴマー；ジメチルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン、およびメチルビニルビス(3-メチル-1-ブチン-3-オキシ)シラン等のアルキンオキシシラン、ならびにトリアリルイソシアヌレート系化合物が例示される。

20

【0049】

(F)成分の含有量は限定されないが、好ましくは、上記(A)成分～(C)成分の合計100質量部に対して0.01～3質量部の範囲内、または、0.01～1質量部の範囲内である。これは、(F)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、本組成物の適度な可使用時間を有し、一方、上記範囲の上限以下であると、適度な作業性を有するからである。

30

【0050】

また、本組成物は、硬化中に接触している基材への接着性を更に向上させるために、(G)接着促進剤を含んでもよい。このような(G)成分としては、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に1個または2個以上有する有機ケイ素化合物が好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、およびメトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。また、この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、アルキル基、アルケニル基、アリーール基、アラルキル基、およびハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、および4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、および3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；4-オキシラニルブチル基、および8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；イソシアネート基；イソシアヌレート基；ならびに水素原子が例示される。

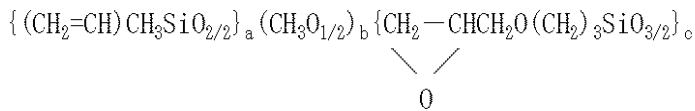
40

【0051】

50

この有機ケイ素化合物は、本組成物中の脂肪族不飽和炭化水素基またはケイ素原子結合水素原子と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合脂肪族不飽和炭化水素基またはケイ素原子結合水素原子を有することが好ましい。この有機ケイ素化合物の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピ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等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、式：

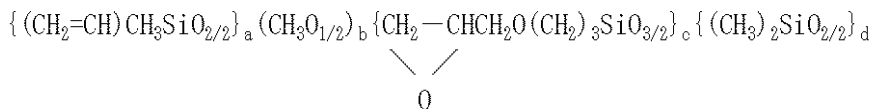
【化2】



(式中、a、b、およびcは正数である。)

で示されるシロキサン化合物、式：

【化3】



(式中、a、b、c、およびdは正数である。)

で示されるシロキサン化合物が例示される。この接着促進剤は低粘度液状であることが好ましく、その粘度は限定されないが、25において1~500mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0052】

(G)成分の含有量は限定されないが、好ましくは、上記(A)成分~(C)成分の合計100質量部に対して0.01~10質量部の範囲内、または、0.1~3質量部の範囲内である。これは、(G)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、接着性が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、保存安定性が良好であるからである。

【0053】

また、本組成物は、その他任意の成分として、(H)蛍光材を含んでもよい。このような(H)成分としては、例えば、発光ダイオード(LED)に広く利用されている、酸化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、窒化物系蛍光体、硫化物系蛍光体、酸硫化物系蛍光体等からなる黄色、赤色、緑色、および青色発光蛍光体が挙げられる。酸化物系蛍光体としては、セリウムイオンを包含するイットリウム、アルミニウム、ガーネット系のYAG系緑色~黄色発光蛍光体、セリウムイオンを包含するテルビウム、アルミニウム、ガーネット系のTAG系黄色発光蛍光体、および、セリウムやユーロピウムイオンを包含するシリケート系緑色~黄色発光蛍光体が例示される。酸窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するケイ素、アルミニウム、酸素、窒素系のサイアロン系赤色~緑色発光蛍光体が例示される。窒化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するカルシウム、ストロンチウム、アルミニウム、ケイ素、窒素系のカズン系赤色発光蛍光体が例示される。硫化物系蛍光体としては、銅イオンやアルミニウムイオンを包含するZnS系緑色発光蛍光体が例示される。酸硫化物系蛍光体としては、ユーロピウムイオンを包含するY₂O₂S系赤色発光蛍光体が例示される。これらの蛍光材は、1種または2種以上の混合物を用いてもよい。

【0054】

(H)成分の平均粒子径は限定されないが、好ましくは、1~50μmの範囲内、または、5~20μmの範囲内である。これは、(H)成分の平均粒子径が上記範囲の下限以

10

20

30

40

50

上であると、混合時の粘度上昇が抑えられ、一方、上記範囲の上限以下であると、光透過性が良好となるからである。

【0055】

(H)成分の含有量は限定されないが、本組成物の0.1～70質量%の範囲内であることが好ましく、取り扱い作業性を考慮すると70質量%以下であることが好ましく、白色への光変換性を考慮すると5質量%以上であることが好ましい。

【0056】

このような本組成物は、流動性、充填性が優れ、その用途により、その粘度は限定されないが、一般的には、25において100～500,000mPa・sの範囲内であることが好ましく、特に、100～100,000mPa・sの範囲内であることが好ましい。

【0057】

次に、本発明の硬化物について詳細に説明する。

【0058】

本発明の硬化物は、上記の硬化性シリコン組成物を硬化してなることを特徴とする。硬化物の形状は特に限定されず、例えば、シート状、フィルム状、凸レンズ状、凹レンズ状、フレネルレンズ状、円すい台状、四角すい台状が挙げられる。硬化物は、これを単体で取り扱うこともできるが、光半導体素子等を被覆もしくは封止した状態で取り扱うことも可能である。なお、本発明の硬化物の一例であるレンズの断面図を図2に示した。

【0059】

次に、本発明の光半導体装置について詳細に説明する。

【0060】

本発明の光半導体装置は、上記の硬化性シリコン組成物の硬化物により光半導体素子を封止してなることを特徴とする。このような本発明の光半導体装置としては、発光ダイオード(LED)、フォトカプラー、CCDが例示される。発光ダイオード(LED)としては、SMD(Surface Mount Device、基板表面実装型デバイス)、COB(Chip on Board、チップ・オン・ボード)タイプが例示される。SMDとしては、トップビュータイプ、サイドビュータイプが例示される。また、光半導体素子としては、発光ダイオード(LED)チップ、固体撮像素子が例示される。発光ダイオード(LED)チップとしては、フェイスアップタイプ、フリップチップタイプが例示され、また、ガリウム・ヒ素を含有した赤外LEDチップ、ガリウム・アルミニウム・ヒ素を含有した赤色LEDチップ、ガリウム・ヒ素・燐を含有した橙色LEDチップ又は黄色LEDチップ、ガリウム・燐に窒素をドーパした黄緑色LEDチップ、窒化ガリウム系化合物を含有した青色又は青紫色LEDチップが例示される。

【0061】

本発明の光半導体装置の一例である単体の表面実装型LEDの断面図を図1に示した。図1で示されるLEDは、光半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンダされ、この光半導体素子1とリードフレーム3とがボンディングワイヤ4によりワイヤボンディングされている。また、この光半導体素子1の周囲には枠材5が設けられており、この枠材5の内側の光半導体素子1が、本発明の硬化性シリコン組成物の硬化物6により封止されている。必要に応じて、この硬化物6の表面を、さらに別の硬化性シリコン組成物の硬化物で被覆してもよい。この枠材の材質としては、芳香族ポリアミド樹脂、脂環族ポリアミド樹脂、脂肪族ポリアミド樹脂、液晶ポリマー、シリコン樹脂、変性シリコン樹脂、エポキシ樹脂、および変性エポキシ樹脂が例示される。

【0062】

図1で示される表面実装型LEDを製造する方法としては、光半導体素子1をリードフレーム2にダイボンダし、この光半導体素子1とリードフレーム3とを金製のボンディングワイヤ4によりワイヤボンダし、次いで、光半導体素子1の周囲に設けられた枠材5の内側に本発明の硬化性シリコン組成物を充填した後、50～200で加熱することにより硬化させる方法が例示される。

【実施例】

【 0 0 6 3 】

本発明の硬化性シリコーン組成物、その硬化物、および光半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度は25 における値であり、Me、Vi、Phは、それぞれ、メチル基、ビニル基、フェニル基を示す。また、硬化性シリコーン組成物の硬化物の特性を次のようにして測定した。

【 0 0 6 4 】

[硬化物の屈折率]

硬化性シリコーン組成物を150 の熱風循環式オープン中で2時間加熱することにより硬化物を作製した。この硬化物の25 、波長633nmにおける屈折率を屈折率計により測定した。

10

【 0 0 6 5 】

[硬化物の酸素透過性]

硬化性シリコーン組成物をプレスを用いて150 、2時間で硬化させ、厚み1mmのフィルム状硬化物を作製した。フィルム状硬化物の酸素透過率をイリノイ社 (S y s t e c h i l l i n o i s) 製の酸素透過率測定装置 (モデル8001) を用いて、温度23 の条件で測定した。

【 0 0 6 6 】

[硬化物の初期光取り出し効率]

蛍光体を含む硬化性シリコーン組成物を用いて、図1に示す光半導体装置を作製した。なお、硬化性シリコーン組成物を150 で2時間加熱することにより硬化させた。得られた光半導体装置について、積分球を用いた全放射束測定装置により放射束測定を行った。

20

【 0 0 6 7 】

[硬化物の貯蔵弾性率の変化率]

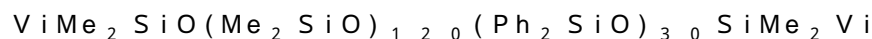
硬化性シリコーン組成物を150 で2時間加熱することにより硬化物を作製した。この硬化物の25 の貯蔵弾性率をダイナミックアナライザーで測定した。次に、この硬化物を170 のオープン中に100時間放置した後、前記と同様に貯蔵弾性率を測定し、初期の硬さに対する変化率を求めた。

【 0 0 6 8 】

[参考例1]

反応容器に、環状ジフェニルシロキサン 336.2g、環状ジメチルシロキサン 502.6g、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 10.5g、および水酸化カリウム 0.25gを投入し、150 まで加熱し、150 に到達後、7時間反応させた。次に、ビニルジメチルクロロシランを所定量加えて中和した後、低沸分を減圧除去して、無色透明で、屈折率が1.48であり、粘度が4.5 Pa・sである、式

30



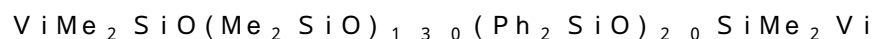
で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体を得た。

【 0 0 6 9 】

[参考例2]

反応容器に、環状ジフェニルポリシロキサン 244.3g、環状ジメチルポリシロキサン 593.6g、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン 11.5g、および水酸化カリウム 0.25gを投入し、150 まで加熱し、150 に到達後、7時間反応させた。次に、ビニルジメチルクロロシランを所定量加えて中和した後、低沸分を減圧除去して、無色透明で、屈折率が1.46であり、粘度が2.4 Pa・sである、式

40



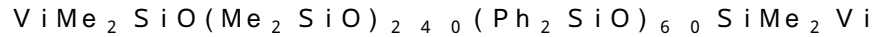
で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体を得た。

【 0 0 7 0 】

[参考例3]

50

反応容器に、環状ジフェニルポリシロキサン 338.6 g、環状ジメチルポリシロキサン 506.2 g、1,3-ジビニル-1,1,3,3-ジメチルジシロキサン 5.3 g、および水酸化カリウム 0.26 gを投入し、150℃まで加熱し、150℃に到達後、7時間反応させた。次に、ビニルジメチルクロロシランを所定量加えて中和した後、低沸分を減圧除去して、無色透明で、屈折率が1.48であり、粘度が10.4 Pa・sである、式：

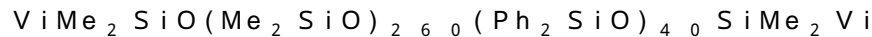


で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体を得た。

【0071】

[参考例4]

反応容器に、環状ジフェニルポリシロキサン 246.3 g、環状ジメチルポリシロキサン 598.4 g、1,3-ジビニル-1,1,3,3-ジメチルジシロキサン 5.78 g、および水酸化カリウム 0.26 gを投入し、150℃まで加熱し、150℃に到達後、7時間反応させた。次に、ビニルジメチルクロロシランを所定量加えて中和した後、低沸分を減圧除去して、無色透明で、屈折率が1.46であり、粘度が5.8 Pa・sである、式：



で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体を得た。

【0072】

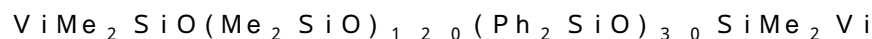
[実施例1~7、比較例1~3]

下記の成分を用いて、表1に示した組成(質量部)で硬化性シリコーン組成物を調製した。なお、表1中、(D)成分の含有量は、硬化性シリコーン組成物に対して、質量単位における、白金金属の含有量(ppm)で示し、同様に、(E)成分の含有量は、硬化性シリコーン組成物に対して、質量単位における、セリウム原子の含有量(ppm)で示した。また、表1中、H/Viは、(A)成分中と(B)成分中のビニル基の合計1モルに対する、(C)成分中のケイ素原子結合水素原子のモル数を示す。

【0073】

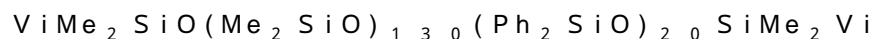
(A)成分として、次の成分を用いた。

(A-1)成分：参考例1で調製した、式：



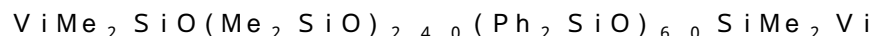
で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体

(A-2)成分：参考例2で調製した、式：



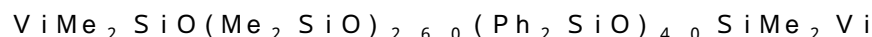
で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体

(A-3)成分：参考例3で調製した、式：



で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体

(A-4)成分：参考例4で調製した、式：



で表されるジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体

(A-5)成分：粘度2,000 mPa・sである、式：



で表されるジメチルポリシロキサン

(A-6)成分：粘度380 mPa・sである、式：



で表されるジメチルポリシロキサン

【0074】

(B)成分として、次の成分を用いた。

(B-1)成分：ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量が3,000である、平均単位式：

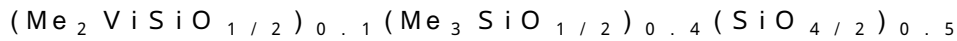
10

20

30

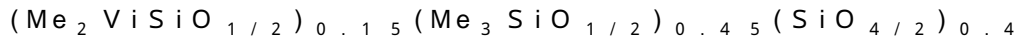
40

50



で表されるオルガノポリシロキサンレジン

(B-2)成分：ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の質量平均分子量が1,500である、平均単位式



で表されるオルガノポリシロキサンレジン

【0075】

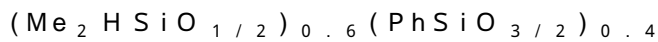
(C)成分として、次の成分を用いた。

(C-1)成分：粘度が20mPa・sである、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン

(C-2)成分：粘度が30mPa・sである、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサン

【0076】

(D)成分として、次の成分を用いた。

(D-1)成分：白金-1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体の1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサンの溶液(白金として0.1質量%含有する溶液)

【0077】

(E)成分として、次の成分を用いた。

(E-1)成分：セリウムの含有率が1.4質量%であるセリウム含有ジメチルポリシロキサン

【0078】

(F)成分として、次の成分を用いた。

(F-1)成分：1-エチニルシクロヘキサノール

【0079】

(G)成分として、次の成分を用いた。

(G-1)成分：粘度が30mPa・sである分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマーと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの縮合反応物からなる接着促進剤

【0080】

(H)成分として、次の成分を用いた。

(H-1)成分：平均粒子径13μmのアルミネート系緑色蛍光体

(H-2)成分：平均粒子径15μmのナイトライド系赤色蛍光体

【0081】

10

20

30

【表 1】

	実施例									比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3
(A-1)成分	62.2	62.2	60.5	50.1	—	—	—	—	—	—	—	—
(A-2)成分	12.4	12.4	12.1	5.0	—	—	—	—	—	—	—	—
(A-3)成分	—	—	—	—	62.6	62.6	62.2	74.4	—	—	—	—
(A-4)成分	—	—	—	—	12.5	12.5	12.4	—	74.2	—	—	—
(A-5)成分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	74.5	72.3	—
(A-6)成分	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75.0
(B-1)成分	3.1	3.1	3.0	6.3	3.1	3.1	3.1	3.7	3.7	3.1	3.0	3.1
(B-2)成分	15.6	15.6	15.1	12.5	15.6	15.6	15.6	14.9	14.8	15.5	15.1	15.6
(C-1)成分	5.7	5.7	—	5.0	5.1	5.1	—	6.1	6.3	5.9	—	5.3
(C-2)成分	—	—	8.3	—	—	—	5.7	—	—	—	8.6	—
(D-1)成分	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm
(E-1)成分	—	100ppm	—	—	—	100ppm	—	—	—	—	—	—
(F-1)成分	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
(G-1)成分	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
H/Vi	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
屈折率	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.47	1.43	1.41	1.41	1.41
酸素透過性(cc/m ² ·24hr)	15500	15500	15500	14600	14600	14600	14700	13750	27800	48000	42000	44000
貯蔵弾性率の変化率(%)	—	102	—	—	—	102	—	—	—	121	—	—

硬化性シリコン組成物 (質量部)

【0082】

[実施例10~12、比較例4]

前記成分を用いて、表2に示される組成(質量部)で混合して硬化性シリコン組成物

10

20

30

40

50

を調製した。この硬化性シリコン組成物を用いて図1で示される光半導体装置を作製した。なお、硬化性シリコン組成物は、150のオープンで2時間加熱により硬化させた。その後、積分球を用いた全放射束測定装置を用いて、初期光束を測定した。なお、初期光束変化率は、比較例4の初期光束を100%として計算した。

【0083】

【表2】

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 4	
硬化性シリコン組成物 (質量部)	(A-1)成分	62.2	60.5	—	—
	(A-2)成分	12.4	12.1	—	—
	(A-3)成分	—	—	62.6	—
	(A-4)成分	—	—	12.5	—
	(A-5)成分	—	—	—	74.5
	(B-1)成分	3.1	3.0	3.1	3.1
	(B-2)成分	15.6	15.1	15.6	15.5
	(C-1)成分	5.7	—	5.1	5.9
	(C-2)成分	—	8.3	—	—
	(D-1)成分	5ppm	5ppm	5ppm	5ppm
	(F-1)成分	0.03	0.03	0.03	0.03
	(G-1)成分	0.5	0.5	0.5	0.5
	(H-1)成分	30.9	30.9	30.8	30.9
	(H-2)成分	7.5	7.5	7.5	7.5
H/Vi	1.2	1.2	1.2	1.2	
初期光束変化率(%)	106	105	107	100	

10

20

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明の硬化性シリコン組成物は、適度な硬さおよび強度を有するシリコン硬化物を形成するためにオルガノポリシロキサンレジンを含んでも、得られる組成物の著しい粘度の上昇を抑制でき、流動性、充填性が優れ、これをLED用封止材として用いた場合には、高いガスバリア性を有し、光半導体装置の初期の光取り出し効率を向上することができる。このため、本発明の硬化性シリコン組成物は、各種電気・電子部品の封止・充填剤として有用である。特に、本発明の硬化性シリコン組成物は、その硬化物が透明性を有する場合には、可視光、赤外線、紫外線、遠紫外線、X線、レーザー等の光を透過する光学用部材として有用である。

30

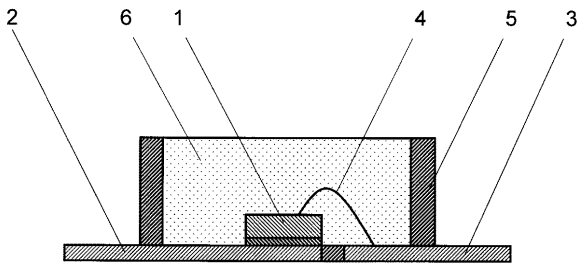
【符号の説明】

【0085】

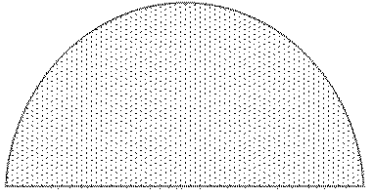
- 1 光半導体素子
- 2 リードフレーム
- 3 リードフレーム
- 4 ボンディングワイヤ
- 5 枠材
- 6 硬化性シリコン組成物の硬化物

40

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 33/56 (2010.01)

- (72)発明者 須藤 通孝
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 佐川 貴志
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内
- (72)発明者 古川 晴彦
千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング株式会社内

審査官 楠 祐一郎

- (56)参考文献 特開2006-335857(JP,A)
特開2014-019798(JP,A)
特開2007-063388(JP,A)
特開2004-331962(JP,A)
特開2007-131694(JP,A)
国際公開第2011/102272(WO,A1)
特開2008-291148(JP,A)
国際公開第2012/173461(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 8 L 8 3 / 0 7
C 0 8 L 8 3 / 0 4
C 0 8 L 8 3 / 0 5