

(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2012-167225

(P2012-167225A)

(43) 公開日 平成24年9月6日(2012.9.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 63/06 (2006.01)	CO8L 63/06	4J002
CO8K 5/10 (2006.01)	CO8K 5/10	4J036
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	4M109
CO8K 3/24 (2006.01)	CO8K 3/24	
CO8G 59/32 (2006.01)	CO8G 59/32	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-30861 (P2011-30861)
 (22) 出願日 平成23年2月16日 (2011.2.16)

(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 100108143
 弁理士 嶋崎 英一郎
 (72) 発明者 田口 雄亮
 群馬県安中市磯部2-13-1 信越化学
 工業株式会社群馬事業所内
 (72) 発明者 富吉 和俊
 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】 熱硬化性エポキシ樹脂組成物、光半導体装置用反射部材及び光半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】初期の反射率が高く、遮蔽性も良好であり、長期間に亘り、反射性、耐熱性、耐光性を保持し、均一で黄変の少ない硬化物を与える熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、(A)トリアジン誘導体エポキシ樹脂、(B)硬化剤、(C)酸化防止剤、(D)融点が50~80の範囲にある内部離型剤、(E)鉛含有量が質量基準で10ppm未満である反射向上剤、(F)難燃助剤、(G)無機充填剤、(H)硬化触媒を必須成分とし、(A)と(B)の合計100部に対し、(C)を0.02~5.0部、(D)を0.2~10.0部、(E)を50~1000部、(F)を2.0~100部、(G)を50~1000部、(H)を0.05~5.0部含み、(A)のエポキシ樹脂のエポキシ基と、(B)の硬化剤に含まれるエポキシ基の反応性基とのモル比が、エポキシ基/エポキシ基との反応性基 1.0である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) トリアジン誘導体エポキシ樹脂、
- (B) 硬化剤、
- (C) 酸化防止剤、
- (D) 融点が 50 ~ 80 の範囲にある内部離型剤、
- (E) 鉛含有量が質量基準で 10 ppm 未満である反射向上剤、
- (F) 難燃助剤、
- (G) 無機充填剤、
- (H) 硬化触媒、

10

を必須成分とし、

前記 (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、

前記 (C) 成分を 0.02 ~ 5.0 質量部、

前記 (D) 成分を 0.2 ~ 10.0 質量部、

前記 (E) 成分を 50 ~ 1000 質量部、

前記 (F) 成分を 2.0 ~ 100 質量部、

前記 (G) 成分を 50 ~ 1000 質量部、

前記 (H) 成分を 0.05 ~ 5.0 質量部、

含み、

前記 (A) 成分のエポキシ樹脂のエポキシ基と、(B) 成分の硬化剤に含まれるエポキシ基の反応性基とのモル比が、

前記エポキシ基 / 前記エポキシ基との反応性基 1.0 である熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

20

【請求項 2】

前記 (D) 成分の内部離型剤が、融点が 50 ~ 80 の範囲にある、グリセリンモノステアレート又はプロピレングリコール脂肪酸エステルを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (E) 成分の反射向上剤が、二酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

30

【請求項 4】

前記 (E) 成分の反射向上剤が、ルチル型の構造を持つ二酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

前記 (F) 成分の難燃助剤が、モリブデン酸亜鉛であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させてなる光半導体装置用反射部材。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の光半導体装置用反射部材を有する光半導体装置。

40

【請求項 8】

請求項 6 に記載の光半導体装置用反射部材が、光半導体装置の他の構成部材の表面の少なくとも一部を被覆する被膜である光半導体装置。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の光半導体装置を搭載した電子機器装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

50

本発明は、離型性、流動性、高温保管時の信頼性に優れると共に良好な耐光性を有し、熱による変色、特に黄変を抑えて、反射性及び遮蔽性に優れた硬化物を与える熱硬化性エポキシ樹脂組成物、該組成物の硬化物からなり、発光素子、受光素子その他の光半導体素子を用いた光半導体装置用の反射部材、及び該反射部材を有する光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近時、光半導体・電子機器装置の封止材及び反射部材への信頼性に対する要求は、該装置の薄型化、小型化と共に、高出力化によって、益々厳しくなっている。一例として、発光素子からの光を受光素子へ向けて反射する反射部材は、フォトカプラー等の光半導体装置や発光ダイオード(LED)等の光半導体素子に対して利用されている。

10

【0003】

このような光半導体・電子機器装置の封止材には、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等が現在広く使用されている。

また、光半導体・電子機器装置の反射部材としては、ポリアミド系樹脂に酸化チタンを添加した樹脂組成物がよく用いられている。

【0004】

しかしながら、今日の光半導体技術の飛躍的な進歩により、光半導体装置の高出力化及び短波長化が著しく、高エネルギー光を発光又は受光可能なフォトカプラー等の光半導体装置では、長期間の使用による劣化が著しく、色ムラの発生や剥離、機械的強度の低下等が起こりやすく、このため、このような問題を効果的に解決することが望まれていた。

20

【0005】

更に詳述すると、特許第2656336号公報(特許文献1)には、封止樹脂が、エポキシ樹脂、硬化剤及び硬化促進剤を構成成分とするBステージ状の光半導体封止用エポキシ樹脂組成物であって、前記構成成分が分子レベルで均一に混合されている樹脂組成物の硬化体で構成されていることを特徴とする光半導体装置が記載されている。この場合、エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂が主として用いられ、トリグリシジルイソシアネート等を使用し得ることも記載されているが、トリグリシジルイソシアネートは、実施例においてビスフェノール型エポキシ樹脂に少量添加使用されているもので、本発明者らの検討によれば、このBステージ状半導体封止用エポキシ樹脂組成物は、特に高温・長時間の放置で黄変するという問題がある。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第2656336号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、長期間に亘り、反射性(即ち、白色性)、耐熱性、耐光性を保持し、均一で且つ黄変の少ない硬化物を与える熱硬化性エポキシ樹脂組成物、該組成物の硬化物からなる反射部材、及び該反射部材を有する光半導体装置を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、

(A) トリアジン誘導体エポキシ樹脂、

(B) 硬化剤、

(C) 酸化防止剤、

(D) 融点が50~80の範囲にある内部離型剤、

(E) 鉛含有量が質量基準で10ppm未満である反射向上剤、

50

(F) 難燃助剤、
 (G) 無機充填剤、
 (H) 硬化触媒、
 を必須成分とし、

前記(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、

前記(C)成分を0.02~5.0質量部、

前記(D)成分を0.2~10.0質量部、

前記(E)成分を50~1000質量部、

前記(F)成分を2.0~100質量部、

前記(G)成分を50~1000質量部、

前記(H)成分を0.05~5.0質量部、

含み、

前記(A)成分のエポキシ樹脂のエポキシ基と、(B)成分の硬化剤に含まれるエポキシ基の反応性基とのモル比が、

前記エポキシ基/前記エポキシ基との反応性基 1.0である熱硬化性エポキシ樹脂組成物である。

【0009】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物によれば、長期間に亘り、白色性、耐熱性、耐光性を保持し、均一で且つ黄変の少ない硬化物を与えることができ、且つ、優れた成形性、特に離型性が得られる。

【0010】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、得られる硬化物の白色性が高いために光反射性に優れているので、光半導体装置に用いられる反射部材として有用である。

【0011】

また、本発明の光半導体装置は、前記熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物からなる反射部材と、光半導体素子とを備える。さらに、本発明の電子機器装置は、本発明の光半導体装置を搭載したものである。

【発明の効果】

【0012】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、流動性、耐リフロー性、高温保管時の信頼性、離型性に優れると共に、長期間に亘り、耐光性を保持し、均一で且つ黄変の少ない硬化物を与えるものである。

また、本組成物の硬化物は、機械的な強度に優れ、光による変色が起こり難く、リフロー後に良好な光反射性を有するのでフォトカプラーやプレモールドパッケージ等の反射部材に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いたフォトカプラーの1例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、前述したように、(A)~(H)成分を必須成分とする。以下、まず、各成分について詳細に説明する。

(A) トリアジン誘導体エポキシ樹脂

本発明で用いられる(A)成分のエポキシ樹脂は、耐熱性、耐候性の面から、トリアジン誘導体エポキシ樹脂が望ましい。本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、この(A)成分と(B)成分の硬化剤とを特定の割合で含有することにより、熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の黄変が抑制され、且つ経時劣化の少ない光半導体装置が実現される。かかるトリアジン誘導体エポキシ樹脂としては、1,3,5-トリアジン核誘導体エポキシ樹脂(例えば、イソシアヌレート環含有エポキシ樹脂、シアヌレート環含有エポキシ樹脂

10

20

30

40

50

等)であることが好ましい。特にイソシアヌレート環を有するエポキシ樹脂は、耐光性や電気絶縁性に優れており、1つのイソシアヌレート環に対して、2価の(即ち、2個の)、より好ましくは3価(3個の)のエポキシ基を有することが望ましい。具体的には、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(グリシドキシプロピル)イソシアヌレート、トリス(-メチルグリシジル)イソシアヌレート等を用いることができる。また、これらは、1種類を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0015】

本発明で用いるトリアジン誘導体エポキシ樹脂の軟化点は90~125であることが好ましい。なお、本発明において、このトリアジン誘導体エポキシ樹脂としては、トリアジン環を水素化したものは含まない。

10

【0016】

(B)硬化剤

(B)成分の硬化剤は特に限定されず、(A)成分中のエポキシ基と反応し得る官能性基を1分子中に少なくとも2個、好ましくは3個以上有する、エポキシ樹脂の硬化剤として通常使用されるものであればよく、例えば、フェノール樹脂系硬化剤、アミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤等、公知のものが挙げられるが、半導体封止等の目的ではフェノール樹脂系硬化剤が好適に用いられる。

【0017】

この場合、フェノール樹脂系硬化剤としては、1分子中にフェノール性水酸基を少なくとも2個、好ましくは3個以上有するフェノール樹脂を使用する。このような硬化剤としては、具体的には、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、パラキシリレン変性ノボラック樹脂、メタキシリレン変性ノボラック樹脂、オルソキシリレン変性ノボラック樹脂、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール型樹脂、ビフェニル型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニル骨格含有アラルキル型フェノール樹脂、トリフェノールアルカン型樹脂及びその重合体等のフェノール樹脂、ナフタレン環含有フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、脂環式フェノール樹脂、複素環型フェノール樹脂などが例示され、いずれのフェノール樹脂も使用可能である。また、これらは、1種類を単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。

20

30

【0018】

なお、これらのフェノール樹脂系硬化剤は、軟化点が60~150、特に70~130であるものが好ましい。また、水酸基当量としては90~250のものが好ましい。更に、このようなフェノール樹脂系硬化剤を半導体封止用に用いる場合、ナトリウム、カリウムの含量は10ppm以下とすることが好ましく、10ppmを超えたものを用いて半導体装置を封止し、長時間高温高湿下で半導体装置を放置した場合、耐湿性の劣化が促進される場合がある。

【0019】

アミン系硬化剤としては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、テトラエチレンペンタアミンなどの脂肪族ポリアミン;メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタンなどの芳香族アミンが例示され、これらの1種又は2種以上を使用することができる。

40

【0020】

酸無水物系硬化剤としては、無水コハク酸、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸、あるいは4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル-テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、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、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などを挙げることができ、これらの1種又は

50

2種以上を使用することができる。

【0021】

(B)成分の配合量は特に制限されないが、エポキシ樹脂を硬化する有効量であり、好ましくは耐熱性の面から(A)成分のエポキシ樹脂中に含まれるエポキシ基1モルに対して、(B)成分の硬化剤中に含まれるエポキシ基の反応性基(例えば、フェノール性水酸基、カルボキシル基(又はカルボン酸無水物基1/2当量)、アミノ基)とのモル比(前記エポキシ基/前記エポキシ基との反応性基)が、1.0以上、特に1.0~2.0、更には1.2~1.8であることが好ましい。

【0022】

(C)酸化防止剤

10

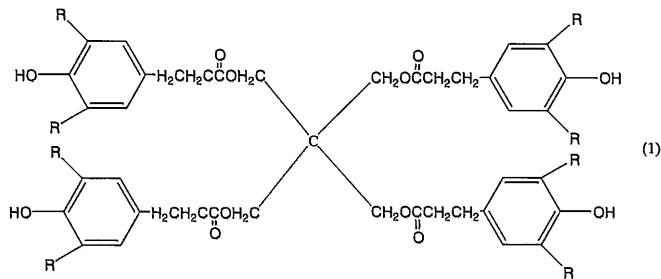
本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、(C)成分として、酸化防止剤を配合する。

【0023】

(C)成分の酸化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、下記一般式(1)：

【0024】

【化1】



20

【0025】

(式中、Rは C_nH_{2n+1} で示されるアルキル基、nは1~10の数である。)で示されるヒンダ-ドフェノ-ル系酸化防止剤の1種又は2種以上を使用することが好ましい。該酸化防止剤の具体例としては、得られる組成物の硬化物の耐熱性及び強度が優れている点で、特に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]が好ましい。

30

【0026】

(C)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し、0.02~5.0質量部、特に0.1~4.0質量部とすることが好ましい。(C)成分の配合量が0.02質量部より少ないと十分な耐熱性が得られず、変色が起こり易くなることがあり、5.0質量部より多いと組成物の硬化阻害を起こし、十分な硬化性、強度を得ることができないことがある。

【0027】

(D)融点が50~80の範囲にある内部離型剤

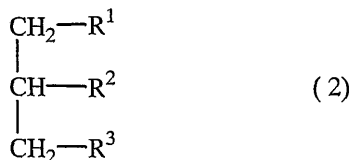
本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、(D)成分として、融点が50~80、特に、50~70の範囲にある内部離型剤を配合する。(D)成分の内部離型剤は、樹脂原料に予め配合されて、成形品が金型から容易に剥離できるように、離型性を高める機能を有するものである。

40

【0028】

この場合、(D)成分の内部離型剤としては、下記一般式(2)：

【化2】



50

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は、独立に、 H 、 $-OH$ 、 $-OR$ 、又は $-OCOC_aH_b$ であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも1つは $-OCOC_aH_b$ である。 R は C_nH_{2n+1} のアルキル基(n は1~30の整数である。)、 a は10~30の整数、 b は17~61の整数である。]

で示される化合物が好ましく、融点が50~80、特に、50~70の範囲であるグリセリンモノステアレート化合物の1種又は2種以上を含むことが好ましい。

【0029】

従来、内部離型剤としては、カルナバワックスをはじめとする天然ワックス、酸ワックス、ポリエチレンワックス、脂肪酸エステルをはじめとする合成ワックスが知られているが、これらは一般的に高温条件下や光照射下では、容易に黄変や、経時劣化して離型性を喪失するものが多い。これに対して、前記一般式(2)で表される化合物は、高温放置下や光照射下においても、黄変性が低く、且つ長期間に亘り、良好な離型性を継続して保持する。

10

【0030】

一般式(2)中の R^1 、 R^2 及び R^3 のうち、少なくとも1つは $-OCOC_aH_b$ であることが必須である。すべてが $-OH$ では、十分な離型性、耐熱性が得られないが、構造内に $-OCOC_aH_b$ を含むことにより、他の成分、特に前記プレポリマーとの良好な相溶性、硬化物の良好な耐熱性及び離型性が得られる。

【0031】

$-OCOC_aH_b$ に含まれる a は10~30、好ましくは11~20の整数である。 a が10未満では、十分な耐熱黄変性が得られない場合があり、 a が30を超えると他の成分と十分に相溶せず、良好な離型効果が得られない場合がある。

20

【0032】

C_aH_b は飽和あるいは不飽和の脂肪族炭化水素基である。不飽和の場合には、不飽和結合を1個又は2個有するものが好ましく、従って、 $b = 2a + 1$ 、 $2a - 1$ 又は $2a - 3$ であることが好ましく、特に $b = 2a + 1$ 又は $2a - 1$ であることが好ましい。この点から b は17~61の整数であり、好ましくは19~41の整数であり、より好ましくは21~41、特に好ましくは23~41の整数である。

【0033】

(D)成分の内部離型剤として、具体的には、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノ12-ヒドロキシステアレート、グリセリントリ12-ヒドロキシステアレート、グリセリンモノベヘネート、プロピレングリコールモノパルミテート、プロピレングリコールモノステアレート、プロピレングリコールモノベヘネート、プロピレングリコールモノベヘネート、ステアシルステアレート等が挙げられる。

30

【0034】

但し、融点、高温での揮発分も耐熱性に影響を与える重要なファクターである。(D)成分の内部離型剤の融点は50~80であることが好ましく、より好ましくは65~80、更に好ましくは65~70である。また、250での揮発分が10質量%以下のものが好ましい。内部離型剤の融点が、50未満では十分な耐熱黄変性が得られない場合があり、80を超えると他の成分との相溶性が不十分になり、良好な離型効果が得られない場合がある。特に組成物中での分散性、他の成分との相溶性の面から、融点50~70のグリセリンモノステアレート及びプロピレングリコール脂肪酸エステル(具体的には、プロピレングリコールモノベヘネート)も好ましい。

40

【0035】

(D)成分の内部離型剤は、全ての内部離型剤中、前記式(2)で表される化合物を20~100質量%、特に50~100質量%の割合で含有することが好ましい。

(D)成分の内部離型剤として、一般式(2)の化合物に他の化合物を併用する場合には、下記一般式(3)：

【0036】



50

(式中、 R^4 と R^5 は C_nH_{2n+1} で示される同一又は異種のアルキル基であり、 n は1~30、好ましくは2~28、更に好ましくは5~25の整数である。)

で示されるカルボン酸エステルと併用することが好ましい。その他の離型剤としては、上述した天然ワックス、酸ワックス、他の合成ワックス等が使用できる。

【0037】

前記一般式(3)のカルボン酸エステルも、高温放置下や光照射下においても、黄変性が低く、且つ長期間に亘り、良好な離型性を継続して保持するものである。この場合、式(3)のカルボン酸エステルと式(2)の化合物との割合は、質量基準で、一般式(3)のエステル：一般式(2)の化合物が、好ましくは1：5~10：1、より好ましくは1：4~8：1である。なお、式(3)のカルボン酸エステルが多すぎると、金属フレームとの接着性と硬化物の機械的強度が低下することがある。

10

【0038】

(D)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し、0.2~10.0質量部であり、0.5~5.0質量部が好ましい。(D)成分の配合量が0.2質量部未満では、十分な離型性を得られない場合があり、10.0質量部を超えると、硬化不良や金属フレームとの接着性不良等が起こる場合がある。

【0039】

(E)反射向上剤

本発明のエポキシ樹脂組成物には、(E)成分として、反射向上剤を配合する。(E)成分の反射向上剤は、白色着色剤として、硬化物の白色度を高めることにより、硬化物表面における光反射性を高めるために配合するものであるが、本願発明においては、特に、鉛含有量が質量基準で10ppm未満であるものを使用する。即ち、反射向上剤中の鉛含有量が10ppm以上のものを配合すると、意外にも得られるエポキシ樹脂硬化物の反射率(初期及び耐熱条件下での)が顕著に劣化してしまうことを見出したものであり、本願発明の(E)成分としては、鉛含有量が質量基準で10ppm未満、好ましくは5ppm以下、特に好ましくは2ppm以下のものを使用する。

20

【0040】

(E)反射向上剤としては白色顔料が好ましく、中でも二酸化チタンが好ましく、特に耐候性の点でルチル型の構造を持つ二酸化チタンが好ましい。二酸化チタン以外の白色顔料としては、チタン酸カリウム、酸化ジルコン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、酸化マグネシウム等を挙げることができる。これらは一種単独でも二種以上組み合わせても使用することができる。二酸化チタン以外の白色原料は二酸化チタンとの併用が好ましい。

30

【0041】

特に限定されないが、前記白色顔料の平均粒径は通常0.05~5.0 μ mである。ここで、前記白色顔料の平均粒径は、レーザー光回折法による粒度分布測定における累積質量平均値 D_{50} (又はメジアン径)として求めることができる。

【0042】

前記二酸化チタンを初めとして、これらの白色顔料は樹脂成分や無機充填剤との混合性、分散性や耐候性を高めるため、アルミン酸ナトリウム等の無機物、トリメチロールプロパン等の有機物で予め表面処理したものでよく、特にAl、Si、ポリオール処理することが好ましい。

40

【0043】

また、本発明の(E)成分には、鉛の含有量が少ない二酸化チタンを使用することが好ましい。鉛は環境対策の面で、その含有量が多いと使用が規制されることがある他、意外にもエポキシ樹脂硬化物の光反射性に悪影響を及ぼすものである。(E)成分に含まれる鉛の含有量としては質量基準で10ppm未満(即ち、0~10ppm未満)とされるものであるが、好ましくは5ppm以下(0~5ppm)、より好ましくは2ppm以下、更には1ppm以下が、特に0ppmが好ましい。このような(E)成分としては、具体的には石原産業社製のルチル型二酸化チタンCR-95(商品名、鉛含有量1ppm)などが選ばれるが特に限定されるものではない。

50

【0044】

(E)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し、50~1000質量部であり、80~800質量部が好ましい。(E)成分の配合量が50質量部未満では十分な白色度が得難く、1000質量部を超えると未充填やポイドが発生し易いなど、成形性が低下し易い。

【0045】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物における(F)成分は、前記(E)成分とは別異の、難燃助剤(難燃性向上剤)であり、具体的には、無機充填剤に担持されたモリブデン酸亜鉛が好適に例示される。

【0046】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物に十分な難燃効果を付与するためには、モリブデン酸亜鉛をエポキシ樹脂組成物中に均一に分散させることが好ましく、分散性を向上させるためには、モリブデン酸亜鉛がシリカ、タルク等の無機充填剤に予め担持されたものを使用するのが最適である。

【0047】

モリブデン酸亜鉛を担持させる無機充填剤としては、溶融シリカ、結晶性シリカ等のシリカ類、タルク、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、酸化チタン、酸化亜鉛、ガラス繊維等が挙げられる。この場合、無機充填剤の平均粒径としては、0.1~40 μm であることが好ましく、特に0.5~15 μm であることが好ましい。また、該無機充填剤の比表面積は、0.5~50 m^2/g であることが好ましく、特に0.7~10 m^2/g であることが好ましい。

【0048】

なお、本発明において、前記無機充填剤の平均粒径は、例えばレーザー光回折法等による累積質量平均値(又はメジアン径)等として求めることができ、比表面積は、例えば、BET吸着法により求めることができる。

【0049】

無機充填剤に担持されたモリブデン酸亜鉛におけるモリブデン酸亜鉛の含有量は、5~40質量%、特に10~30質量%であることが好ましい。モリブデン酸亜鉛の含有量が5質量%より少ないと十分な難燃効果が得られない場合があり、また40質量%より多いと流動性や硬化性が低下する場合がある。

【0050】

無機充填剤に担持されたモリブデン酸亜鉛の市販例としては、例えば、SHERWIN-WILLIAMS社製のKEMGARD1260、1261、911B、911C等が挙げられる。

【0051】

(F)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、2.0~100質量部であり、好ましくは5~40質量部、さらに好ましくは10~30質量部である。(F)成分の配合量が2.0質量部未満では十分な難燃効果が得られない場合があり、100質量部を超えると、流動性や硬化性の低下を引き起こす場合がある。なお、モリブデン酸亜鉛自体の量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、3~30質量部が好ましく、特に5~20質量部が好ましい。モリブデン酸亜鉛の量が3質量部未満では十分な難燃効果が得られない場合があり、30質量部を超えると、流動性や硬化性の低下を引き起こす場合がある。

【0052】

(G)無機充填剤

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、更に(G)成分として、前記(E)、(F)成分以外の、無機充填剤を配合する。配合される(G)成分の無機充填剤としては、通常エポキシ樹脂組成物に配合されるものを使用することができる。例えば、溶融シリカ、結晶性シリカ等のシリカ類、アルミナ、窒化珪素、窒化アルミニウム、ボロンナイトライド、ガラス繊維、三酸化アンチモン等が挙げられるが、前記した(E)成分として用いら

10

20

30

40

50

れる白色顔料及び(F)成分として用いられる無機質充填剤担持モリブデン酸亜鉛等の難燃助剤は除かれる。

【0053】

これら(G)無機充填剤の平均粒径や形状は特に限定されないが、平均粒径は通常5~40 μm である。ここで、(G)無機充填剤の平均粒径は、レーザー光回折法による粒度分布測定における累積質量平均値 D_{50} (又はメジアン径)として求めることができる。

【0054】

前記(G)無機充填剤は、樹脂成分と無機充填剤との結合強度を強くするため、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤などのカップリング剤で予め表面処理したものでよい。

【0055】

このようなカップリング剤としては、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -(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等のエポキシ官能性アルコキシシラン、N-(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性アルコキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性アルコキシシランなどを用いることが好ましい。なお、表面処理に用いるカップリング剤の配合量及び表面処理方法については特に制限されるものではない。

【0056】

(G)成分の配合量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し、50~1000質量部であり、80~800質量部が好ましい。(G)成分の配合量が50質量部未満では、硬化物の強度が不十分となるおそれがあり、1000質量部を超えると、本発明の組成物の増粘により、充填不良や硬化物の柔軟性が失われることで、半導体装置内で、本組成物で形成した反射部材の剥離等の不良が発生する場合がある。

【0057】

(H)硬化触媒

(H)成分の硬化触媒としては、エポキシ樹脂組成物の硬化触媒として公知のものが使用でき、特に限定されず、例えば、第三級アミン類；イミダゾール類；それらの有機カルボン酸塩；有機カルボン酸金属塩；金属-有機キレート化合物；芳香族スルホニウム塩、有機ホスフィン化合物類、ホスホニウム化合物類、これらリン化合物の塩類等のリン系硬化触媒が挙げられる。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。これらの中でも、イミダゾール類(例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール)、リン系硬化触媒(例えば、第4級ホスホニウムプロマイド)が好ましい。

【0058】

(H)成分の使用量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し、0.05~5.0質量部であり、0.1~3.0質量部の範囲内で配合することが好ましい。前記範囲を外れると、エポキシ樹脂組成物の硬化物の耐熱性と耐湿性とのバランスが悪くなるおそれがある。

【0059】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、更に必要に応じて各種の成分を本発明の効果を損なわない範囲で添加配合することができる。例えば、(A)成分以外のエポキシ樹脂、本発明の組成物又はその硬化物の性質を改善する目的で種々の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、有機合成ゴム、水添型エポキシ樹脂等の低応力剤、ハロゲントラップ剤等の添加剤を挙げることができる。

【0060】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物において、必要に応じて配合する、(A)成分以外のエポキシ樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で一定量以下(特に、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対し、0~40質量部、特に5~20質量部の割合で)配合することができる。

10

20

30

40

50

【0061】

(A)成分以外のエポキシ樹脂の例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ビスフェノール型エポキシ樹脂、4,4'-ビスフェノール型エポキシ樹脂のようなビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、トリスフェニロールメタン型エポキシ樹脂、テトラキスフェニロールエタン型エポキシ樹脂、フェノールジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂の芳香環を水素化したエポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂の軟化点は70~100であることが好ましい。

10

【0062】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、液状、固形状、粉末状など、幅広い形態として得ることができる。例えば、前記(A)~(H)成分、並びに、必要に応じて配合される各種成分を前述した所定の組成比で配合し、これをミキサー等によって十分均一に混合した後、熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等による溶融混合処理を行い、次いで冷却固化させ、適当な大きさに粉碎することにより、粉末状の成形材料とすることができる。

【0063】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて成形を行う場合、トランスファ-成形、インジェクション成形、圧縮成形などが挙げられるが、最も一般的な方法としては、低圧トランスファ-成形法が挙げられる。なお、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の成形温度は150~185が望ましく、時間は通常30~180秒でよい。必要に応じて、後硬化を行ってもよく、その場合の温度は150~185が望ましく、時間は2~20時間でよい。

20

【0064】

図1は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を用いたフォトカプラーの1例を示す断面図である。図1に示したフォトカプラーは、対向するリードフレーム2,5と、リードフレーム2に接続された半導体素子(発光素子)1と、リードフレーム5に接続された半導体素子(受光素子)4を備えている。発光素子1とリードフレーム2は、ボンディングワイヤ3で接続されており、受光素子4とリードフレーム5は、ボンディングワイヤ6で接続されている。これらの発光素子1及び受光素子4は、透明封止樹脂7によって封止されており、透明封止樹脂7の周囲は、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物8によって覆われている。発光素子1から発生した光信号は、透明封止樹脂7を介して、また、硬化物8により反射されて、受光素子4の検出面に入射し、発光素子1から発生した光を受光素子4で検出する。本発明に係る反射部材である硬化物8は、発光素子4が放出する光に対して高い反射率を有する。

30

【0065】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物で形成される反射部材を利用した代表的な光半導体装置としては、フォトカプラーやプレモールドパッケージなどが挙げられる。本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物で形成される反射部材としては、光反射性を付与したい部材であれば特に制限なく挙げられる。例えば、LED素子のような発光素子の場合、光が特定方向(例えば、上方)にのみ放出されるように、透明樹脂からなる封止体の側部周囲を覆う部材、ベース基板、サブマウント等の他の構成部材の表面の少なくとも一部を覆う被膜状部材などを挙げることができる。

40

【実施例】

【0066】

以下、実施例及び比較例を示し、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。

下記の実施例及び比較例で使用した原料を以下に示す。

【0067】

(A)エポキシ樹脂

50

(A - 1) トリアジン誘導体エポキシ樹脂：トリス(2, 3 - エポキシプロピル)イソシアヌレート(商品名：TEPIC - S、日産化学工業社製、エポキシ当量100)

(A - 2) ノボラック型エポキシ樹脂(商品名：EOCN - 1020 - 55、日本化薬社製、エポキシ当量200)

(B) 硬化剤

ノボラック型フェノール樹脂(商品名：TD 2131、DIC社製)

(C) 酸化防止剤

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](商品名：アデカスタブ AO - 60; ADEKA社製)

(D) 内部離型剤

(D - 1) プロピレングリコールモノベヘネート(商品名：リケマールPB - 100; 理研ビタミン社製)融点57

(D - 2) ステアリルステアレート(商品名：リケマールSL - 900A; 理研ビタミン社製)融点55

(D - 3) カルナバワックス(商品名：カルナバワックスNS - 1P; 日興リカ社製)融点約83

(E) 反射向上剤

(E - 1) 塩素法二酸化チタン(商品名：CR - 95、石原産業社製、ルチル型鉛含有量1ppm)

(E - 2) 硫酸法二酸化チタン(商品名：R - 45M、堺化学社製、鉛含有量10ppm)

(F) 難燃助剤

モリブデン酸亜鉛(商品名：KEMGARD911B; SHERWIN - WILLIAM S社製)

(G) 無機充填剤：球状溶融シリカ(龍森社製)

(H) 硬化触媒：第4級ホスホニウムプロマイド(商品名：UCAT5003; サンアプロ社製)

【0068】

[実施例1~3、比較例1~6]

表1に記載の組成比にて各成分を配合し、熟2本ロールミルにて均一に溶融混合し、冷却、粉碎して白色エポキシ樹脂組成物を得た。

これらの組成物につき、以下の諸特性を測定した。結果を表1に示す。なお、表1中、モル比は、(B)硬化剤に含まれるエポキシ基との反応性基(フェノール性水酸基)に対する(A)エポキシ樹脂中のエポキシ基のモル比(エポキシ基/フェノール性水酸基)を示す。

【0069】

《難燃試験》

UL - 94規格に基づき、1/8インチ厚の板を、温度175、成形圧力6.9N/mm²、成形時間120秒の条件で成形し、150で4時間ポストキュアしたものの難燃性を調べた。

【0070】

《スパイラルフロー値》

EMMI規格に準じた金型を使用して、175、6.9N/mm²、成形時間120秒の条件で測定した。

【0071】

《光反射率》

175、6.9N/mm²、成形時間120秒の条件で直径50mm×厚さ3mmの円盤(硬化物)を成形した。得られた硬化物について成形直後及び150 4h保管後に波長450nmにおける光反射率を分光測色計(商品名：X - r i t e 8200、エス・デイ・ジー社製)を使用して測定した。

10

20

30

40

50

【0072】

《光透過率》

175 , 6.9 N/mm²、成形時間120秒の条件で厚さ0.35mmの硬化物を成形した。得られた硬化物について成形直後に波長450nmにおける光透過率を分光測色計(商品名:X-rite 8200、エス・デイ・ジー社製)を使用して測定した。

【0073】

【表1】

組成物配合表(質量部)			実施例			比較例							
			1	2	3	1	2	3	4	5	6		
A	エポキシ樹脂	TEPIC-S	48	52	50	42	2	48	48	48	48		
		EOCN-1020-55					65						
B	硬化剤	TD-2131	52	48	50	58	35	52	52	52	52		
C	酸化防止剤	AO-60	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
D	内部離型剤	D-1 PB-100	1	1	1	1	1	1		1	1		
		D-2 SL-900A	1	1	1	1	1	1		1	1		
		D-3 NS-1P							2				
E	反射向上剤	E-1 CR-95	100	100	100	100	100	100	100		100		
		E-2 R-45M									100		
F	難燃助剤	KEMGARD 911B	20	20	20	20	20	20	20	20			
G		球状溶融シリカ	200	200	200	200	200	200	200	200	200		
H	硬化触媒	U-CAT5003	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
モル比			1.0	1.2	1.1	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
評価項目	難燃試験		1/8 inch	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	V-1	HB	
	スパイラルフロー		inch	53	52	53	51	47	50	48	54	60	
	光反射率	成形直後		%	89	91	90	86	73	88	86	80	89
		150°C4h保管後		%	77	82	79	53	40	42	43	40	75
	光透過率		光透過率		%	1<	1<	1<	1<	1<	1<	1<	1<

10

20

【0074】

表1に示すように、モル比が1.0未満の比較例1、酸化防止剤を添加しない比較例3、内部離型剤としてカルナバワックスを用いた比較例4に関しては、耐熱性が悪いため、結果的に初期反射率は良好であるものの、耐熱条件下(150、4時間保管後)の光反射率が顕著に劣化した。また、難燃助剤を添加しない比較例6に関しては耐熱性及び難燃性ともに悪かった。また、エポキシ樹脂をノボラック型に変更した比較例2、酸化チタンを硫酸法二酸化チタン(鉛含有量10ppm)に変更した比較例5は、初期及び耐熱後の反射率が悪かったのに対し、本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物から得られた硬化物(実施例1~3)は、初期反射率が高く、150 4h保管後の光反射率も優れていることがわかった。

30

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明の熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、光半導体装置の反射部材の形成に有用である。

【符号の説明】

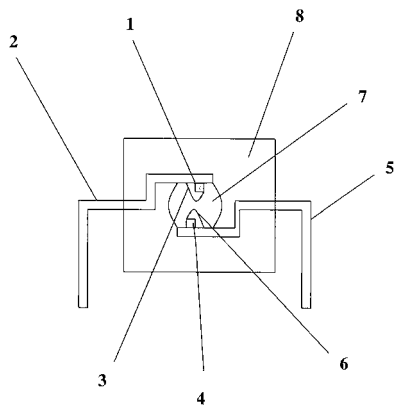
【0076】

- 1 半導体素子(発光素子)
- 2 リードフレーム
- 3 ボンディングワイヤ
- 4 半導体素子(受光素子)
- 5 リードフレーム
- 6 ボンディングワイヤ
- 7 透明封止樹脂
- 8 熱硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物

40

50

【 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 23/29 (2006.01)			H 0 1 L 23/30		F	
H 0 1 L 23/31 (2006.01)						

Fターム(参考) 4J002 AE033 BB023 CC032 CC052 CC082 CD141 DE079 DE099 DE109 DE129
 DE139 DE149 DE189 DF019 DG029 DJ019 DL009 EF126 EH028 EH038
 EH088 EJ047 EN046 EN076 EU119 EW179 FA049 FD019 FD077 FD142
 FD146 FD203 FD208 FD209 GQ05
 4J036 AB17 AJ18 DC02 DC03 DC04 DC05 DC41 DC46 FA01 FA05
 FA06 FB07 JA07
 4M109 AA01 BA01 CA21 EA03 EB02 EB03 EB04 EB07 EB08 EB09
 EB12 EB13 EB18 EC05 EC12 EC15