

(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2010-65166

(P2010-65166A)

(43) 公開日 平成22年3月25日(2010.3.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/10 (2006.01)	C O 8 L 83/10	4 J O O 2
C O 8 L 83/04 (2006.01)	C O 8 L 83/04	4 J 2 4 6
C O 8 G 77/44 (2006.01)	C O 8 G 77/44	4 M 1 0 9
H O 1 L 23/29 (2006.01)	H O 1 L 23/30	F
H O 1 L 23/31 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2008-233863 (P2008-233863)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成20年9月11日 (2008.9.11)		日東電工株式会社
			大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
		(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	片山 博之
			大阪府茨木市下穂積 1 - 1 - 2 日東電工株式会社内
		F ターム (参考)	4J002 CP05Y CP06X CP17W GH01 GH02
			GJ01 GQ05
			4J246 AA03 AB12 BA02X BB02X BB021
			BB052 CA88U CA88X EA13 FA471
			GB02 HA22 HA25 HA28 HA29
			HA32
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性組成物及び光半導体装置

(57) 【要約】

【課題】優れた耐熱性と光透過率と輝度保持率のみならず、優れた引っ張り弾性率をも付与することができる熱硬化性組成物を提供すること、及び該熱硬化性組成物を用いて光半導体素子を封止してなる光半導体装置を提供すること。

【解決手段】アルミノシロキサン、両末端シラノール型シリコーンオイル及びシリコーンアルコキシオリゴマーを含有してなる熱硬化性組成物、両末端シラノール型シリコーンオイルとアルミニウムイソプロポキシドとを反応させて得られるアルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコーンオイルとの混合物を、シリコーンアルコキシオリゴマーと混合することにより得られる熱硬化性組成物、並びに前記熱硬化性組成物を用いて光半導体素子を封止してなる光半導体装置。

【選択図】なし

一般照明への応用が求められている高輝度LED装置には、点灯時の発熱量の増大に対応した耐熱性と共に、高輝度化に対応した耐光性（例えば、輝度保持率）、及び透明性（例えば、光透過率）を有する光半導体素子封止材料が求められる。従来LED素子の封止に汎用されてきたエポキシ樹脂（例えば、特許文献１）は、高輝度LED装置に使用した場合は、透明性が十分ではなく、かつ耐熱性も低いために、LED素子の点灯中に黄変してその輝度を低下させるという問題があった。

【特許文献１】特開平１１－３０２４９９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００３】

また、シリコン樹脂組成物の使用によって、耐熱性、耐光性等を改善することも提案されているが、特定の条件下で組成物又はその硬化物が白濁して、透明性が著しく低下する場合があります、また、得られる硬化物の引っ張り弾性率のような機械的強度が不十分である場合もあるために、耐熱性、光透過率、輝度保持率を有すると共に、引っ張り弾性率を付与することができる組成物が望まれる。

【０００４】

従って、本発明の課題は、優れた耐熱性と光透過率と輝度保持率のみならず、優れた引っ張り弾性率をも付与することができる熱硬化性組成物を提供すること、及び該熱硬化性組成物を用いて光半導体素子を封止してなる光半導体装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本発明の要旨は、

〔１〕アルミノシロキサン、両末端シラノール型シリコンオイル及びシリコンアルコキシオリゴマーを含有してなる熱硬化性組成物、

〔２〕両末端シラノール型シリコンオイルとアルミニウムイソプロポキシドとを反応させて得られるアルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルとの混合物を、シリコンアルコキシオリゴマーと混合することにより得られる熱硬化性組成物、並びに

〔３〕前記〔１〕又は〔２〕記載の熱硬化性組成物を用いて光半導体素子を封止してなる光半導体装置

に関する。

【発明の効果】

【０００６】

本発明によれば、優れた耐熱性と光透過率と輝度保持率のみならず、優れた引っ張り弾性率をも付与することができる熱硬化性組成物を提供することができ、該熱硬化性組成物を用いて光半導体素子を封止してなる光半導体装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００７】

本発明の熱硬化性組成物は、アルミノシロキサン、両末端シラノール型シリコンオイル及びシリコンアルコキシオリゴマーを含有してなることを特徴とする。このような熱硬化性組成物において、アルミノシロキサン、両末端シラノール型シリコンオイルのそれぞれの水酸基と、シリコンアルコキシオリゴマーのアルコキシ基との間で縮重合反応が生じることによって、透明性、多くの架橋数、高い架橋密度、及び大きな結合エネルギーを有する化合物が得られるために、優れた光透過率と耐熱性を呈するだけでなく、優れた引っ張り弾性率も呈すると考えられる。また、有機物質を分解する紫外線領域に吸収を持たず、光による劣化を受けにくいために、封止した際に優れた輝度保持率も呈すると考えられる。

【０００８】

本発明において、アルミノシロキサンは、アルミニウム原子に結合した３個の酸素原子を骨格としてポリジメチルシロキサンを有する化合物であればよく、式（１）：

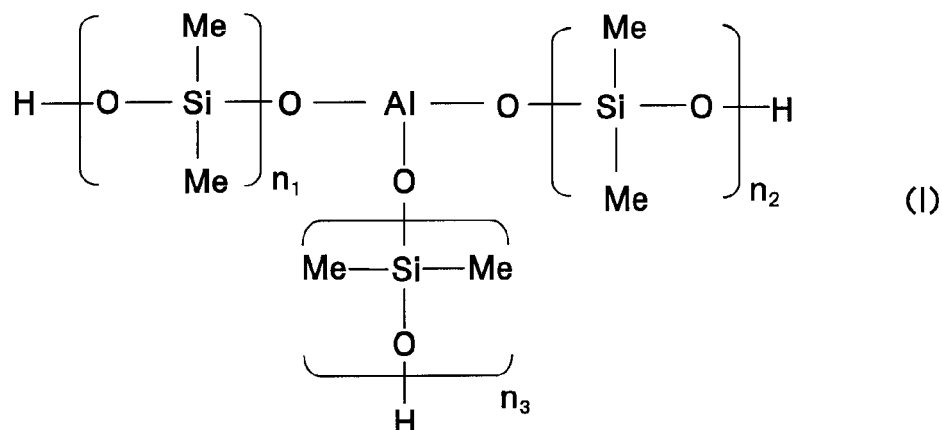
10

20

30

40

【化 1】



10

(式中、 $n_1 \sim n_3$ の平均は 40 ~ 155 を示す)

で表される化合物であることが好ましい。

【0009】

式(I)中の $n_1 \sim n_3$ の平均は、好ましくは40~155である。

【0010】

熱硬化性組成物中のアルミノシロキサン含有量は、硬化速度の観点から、好ましくは0.1~50重量%、より好ましくは1~15重量%である。

20

【0011】

アルミノシロキサン、例えば式(I)で表される化合物は、特に限定されないが、例えば、以下に示されるケイ素化合物とアルミニウム化合物を反応させて得られるものを用いることができる。

【0012】

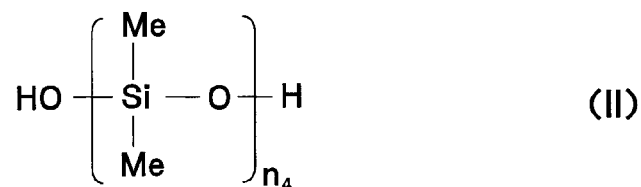
ケイ素化合物としては、反応性の観点から、両末端シラノール型ポリジメチルシロキサン等の両末端シラノール型シリコーンオイル、片末端シラノール型シリコーンオイル、シラノール、ジシラノールが挙げられる。これらのなかでも、両末端シラノール型シリコーンオイルを用いることが好ましい。

【0013】

本発明において、両末端シラノール型シリコーンオイルは式(II)：

30

【化 2】



(式中、 n_4 は 40 ~ 155 を示す)

で表される化合物であることが好ましい。

40

【0014】

式(II)中の n_4 は、好ましくは40~155である。

【0015】

両末端シラノール型シリコーンオイルの数平均分子量は、好ましくは3000~11500であることが好ましい。

【0016】

両末端シラノール型シリコーンオイルの市販品としては、X-21-5842(信越化学工業社製)、KF-9701(信越化学工業社製)等が挙げられる。

【0017】

アルミニウム化合物としては、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、ア

50

ルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのなかでも、アルミニウムイソプロポキシドを用いることが好ましい。アルミニウムイソプロポキシドの市販品としては、和光純薬工業社製016-16015等を挙げることができる。

【0018】

アルミノシロキサン、例えば式(1)で表される化合物の合成反応に供されるケイ素化合物とアルミニウム化合物の重量比(ケイ素化合物/アルミニウム化合物)は、5/1~1000/1であることが好ましい。

【0019】

ケイ素化合物とアルミニウム化合物との反応は、例えば、20~100の温度、1~24時間で、かつ、溶媒非存在下で攪拌しながら行うことができる。その後、遠心分離にて不溶物を除去し、好ましくは40~100、好ましくは1~6時間減圧下で濃縮して得ることができるが、これに限定されない。

【0020】

本発明において、両末端シラノール型シリコンオイルとアルミニウムイソプロポキシドとを反応させてアルミノシロキサンを合成する場合、アルミノシロキサンのみならず、未反応の両末端シラノール型シリコンオイルも混合物中に存在してもよい。従って、本発明において、反応によって得られたアルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルとの混合物、又は別々に調製されたアルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルを熱硬化性組成物に用いることができる。なお、該混合物又は別々に調製された上記成分のいずれを使用するかについては、反応に供される両末端シラノール型シリコンオイルとアルミニウムイソプロポキシドのそれぞれの量比を調整することで適宜決定することができる。熱硬化性組成物を得る操作性、経済性の観点から、アルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルとの混合物を熱硬化性組成物に用いることが好ましい。

【0021】

反応によって得られるアルミノシロキサンと残存する未反応の両末端シラノール型シリコンオイルとの重量比(アルミノシロキサン/両末端シラノール型シリコンオイル)は、硬化速度、透明性、引っ張り強度の観点から、好ましくは1/99~50/50、より好ましくは3/97~15/85である。

【0022】

熱硬化性組成物中の両末端シラノール型シリコンオイルの含有量は、引っ張り強度の観点から、好ましくは10~99重量%、より好ましくは30~90重量%である。

【0023】

本発明に用いられるシリコンアルコキシオリゴマーは、分子末端が少なくともSi-OR(式中、Rはアルキル基)で表されるアルコキシシリル基で封鎖され、かつ比較的低分子量を有する化合物であることが好ましい。なお、前記式中のアルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、フェニル基、シクロヘキシル基等であることが好ましく、なかでもメチル基であることがより好ましい。

【0024】

シリコンアルコキシオリゴマーにおけるアルコキシ基含有量は、硬化物の強度の観点から、好ましくは12~45重量%、より好ましくは12~24重量%である。かかるアルコキシ基含有量は、シリコンアルコキシオリゴマーに対するアルコキシ基の分子量割合を示すものである。

【0025】

シリコンアルコキシオリゴマーの粘度は、25で好ましくは5~160mPa・s、より好ましくは80~100mPa・sである。粘度は、温度が25、1気圧の条件下でレオメーターを用いて算出することができる。

【0026】

熱硬化性組成物中のシリコンアルコキシオリゴマーの含有量は、引っ張り強度の観点

10

20

30

40

50

から、好ましくは5～95重量%、より好ましくは10～50重量%である。

【0027】

シリコンアルコキシオリゴマーの市販品としては、X-40-9225（信越化学工業社製）、X-40-9246（信越化学工業社製）等が挙げられる。

【0028】

アルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルの総重量と、シリコンアルコキシオリゴマーの重量との重量比（アルミノシロキサン＋両末端シラノール型シリコンオイル／シリコンアルコキシオリゴマー）は、硬化速度、引っ張り強度の観点から、熱硬化性組成物中に好ましくは90/10～10/90、より好ましくは90/10～50/50である。シリコンアルコキシオリゴマーが上記範囲より少ない場合は、硬化物が軟らかくなる傾向があり、逆に多い場合は半硬化状態での封止加工が困難になり、粘度が高すぎて光半導体素子に接続されているワイヤーが変形する場合がある。

10

【0029】

熱硬化性組成物は、例えば、両末端シラノール型シリコンオイルとアルミニウムイソプロポキシドとを反応させて得られるアルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルとの混合物を、シリコンアルコキシオリゴマーと混合することにより得られる。また、別々に調製された上記成分又は市販の上記成分を使用直前に混合して熱硬化性組成物を得ることもできる。

【0030】

熱硬化性組成物は、上記の成分の他に、任意成分として、シリコン樹脂、シランカップリング剤、シリカなどの無機粒子等を含んでいてもよい。

20

【0031】

熱硬化性組成物は、易塗工性の観点から、25℃における粘度が好ましくは5～1000 mPa・s、より好ましくは100～5000 mPa・sであるものが好ましい。粘度は、温度が25℃、1気圧の条件下でレオメーターを用いて算出することができる。

【0032】

熱硬化性組成物は、無溶剤化されているために、直接使用して硬化させることが好ましく、また、取り扱い性の観点から、半硬化状態の一次硬化、及び二次硬化によって硬化させることが好ましい。ここで、一次硬化させる条件としては、100～200℃で1～120分間硬化する条件が挙げられ、二次硬化させる条件としては、100～200℃で1～240時間硬化する条件が挙げられる。

30

【0033】

本発明の熱硬化性組成物は、封止材、コーティング材、成形材、表面保護材、粘着剤、接着剤等に用いることができる。なかでも、封止材として用いる場合、本発明の熱硬化性組成物は、例えば、青色又は白色LED素子を搭載した光半導体装置（液晶画面のバックライト、信号機、屋外の大型ディスプレイ、広告看板等）に好適に用いられる。従って、本発明の熱硬化性組成物は、光半導体素子封止用であることが好ましい。

【0034】

本発明の好ましい態様において、上記熱硬化性組成物からなる光半導体素子封止用シートが提供される。例えば、光半導体素子封止用シートは、熱硬化性組成物を半硬化状態のシートに成形して使用することができる。該シートに成形する方法としては、スピンコート、アプリケータ、キャストイング、ロールコーティング等の方法を用いて熱硬化性組成物をガラス板の上に塗工して、上記のように一次硬化する方法が挙げられる。かかる熱硬化性組成物は、半硬化状のシートとすることによって取り扱い性に優れ、さらに二次硬化させて対象物を封止することができる。

40

【0035】

光半導体素子封止用シートの厚みは、素子を完全に包埋する観点から、好ましくは100～2000 μm、より好ましくは300～800 μmである。

【0036】

また、本発明は、上記熱硬化性組成物を用いて光半導体素子を封止してなる光半導体装

50

置を提供する。

【0037】

本発明の光半導体装置は、上記の熱硬化性組成物又は熱硬化性組成物からなる光半導体素子封止用シートを用いて、例えば、LED素子等を封止することにより製造することができる。具体的には、光半導体素子封止用シートを用いる場合、LED素子が搭載された基板の上に、キャストイングなどの方法により適切な厚さとした半硬化状態の光半導体素子封止用シートを載せて、減圧下で好ましくは50～200、0.05～0.5MPaの圧力で封止加工して、次に好ましくは100～200で、好ましくは1～240時間加熱して、二次硬化させることにより、光半導体素子を封止して光半導体装置を製造することができる。また、熱硬化性組成物を用いる場合、例えば、LED素子等が搭載された

10

【実施例】

【0038】

(合成例1)

両末端シラノール型シリコンオイル(式(II)で表される化合物； n_4 は155)[信越化学工業社製X-21-5842、数平均分子量11500]200g(17.4mmol)にアルミニウムイソプロポキシド(和光純薬工業社製016-16015)0.275g(1.35mmol)を加え、溶媒非存在下で室温(25)、24時間攪拌して反応させた。そして、遠心分離にて不溶物を除去し、50で2時間減圧濃縮すると、アルミノシロキサン(式(I)で表される化合物； $n_1 \sim n_3$ の平均は155)と両末端シラノール型シリコンオイル(式(II)で表される化合物)との混合物が無色透明オイルとして得られた(重量比：アルミノシロキサン/両末端シラノール型シリコンオイル=23/77)。

20

【0039】

(合成例2)

両末端シラノール型シリコンオイル(式(II)で表される化合物； n_4 は40)[信越化学工業社製KF-9701、数平均分子量3000]200g(66.7mmol)にアルミニウムイソプロポキシド(和光純薬工業社製016-16015)0.275g(1.35mmol)を加え、溶媒非存在下で室温(25)、24時間攪拌して反応させた。そして、遠心分離にて不溶物を除去し、50で2時間減圧濃縮すると、アルミノシロキサン(式(I)で表される化合物； $n_1 \sim n_3$ の平均は40)と両末端シラノール型シリコンオイル(式(II)で表される化合物)との混合物が無色透明オイルとして得られた(重量比：アルミノシロキサン/両末端シラノール型シリコンオイル=6/94)。

30

【0040】

(実施例1～4)

合成例1又は2で得られた混合物にシリコンアルコキシオリゴマー((1)X-40-9246：メトキシ基含有量12重量%、粘度80mPa・s、あるいは(2)X-40-9225：メトキシ基含有量24重量%、粘度100mPa・sいずれも信越化学工業社製)を表1に示す重量比で添加して混合してオイル状の熱硬化性組成物を得た(粘度200～1000mPa・s)。次に得られた熱硬化性組成物を厚さが400μmとなるようにPETフィルム上にコンマコーターを用いて塗工した。これを表1に示す温度と時間で一次硬化して、半硬化状態の光半導体素子封止用シートを得た。

40

【0041】

上記の半硬化状態の光半導体素子封止用シートを青色LEDが実装された基板に被せ、減圧下で160に加熱し、0.2MPaの圧力で封止加工し、さらに、150、24時間で二次硬化して、光半導体装置を得た。また、半硬化状態の光半導体素子封止用シートを表1に示す温度と時間で二次硬化して、後述の評価に用いた。

【0042】

50

(比較例 1)

エポキシ当量7,500のビスフェノールA型 (BFA) エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン社製EPI1256) 45重量部、エポキシ当量260の脂環式エポキシ樹脂 (ダイセル化学社製EHPE3150) 33重量部、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (新日本理化社製MH-700) 22重量部、2-メチルイミダゾール (四国化成社製2MZ) 1.2重量部をMEK溶剤に50%ベースで溶解し、塗工溶液を作製した。これを二軸延伸ポリエステルフィルム (三菱化学ポリエステル社製厚み50 μ m) の上に100 μ mの厚みになるように塗布し、130 $^{\circ}$ Cで2分間乾燥させた。さらに、シート3枚を100 $^{\circ}$ Cにて熱ラミネートし、300 μ m厚のエポキシ樹脂シートを作製した。

【0043】

10

青色LEDが実装された基板を150 $^{\circ}$ Cに加熱した後、基板上の青色LED直上に上記のエポキシ樹脂シートを被せ、0.5MPaの圧力で封止加工して150 $^{\circ}$ Cで2時間硬化して光半導体装置を得た。

【0044】

(比較例 2)

合成例2で得たアルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコンオイルの混合物を、厚さが400 μ mとなるようにPETフィルム上にコンマコーターを用いて塗工した。これを表1に示す温度と時間で一次硬化して、半硬化状態のシリコン樹脂シートを得た。

【0045】

上記の半硬化状態のシリコン樹脂シートを青色LEDが実装された基板に被せ、減圧下で160 $^{\circ}$ Cに加熱し、0.2MPaの圧力で封止加工し、さらに、200 $^{\circ}$ C、24時間で二次硬化して、光半導体装置を得た。また、半硬化状態のシリコン樹脂シートを表1に示す温度と時間で二次硬化して、後述の評価に用いた。

20

【0046】

(評価法)

上記で得られた光半導体素子封止用シート、エポキシ樹脂シート、シリコン樹脂シート及び光半導体装置について以下の評価を行い、その結果を表1に示す。

【0047】

(1) 引っ張り弾性率:

オートグラフ (AGS-J; 島津製作所社製) を用いて実施例1~4または比較例2の一次硬化及び二次硬化したシート並びに比較例1のシートの引っ張り弾性率 (MPa) を25 $^{\circ}$ Cで測定した。

30

【0048】

(2) 光透過率:

分光光度計 (U-4100; 日立ハイテック社製) を用いて実施例1~4または比較例2の二次硬化したシートおよび比較例1のシートの波長450nmにおける光透過率を測定した。

【0049】

(3) 耐熱性:

実施例1~4または比較例2の二次硬化したシートおよび比較例1のシートを150 $^{\circ}$ Cの温風型乾燥機内に静置した。100時間経過後のそれぞれのシートの透明性を目視で観察し、保存前の状態から変色のないものを○、変色のあるものを×として評価した。

40

【0050】

(4) 輝度保持率:

実施例1~4および比較例1~2で得られた光半導体装置に300mAの電流を投入し、試験開始直後の輝度をMCPD (瞬間マルチ測光システムMCPD-3000; 大塚電子社製) により測定した。その後、点灯させた状態で放置し、300時間経過後の輝度を同様にして測定して、下記の式に従って、輝度保持率を算出した。

輝度保持率 (%) = (300mA連続点灯300時間経過後の輝度 / 試験開始直後の輝度) $\times$ 100

【0051】

50

【表 1】

	(重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
熱硬化性組成物	合成例 1 * A-1	90					
	合成例 2 * A-2		50	70	90		100
	シリコーンアルコキシオリゴマー(1) * B		50	30			
	シリコーンアルコキシオリゴマー(2) * C	10			10		
	ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 * D					45	
	脂環式エポキシ樹脂 * E					33	
	4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 * F					22	
	2-メチルイミダゾール * G					1.2	
一次硬化	硬化温度	150℃	150℃	150℃	150℃		200℃
	硬化時間	15分	5分	5分	5分		30分
	引っ張り弾性率 (MPa)	0.04	0.5	0.05	0.03		0.02
二次硬化	硬化温度	150℃	150℃	150℃	150℃		200℃
	硬化時間	24時間	24時間	24時間	24時間		24時間
	引っ張り弾性率 (MPa)	0.6	7.0	1.9	1.0		0.1
	光透過率 (%)	99	99	99	99	95	99
	耐熱性	○	○	○	○	×	○
	輝度保持率 (%)	>99	>99	>99	>99	40	>99

* A-1 : アルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコーンオイルの混合物 (重量比 23/77)

* A-2 : アルミノシロキサンと両末端シラノール型シリコーンオイルの混合物 (重量比 6/94)

* B : X-40-9246 (信越化学工業社製)

* C : X-40-9225 (信越化学工業社製)

* D : EPI1256 (ジャパンエポキシレジン社製)

* E : EHPE3150 (ダイセル化学社製)

* F : MH-700 (新日本理化社製)

* G : 2MZ (四国化成社製)

【0052】

以上により、本発明の熱硬化性組成物は、硬化した際に、引っ張り弾性率、光透過率及び耐熱性に優れており、さらに、該熱硬化性組成物を用いて光半導体素子を封止した光半導体装置は、輝度保持率に優れていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の熱硬化性組成物は、封止材、コーティング材、成形材、表面保護材、粘着剤、接着剤等に用いることができる。なかでも、封止材として用いる場合、本発明の熱硬化性組成物は、例えば、青色又は白色LED素子を搭載した光半導体装置 (液晶画面のバックライト、信号機、屋外の大型ディスプレイ、広告看板等) に好適に用いられる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4M109 AA01 BA03 CA01 CA10 CA11 CA22 EA10 EC03 EC05 EC11
GA01