



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월29일

(11) 등록번호 10-1607108

(24) 등록일자 2016년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 3/36 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01) *H01L 33/00* (2010.01)

(21) 출원번호 10-2010-0125968

(22) 출원일자 2010년12월10일

심사청구일자 2013년09월06일

(65) 공개번호 10-2011-0068867

(43) 공개일자 2011년06월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-283736 2009년12월15일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2009235265 A

JP2009120437 A

JP04142070 A

KR100445252 B1

(73) 특허권자

신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤

일본 도쿄도 지요다구 오페마치 2쵸메 6방 1고

(72) 발명자

시오바라, 토시오

일본 토쿄도 치요다구 오텋마치 2쵸메 6반 1고 신
에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 내

카시와기, 츠토무

일본 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1-10
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 텐시
자이료 기쥬츠 켄큐쇼 내

(74) 대리인

송봉식, 정삼영

전체 청구항 수 : 총 9 항

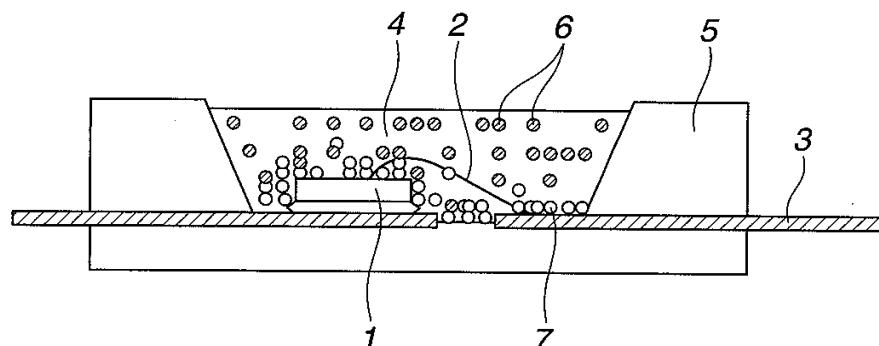
심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물 및 당해 조성물로 밀봉된 광반도체 장치

(57) 요약

굴절률 1.45~1.55의 경화성 실리콘 수지에, 크리스토발라이트 입분을 분산시킴으로써, 밀봉 수지로부터의 방열에 우수하고 또한 황화에 의한 은의 변색에 따른 반사를 저하로부터 오는 휘도 저하, 또한 흡습 리플로우나 열충격 시험 등의 열응력 시험에 견딜 수 있는 장기 신뢰성을 확보할 수 있는 경화성 실리콘 조성물 및 밀봉 다이오드를 얻는다.

밀봉 수지와의 굴절률의 차가 ± 0.03 이며, 또한 열전도율이 $0.5W/m \cdot K$ 이상의 실리카계 필러를 함유하는 수지 조성물.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

경화성 실리콘 고무 조성물에, 이 경화성 실리콘 고무 조성물의 경화물과의 굴절률의 차가 ±0.03의 범위이며, 또한 열전도율이 0.5W/m·K 이상의 구형도 0.8~1.0의 크리스토발라이트 구조를 가지는 구형상 실리카계 필러를 경화성 실리콘 고무 조성물 100질량부에 대해 10~150질량부 배합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 또한, 형광체를 함유하는 것을 특징으로 하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 실리카계 필러가 입도 0.01~75 μm 인 것을 특징으로 하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 경화성 실리콘 고무 조성물이,

- (A) 1분자중에 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산,
- (B) 1분자중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2개 이상 가지는 오르가노하이드로젠폴리실록산,
- (C) 백금계 촉매,
- (D) 반응 억제제,
- (E) 실란커플링제

로 이루어지는 부가 경화형 실리콘 고무 조성물인 것을 특징으로 하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 경화성 실리콘 고무 조성물이,

- (A) 1분자중에 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산,
- (B) 1분자중에 규소 원자에 결합한 수소 원자를 2개 이상 가지는 오르가노하이드로젠폴리실록산,
- (C) 백금계 촉매,
- (D) 반응 억제제,
- (E) 실란커플링제

로 이루어지는 부가 경화형 실리콘 고무 조성물인 것을 특징으로 하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물의 경화물로 광반도체 소자가 밀봉된 것을 특징으로 하는 광반도체 장치.

청구항 7

제 3 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물의 경화물로 광반도체 소자가 밀봉된 것을 특징으로 하는 광반도체 장치.

청구항 8

제 4 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물의 경화물로 광반도체 소자가 밀봉된 것을 특징으로 하는 광반도체 장치.

청구항 9

제 5 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물의 경화물로 광반도체 소자가 밀봉된 것을 특징으로 하는 광반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 광반도체 소자의 밀봉용 수지 조성물에 관한 것으로, 상세하게는 투명성과 열전도성이 양호한 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물 및 이 수지 조성물에 의해 밀봉된 광반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 발광 다이오드(LED) 등의 광반도체 소자의 광복 보호용 수지 조성물로서는 그 경화체가 투명성을 가지는 것이 요구되고 있으며, 일반적으로 비스페놀 A형 에폭시 수지 또는 지환식 에폭시 수지 등의 에폭시 수지와 산무수물계 경화제를 사용하여 얻어지는 것이 사용되고 있다(특허문현 1:일본 특허 제3241338호 공보 및 특허문현 2:일본 특허 공개 평7-25987호 공보 참조).

[0003] 그러나, 이러한 투명 에폭시 수지에 있어서는, 단파장의 광에 대한 광선 투과성이 낮기 때문에 내광 내구성이 낮다는, 또는 광열화에 의해 착색된다는 결점을 가지고 있었다. 그 때문에, 탄소-탄소 이중결합을 1분자중에 적어도 2개 함유하는 알케닐기 함유 규소 화합물, 및 1분자중에 적어도 2개의 SiH기를 함유하는 규소 화합물, 히드로실릴화 촉매로 이루어지는 광반도체 소자의 광복 보호용 수지 조성물도 제안되어 있다(특허문현 3:일본 특허 공개 2001-002922호 공보 및 특허문현 4:국제 공개 제2006/77667호 팜플렛 참조).

[0004] 그러나, 이와 같은 실리콘계의 경화물, 특히 굽절률 1.45 이하의 실리콘계의 경화물에서는 종래의 에폭시 수지에 비해 가스 투과성이 커서, 보관 환경 및 사용 환경에 존재하는 황화가스가 투과해 버리는 결점을 가지고 있다. 그 때문에, 실리콘 경화물을 투과해 온 황화가스와 LED 패키지의 기판인 리드 프레임의 은 도금 표면과의 황화반응에 의해, 은 도금이 황화은으로 변화되고, 그 결과 은 도금 표면이 흑화되어 버린다는 문제가 생기고 있었다.

[0005] 한편, LED의 투입 전류가 늘어나 밝아지는 반면, 칩으로부터의 발열이 매우 높아져, 리드 프레임으로부터의 방열만으로는 정선 온도가 높아, 밀봉 수지의 열화나 다이본드 수지의 열화에 의해 LED의 라이프 저하가 발생하고 있다.

[0006] 최근에는, 가스 투과성이 비교적 작은 굽절률 1.45 이상의 실리콘 경화물을 사용함으로써, 상기 서술한 은 도금 표면의 황화 문제를 해결하는 것이 제안되어 있지만, 상기 서술한 발광 소자의 발광 효율 향상이나 고발열화에 의해, 이러한 종류의 실리콘 경화물에서도 변색되는 문제가 발생하고 있다.

[0007] 통상, 예를 들어, 백색 LED 등의 발광 반도체 장치는 발광 소자를 리드 프레임을 가지는 리플렉터의 다이 패드 상에 탑재하고, 형광체를 함유하는 실리콘 수지 등의 열경화성 수지로 밀봉한다. LED 등의 발광 소자는 강한 광과 고열을 발하는데, 열은 일반적으로 리드 프레임을 통하여 외부로 방열되지만, 형광체가 존재하는 소자 표면에서는 특히 고휘도 LED 등에서는 광과 열에 의해 소자 근방의 밀봉 수지가 열화하는 현상이 일어나고 있다. 이것은 소자 표면에 접한 밀봉 수지에 소자로부터의 가장 강한 광이 조사되어, 열이 축적됨으로써 수지가 열화하고 있는 것이다.

선행기술문헌

특허문현

[0008] (특허문현 0001) 일본 특허 제3241338호 공보

(특허문현 0002) 일본 특허 공개 평7-25987호 공보

(특허문현 0003) 일본 특허 공개 2001-002922호 공보

(특허문현 0004) 국제 공개 제2006/77667호 팜플렛

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 발광 소자로부터의 발열을 리드 프레임으로부터의 방열 이외에 밀봉 수지면으로부터도 열을 발산시킬 수 있고, 열전도성을 가지고, 투명성이 우수한 경화물을 부여하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물 및 이 수지 조성물로 밀봉된 신뢰성이 우수한 광반도체 장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물의 충전재로서, 이 충전재가 배합되기 전의 경화성 수지 조성물의 경화물과의 굴절률의 차가 ± 0.03 이며, 열전도율이 $0.5W/m \cdot K$ 이상의 실리카계 필러를 사용함으로써, 상기 목적이 달성되는 것을 알아내어, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

[0011] 따라서, 본 발명은 하기 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물 및 광반도체 장치를 제공한다.

[0012] 청구항 1 :

[0013] 경화성 수지 조성물에, 이 경화성 수지 조성물의 경화물과의 굴절률의 차가 ± 0.03 이며, 또한 열전도율이 $0.5W/m \cdot K$ 이상의 실리카계 필러를 배합하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0014] 청구항 2 :

[0015] 또한, 형광체를 함유하는 청구항 1에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0016] 청구항 3 :

[0017] 실리카계 필러의 함유량이, 경화성 수지 조성물 100질량부에 대해서 5~150질량부인 청구항 1 또는 2에 기재된 광반도체 소자 밀봉 용 수지 조성물.

[0018] 청구항 4 :

[0019] 실리카계 필러의 굴절률이 1.45~1.55인 청구항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0020] 청구항 5 :

[0021] 실리카계 필러가 크리스토발라이트 구조를 가지는 청구항 1 내지 4 중 어느 한 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉 용 수지 조성물.

[0022] 청구항 6 :

[0023] 크리스토발라이트 구조를 가지는 실리카계 필러가 입도 $0.01\sim75\mu m$, 구형도 0.8~1.0인 청구항 5에 기재된 광반 도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0024] 청구항 7 :

[0025] 경화성 수지 조성물이 경화성 실리콘 고무 조성물인 청구항 1 내지 6 중 어느 한 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0026] 청구항 8 :

[0027] 경화성 실리콘 고무 조성물이 부가 경화형 실리콘 고무 조성물인 청구항 7에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물.

[0028] 청구항 9 :

[0029] 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항에 기재된 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물의 경화물로 광반도체 소자가 밀봉된 광반도체 장치.

발명의 효과

[0030] 본 발명에 의해, 방열이 우수하고 또한 황화에 의한 은의 변색에 따른 반사율 저하로부터 오는 휘도 저하가 없고, 또한 흡습 리플로우나 열충격 시험 등의 열응력 시험에 견딜 수 있는 장기 신뢰성을 확보할 수 있는 경화물을 부여하는 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 LED 발광 장치의 실시형태의 일례를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

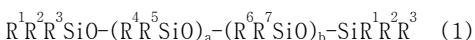
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명의 광반도체 소자 밀봉용 수지 조성물(이하, 밀봉 수지 조성물이라고 함)은 경화성 수지 조성물(이하, 경화성 조성물이라고 함)에 특정의 실리카계 필러를 배합한 것이다.

[0033] 본 발명에 사용하는 경화성 조성물로서는 지환식 에폭시 수지를 주체로 하는 에폭시 수지 조성물이나 에폭시 수지와 실리콘 수지의 혼성 수지 조성물, 또한 축합 경화성이나 열경화성의 실리콘 고무 조성물 등이 사용 가능하다. 그 중에서도 부가 경화형 실리콘 고무 조성물이 바람직한 것이다. 부가 경화형 실리콘 고무 조성물로서는, (A) 비공유 결합성 이중결합기를 가지는 유기 규소 화합물, 특히 1분자중에 2개 이상의 알케닐기를 함유하는 알케닐기 함유 오르가노폴리실록산, (B) 오르가노하이드로젠폴리실록산, (C) 백금계 촉매, (D) 반응 억제제, 및 (E) 실란커플링제로 이루어지는 부가 경화형 실리콘 고무 조성물이 적합하게 사용된다.

[0034] (A) 성분:

[0035] (A) 성분으로서는 하기 일반식 (1)



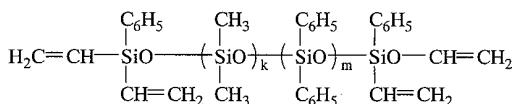
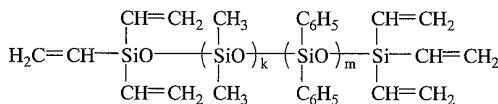
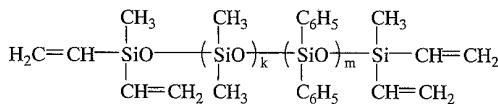
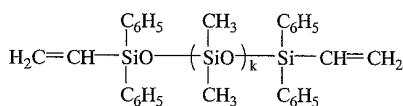
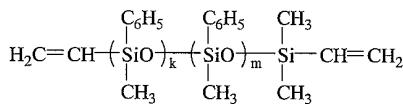
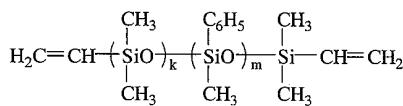
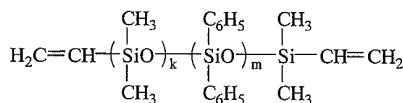
[0037] (식 중, R^1 은 비공유 결합성 이중결합기 함유 1가 탄화수소기를 나타내고, $\text{R}^2\sim\text{R}^7$ 은 각각 동일 또는 이종의 1가 탄화수소기를 나타내며, 이 중 $\text{R}^4\sim\text{R}^7$ 은 바람직하게는 지방족 불포화 결합을 가지지 않는 1가 탄화수소기를 나타내고, 또 R^6 및/또는 R^7 은 바람직하게는 방향족 1가 탄화수소기를 나타내며, $0 \leq a+b \leq 500$, 바람직하게는 $10 \leq a+b \leq 500$ 의 정수이며, $0 \leq a \leq 500$, 바람직하게는 $10 \leq a \leq 500$, $0 \leq b \leq 250$, 바람직하게는 $0 \leq b \leq 150$ 의 정수이다.)

[0038]로 나타내는 오르가노폴리실록산을 사용할 수 있다.

[0039] 이 경우, R^1 은 탄소수 2~8, 특히 2~6의 알케닐기로 대표되는 지방족 불포화기가 바람직하다. $\text{R}^2\sim\text{R}^7$ 은 탄소수 1~20, 특히 1~10의 범위에 있는 것이 적합하며, 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 아르알킬기 등을 들 수 있는데, 이 중 $\text{R}^4\sim\text{R}^7$ 은 적합하게는 알케닐기 등의 지방족 불포화 결합을 가지지 않는 알킬기, 아릴기, 아르알킬기 등을 들 수 있다. 또, R^6 및/또는 R^7 은 페닐기나 톨릴기 등의 탄소수 6~12의 아릴기 등의 방향족 1가 탄화수소기인 것이 바람직한 것이다.

[0040] 상기 일반식(1)의 오르가노폴리실록산은 예를 들어 주쇄를 구성하는 환상 디페닐폴리실록산, 환상 메틸페닐폴리실록산 등의 환상 디오르가노폴리실록산과, 말단기를 구성하는 디페닐테트라비닐디실록산, 디비닐테트라페닐디실록산 등의 디실록산과의 알칼리 평형화 반응에 의해 얻을 수 있는데, 이 경우, 통상 실라놀기 및 쿠롤분은 함유되지 않는다.

[0041] 상기 일반식(1)의 오르가노폴리실록산으로서는 구체적으로 하기의 것이 예시된다.



[0042]

[0043] (식 중, k, m은 $0 \leq k+m \leq 500$ 을 만족하는 정수이며, 바람직하게는 $5 \leq k+m \leq 250$ 이고, $0 \leq m/(k+m) \leq 0.5$ 를 만족하는 정수이다.)

[0044]

(A)성분에는 상기 일반식(1)의 직쇄 구조를 가지는 오르가노폴리실록산 외에, 필요에 따라서 3관능성 실록산 단위, 4관능성 실록산 단위 등을 포함하는 3차원 그물코 구조를 가지는 오르가노폴리실록산을 병용할 수도 있다.

[0045]

(A)성분중의 비공유 결합성 이중결합기의 함유량은 규소원자에 결합하는 전체 1가 탄화수소기(식(1)에 있어서의 $\text{R}^1\sim\text{R}^7$)의 1~50몰%, 바람직하게는 2~40몰%, 보다 바람직하게는 5~30몰%이다. 비공유 결합성 이중결합기의 함유량이 1몰%보다 적으면 경화물이 얻어지지 않고, 50몰%보다 많으면 기계적 특성이 나빠지는 일이 있다.

[0046]

또, (A)성분중의 방향족기의 함유량은 전체 1가 탄화수소기(식(1)에 있어서의 $\text{R}^1\sim\text{R}^7$)의 0~95몰%, 바람직하게는 10~90몰%, 보다 바람직하게는 20~80몰%이다. 방향족기는 수지중에 적량 포함되는 쪽이 기계적 특성이 좋고, 제조도 쉽다는 이점이 있다. 또, 방향족기의 도입에 의해 굴절률을 제어할 수 있는 것도 이점으로서 들 수 있다.

[0047]

(B) 성분 :

[0048]

(B)성분에는 1분자중에 규소원자에 결합한 수소원자를 2개 이상 가지는 오르가노하이드로젠폴리실록산이 사용된다. 이러한 오르가노하이드로젠폴리실록산은 가교제로서 작용하는 것으로, 이 성분중의 SiH기와 (A)성분의 비닐기 등의 비공유 결합성 이중결합기(전형적으로는 알케닐기)가 부가 반응함으로써, 경화물을 형성하는 것이다.

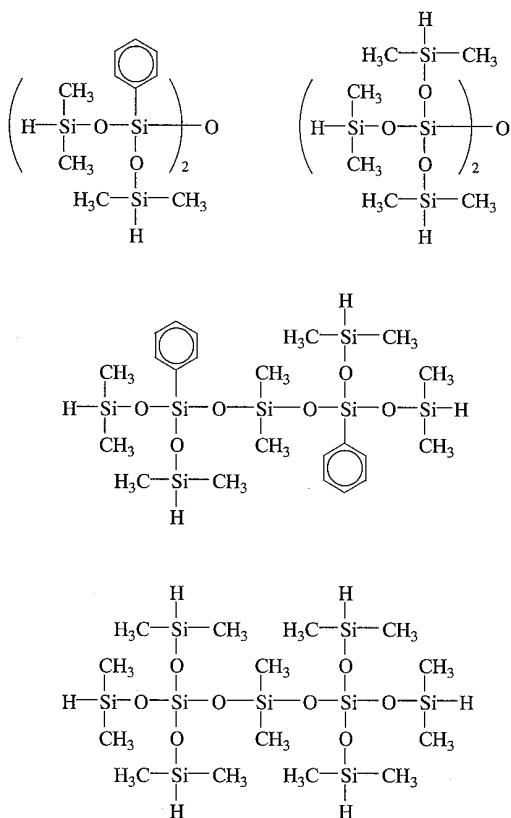
[0049]

또, 오르가노하이드로젠폴리실록산은 방향족 탄화수소기를 가지는 것으로, 상기 (A)성분의 비공유 결합성 이중결합기를 가지는 유기 규소 화합물이 고굴절률인 경우에 상용성을 높이고, 투명한 경화물을 부여할 수 있다. 따라서, (B)성분의 오르가노하이드로젠폴리실록산에 있어서, 방향족 1가 탄화수소기를 가진 오르가노하이드로젠폴리실록산으로서는 구체적으로 하기의 것이 예시된다.

폴리실록산을, (B)성분의 일부 또는 전부로서 포함시킬 수 있다.

[0050] 상기 오르가노하이드로젠플리실록산으로서는, 하기 예시에 한정되는 것은 아니지만, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 트리스(디메틸하이드로젠플록시)메틸실란, 트리스(디메틸하이드로젠플록시)페닐실란, 1-글리시독시프로필-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1,5-글리시독시프로필-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 1-글리시독시프로필-5-트리메톡시실릴에틸-1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠플리실록산, 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산 · 메틸하이드로젠플록산 공중합체, 양 말단 디메틸하이드로젠플록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 양 말단 디메틸하이드로젠플록시기 봉쇄 디메틸실록산 · 메틸하이드로젠플록산 공중합체, 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠플록산 · 디페닐실록산 공중합체, 양 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸하이드로젠플록산 · 디페닐실록산 · 디메틸실록산 공중합체, 트리메톡시실란 중합체, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위로 이루어지는 공중합체, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위로 이루어지는 공중합체 등을 들 수 있다.

[0051] 또, 하기 구조로 나타내는 단위를 사용하여 얻어지는 오르가노하이드로젠플리실록산도 사용할 수 있다.



[0052]

[0053] 이와 같은 오르가노하이드로젠플리실록산의 분자 구조는 직쇄상, 환상, 분기상, 3차원 그물상 구조의 어느 것이 되지만, 1분자중의 규소원자의 수(또는 중합도)는 2개 이상, 바람직하게는 2~1,000개, 보다 바람직하게는 2~300개정도의 것을 사용할 수 있다.

[0054] 이와 같은 오르가노하이드로젠플리실록산의 배합량은 (A)성분의 비공유 결합성 이중결합기(전형적으로는 알케닐기) 1개당, (B)성분중의 규소원자 결합 수소원자(SiH기)를 0.7~3.0개 부여하기에 충분한 양을 포함하는 것이 바람직하다.

[0055] (C) 성분 :

[0056] (C)성분에는 백금계 촉매가 사용된다. 백금계 촉매에는 염화백금산, 알코올 변성 염화백금산, 퀼레이트 구조를 가지는 백금착체 등을 들 수 있다. 이들은 단독이어도 되고 2종 이상의 조합이어도 사용할 수 있다.

[0057] 이들 촉매성분의 배합량은 경화 유효량이며, 소위 촉매량이면 되고, 통상 상기 (A) 및 (B)성분의 합계량 100질량부당, 백금족 금속의 질량환산으로 0.1~500ppm, 특히 0.5~100ppm의 범위에서 사용된다.

(D) 성분 :

(D)성분은 본 발명의 조성물에 필요한 보존성을 당해 조성물에 부여하는 반응 억제제(경화 제어제)이다. 원하는 경화 조건 이외에서 본 발명의 조성물이 경화하는 것을 억제할 수 있는 한, (D)성분의 구조에 특별히 제한은 없다. 그 구체예로서는 아세틸렌알코올계 화합물, 트리알릴이소시아누레이트계 화합물, 비닐기 함유 폴리실록산, 알킬말레이트류, 하이드로페온사이드, 테트라메틸에틸렌디아민, 벤조트리아졸 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명 조성물의 경화성을 해치지 않고, 특히 우수한 보존성을 본 발명 조성물에 부여할 수 있으므로, 아세틸렌알코올계 화합물 및 트리알릴이소시아누레이트계 화합물이 바람직하다.

(D)성분의 배합량은 부가 경화형 실리콘 고무 조성을 전체의 1~10,000ppm, 특히 5~5,000ppm이다.

(E) 성분 :

(E)성분의 실란커플링제는 접착성 등의 점에서 필요에 따라서 배합되는 것으로, 실란커플링제로서는 예를 들어 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴록시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴록시프로필트리에톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2(아미노에틸)3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 등이나, 트리메톡시실란, 테트라메톡시실란 및 그 올리고머 등을 들 수 있다. 이들 실란커플링제는 단독이어도 되고 2종 이상 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

실란커플링제의 배합량은 부가 경화형 실리콘 고무 조성을 전체의 10질량% 이하(0~10질량%), 특히 5질량% 이하(0~5질량%) 배합하는 것이 바람직하다. 또한, 배합하는 경우는 0.1질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

(F) 성분 :

본 발명의 밀봉 수지 조성물은 상기 경화성 조성을, 특히 상기 (A)~(E)성분으로 이루어지는 부가 경화형 실리콘 고무 조성을 대해서, 이 경화성 조성을, 특히 상기 부가 경화형 실리콘 고무 조성을의 경화물과의 굽질률의 차가 ± 0.03 이며, 또한 열전도율이 $0.5W/m \cdot K$ 이상, 바람직하게는 $0.5\sim2.0W/m \cdot K$ 의 실리카계 필러를 (F)성분으로서 배합한다.

상기 경화성 조성을, 특히 상기 부가 경화형 실리콘 고무 조성을의 경화물의 굽질률은 일반적으로 규소원자에 결합하는 메틸기 등의 알킬기와 폐닐기 등의 아릴기의 비율에 따라 변동하며 약 1.4~1.6이다. 따라서, 실리카계 필러로서는 이 굽질률과의 차가 상기한 바와 같이 ± 0.03 인 것을 사용하는 것으로, 특히 1.45~1.55인 것을 사용하는 것이 바람직하다.

실리카계 필러로서는 크리스토발라이트, 트리디마이트, 석영, 키타이트 등의 실리카 분말이나 알루미노실리케이트 등의 규소와 알루미늄 등의 금속의 복합 산화물을 들 수 있다. 분체로서는 입도가 $0.01\sim75\mu m$ 이며, 평균 입경이 $1\sim30\mu m$, 바람직하게는 $0.5\sim25\mu m$, 더욱 바람직하게는 $1\sim15\mu m$ 정도인 것이 좋다. 분체의 형상은 파쇄상의 것에서 구상의 것까지 사용할 수 있지만, 바람직하게는 구형도가 0.8~1.0인 구상의 것이고, 더욱 바람직하게는 0.85~1.0이다. 또한, 입도는 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정 장치에 의해 측정한 값이며, 평균 입경은 레이저광 회절법에 의한 입도 분포 측정 장치에 있어서의 누적 중량 평균값 D_{50} (또는 메디안 직경)으로서 구할 수 있다. 또, 구형도는 SEM 관찰에 있어서의 분체 입자의 최장 직경에 대한 최단 직경의 비율에 의해 측정한 값이다.

상기한 충전재 중에서도 특히 구상의 크리스토발라이트가 바람직한 것이다. 크리스토발라이트는 통상 파쇄상의 것밖에 얻어지지 않지만, 구상의 용융 실리카를 사용하여, 일본 특히 공개 2008-162849호 공보에 따라 제조할 수 있다. 본 방법에 의하면, 원료의 용융 실리카의 형상, 입도 분포를 유지한 채로 크리스토발라이트화할 수 있다.

실리카계 필러의 첨가량은 상기 경화성 조성을 100질량부에 대해서 5~150질량부인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~100질량부이다. 5질량부 미만에서는 충분한 방열 효과가 없고, 150질량부를 넘으면 점도가 높아져, 작업하기 어려운 것이 될 우려가 있다.

본 발명의 조성물은 LED 소자 밀봉용, 특히 청색 LED, 백색 LED, 자외 LED 등의 소자 밀봉용으로서 유용한 것이

다. 그 때문에, 청색 LED를 사용하여 백색화하기 위해서 각종 공지의 형광체 분말을 첨가할 수 있다. 대표적인 황색 형광체로서 일반식 $A_3B_{50}O_{12}:M$ (식 중, 성분 A는 Y, Gd, Tb, La, Lu, Se 및 Sm으로 이루어지는 그룹의 적어도 1개의 원소를 가지고, 성분 B는 Al, Ga 및 In으로 이루어지는 그룹의 적어도 하나의 원소를 가지고, 성분 M은 Ce, Pr, Eu, Cr, Nd 및 Er로 이루어지는 그룹의 적어도 하나의 원소를 갖는다.)의 가넷의 그룹으로 이루어지는 형광체 입자를 함유하는 것이 특히 유리하다. 청색광을 방사하는 발광 다이오드 칩을 구비한 백색광을 방사하는 발광 다이오드 소자용에 형광체로서, $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 형광체 및/또는 $(Y, Gd, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ 형광체가 적합하다. 그 밖의 형광체로서, 예를 들어 $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$ 및 $SrGa_2S_4:Ce^{3+}$, $YAlO_3:Ce^{3+}$, $YGaO_3:Ce^{3+}$, $Y(Al, Ga)O_3:Ce^{3+}$, $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ 등을 들 수 있다. 또, 혼합색광을 제작하기 위해서는, 이들 형광체 이외에 희토류로 도프된 알루민산염이나 희토류로 도프된 오르토규산염 등이 적합하다. 본 발명의 조성물에 이러한 종류의 형광체를 경화성 조성물 100질량부에 대해서 1~50질량부 배합함으로써 청색을 백색으로 변환할 수 있다.

[0071] 또, 본 발명에 사용하는 밀봉 수지 조성물에는 광반도체 장치의 성능을 악화시키지 않는 범위에서, 필요에 따라서 예를 들어 산화 방지제로서 BHT, 비타민 B 등, 공지의 변색 방지제, 예를 들어 유기 인계 변색 방지제 등, 헌더드아민과 같은 광열화 방지제 등, 반응성 희석제로서 비닐에테르류, 비닐아미드류, 에폭시 수지, 옥세탄류, 알릴프탈레이트류, 아디프산비닐 등, 흠프실리카나 침강성 실리카 등의 보강성 충전재, 난연성 향상제, 형광체, 유기용제 등을 첨가하여 밀봉 수지 조성물로 해도 된다. 또, 착색 성분에 의해 착색해도 상관없다.

[0072] 본 발명의 밀봉 수지 조성물은 상기 서술한 각 성분을 균일하게 혼합함으로써 조제되는데, 통상은 경화가 진행되지 않도록 2액으로 나누어 보존되며, 사용시에 2액을 혼합하여 경화를 행한다. 물론, 아세틸렌알코올 등의 반응 억제제를 첨가하여 1액으로서 사용할 수도 있다. 또, 2액 혼합 타입에서는 (B)성분과 (C)성분의 동일 배합은 틸수소 반응의 위험성으로부터 피하는 것이 바람직하다.

[0073] 본 발명의 밀봉 수지 조성물은 광반도체 소자의 밀봉에 사용되는 것으로, 광반도체로서는 이것에 한정되지 않는 데, 예를 들어 발광 다이오드, 포토 트랜지스터, 포토 다이오드, CCD, 태양전지모듈, EPROM, 포토 커플러 등을 들 수 있고, 특히 발광 다이오드가 유효하게 사용된다.

[0074] 이 경우, 밀봉 방법으로서는 광반도체의 종류에 따른 상법이 채용되는데, 본 발명의 밀봉 수지 조성물의 경화 조건은 실온으로부터 200°C 정도까지의 온도 범위에서, 수십초 내지 수일간정도의 시간 범위로 할 수 있지만, 바람직하게는 80~180°C의 온도 범위에서 1분정도 내지 10시간정도인 것이 바람직하다.

[0075] 도 1은 본 발명의 밀봉 수지 조성물로 밀봉된 LED 발광 장치의 일례를 나타내며, 1은 LED칩, 2는 도전성 와이어, 3은 은 도금 리드 프레임, 4는 밀봉 수지 조성물의 경화물이고, 5는 몰드 패키지, 6은 실리카계 필러, 7은 형광체를 나타낸다.

[0076] 본 발명의 밀봉 수지 조성물의 경화물로 광반도체 소자가 피복 보호된 광반도체 장치는 장치의 내열, 내습, 내광성이 우수하고, 외부 환경의 영향에 의해 기판 표면을 변색시키지 않으며, 그 결과, 신뢰성이 우수한 광반도체 장치를 제공하는 것이 가능해져, 산업상의 메리트는 다대하다.

[0077] (실시예)

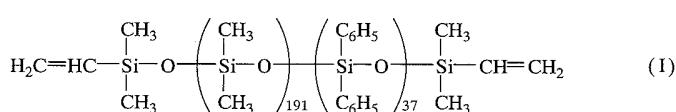
[0078] 이하, 조제예, 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기 예에 있어서, 각 물성의 측정법은 하기와 같다.

[0079] 점도 : JIS K 6249에 준하여 측정했다.

[0080] 굴절률 : Si 웨이퍼상에 실리콘 조성물을 스픬코트하여 막두께 약 10 μm의 피막을 제작하고, 150°C/4시간으로 경화시켰다. 이 피막을 메트리콘사제 모델명 2010 프리즘 커플러로 굴절률을 측정했다.

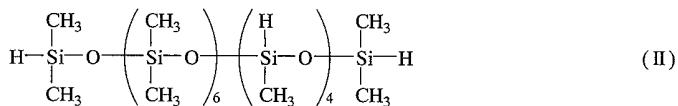
[0081] [조제예]

[0082] 실리콘 조성물로서, 하기 식(1)



[0083]

[0084] 로 나타내는 말단 비닐디메틸디페닐폴리실록산(점도 3Pa · s) 100질량부, 및 하기 식(II)



[0085] [0086] 로 나타내는 메틸하이드로젠폴리실록산(점도 15mPa · s) 2.5질량부, 염화백금산2-에틸헥실알콜 변성 용액(Pt 농도 2질량%) 0.03질량부, 에티닐시클로헥실알콜 0.05질량부, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란 7질량부를 잘 교반하여 실리콘 조성물을 조제했다.

[0087] 이 실리콘 조성물의 경화물의 굴절률은 1.51이었다.

[0088] [실시예 1, 2]

[0089] [0090] 상기 실리콘 조성물 100질량부에, 굴절률 1.53의 크리스토발라이트분(평균 입경 5μm) 30질량부와 YAG(형광체) 5질량부를 분산시켜, 도 1에 나타내는 LED 패키지에 밀봉한 것을 실시예 1로 했다. 마찬가지로 상기 실리콘 조성물에 상기 크리스토발라이트분 50질량부와 YAG 5질량부를 분산시켜, LED 패키지에 밀봉한 것을 실시예 2로 했다.

[0091] [0092] [실시예 3, 4]

[0093] [0094] 상기 실리콘 조성물 100질량부에, 굴절률 1.53의 크리스토발라이트분 10질량부와 YAG 5질량부를 분산시켜, LED 패키지에 밀봉한 것을 실시예 3으로 했다. 마찬가지로 상기 실리콘 조성물에 상기 크리스토발라이트분 80질량부와 YAG 5질량부를 분산시켜, LED 패키지에 밀봉한 것을 실시예 4로 했다.

[비교예 1]

[0095] [0096] 상기 실리콘 조성물만으로 LED 패키지에 밀봉한 것을 비교예 1로 했다.

[비교예 2, 3]

[0097] [0098] 상기 실리콘 조성물 100질량부에, YAG 5질량부와 굴절률 1.46의 구상 실리카 필러 10질량부, 50질량부를 분산시켜, LED 패키지에 밀봉한 것을 비교예 2, 3으로 했다.

[0099] [0100] 상기 액상 실리콘 조성물로 밀봉한 LED 패키지를 150°C × 4시간의 조건으로 본경화시켜, 평가용 발광 다이오드를 제작했다. 이 평가 샘플을 85°C/60%RH의 고온고습하에 168시간 방치한 후, 260°C IR 리플로우에 3회 통과시켜, 경화 수지의 박리, 깨짐 등의 불량 발생을 현미경 관찰했다. 또한 이 중에서 박리나 크랙이 없는 10개에 대해서 120mA 통전 시험에 의한 점등 시험을 실시했다. 일반적으로 LED의 발열과 방열을 측정하는 방법으로서 LED 칩 PN 정션의 온도(T_j)가 제품의 특성으로서 규정되어 있다. 이 온도가 낮을수록 방열이 우수한 것을 확인할 수 있다. 그래서 통전시의 정션의 온도(T_j)를 LED 열저항 측정 장치((주)히타치하이테크제)로 측정했다. 계속해서 점등 시험후의 LED에 -40°C/30분~120°C/30분의 열충격 시험 500사이클을 실시하여, 상기 서술한 바와 마찬가지로 수지의 박리, 깨짐 등의 불량 발생을 현미경 관찰했다. 또한 2% 황화수소중 분위기에 48시간 방치하고, 패키지의 은 도금 부분의 변색을 현미경으로 확인했다.

표면 먼지 부착의 평가법(표면의 점착감) :

상기한 바와 같이 경화시킨 경화물 표면의 점착성을 손가락을 접촉시켜 확인했다. 또한, 시판의 은분(평균 입경 5μm)중에 경화물을 두고 취출후, 에어를 불어 표면에 먼지처럼 부착된 은분이 떨어지는지 시험했다.

실시예 1 내지 4에서는, 흡습 리플로우 시험 및 열충격 시험에 있어서 수지의 박리, 깨짐 등의 불량은 전혀 없고, LED의 불점등 불량도 발생하지 않았다. 그러나, 비교예 1에서는 흡습 리플로우 시험에 있어서, 수지의 깨짐이 발생해버렸다. 비교예 2, 3의 경우에는 수지의 깨짐은 발생하지 않았지만, 수지의 박리가 발생해버렸다. 그 결과, 일부의 LED에서 불점등 불량이 발생했다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
총전재 침가량 (질량부)	30	50	10	80	0	10	50

YAG(형광체) 첨가량 (질량부)	5	5	5	5	0	5	5
표면 면지 부착	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
흡습 리플로우 시험	박리 발생율	0/50	0/50	0/50	0/50	40/50	45/50
	깨짐 발생율	0/50	0/50	0/50	0/50	50/50	0/50
열충격 시험	박리 발생율	0/50	0/50	0/50	0/50	40/50	40/50
	깨짐 발생율	0/50	0/50	0/50	0/50	50/50	0/50
점등 시험	불 점등	0/50	0/50	0/50	0/50	25/50	10/50
패키지의 은 도금 부분의 변 색	없음	없음	미미한 변 색	없음	변색	미미한 변색	없음

부호의 설명

[0101]

1…LED칩

2…도전성 와이어

3…은 도금 리드 프레임

4…밀봉 수지 조성물의 경화물

5…몰드 패키지

6…실리카계 필러

7…형광체

도면

도면1

