

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年9月19日(19.09.2013)

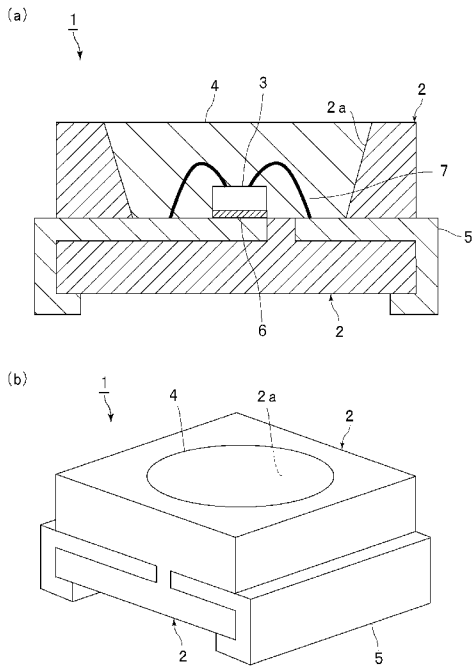


(10) 国際公開番号
WO 2013/137079 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/56 (2010.01) C08L 83/07 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056124
- (22) 国際出願日: 2013年3月6日(06.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-056166 2012年3月13日(13.03.2012) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 末▲崎▼ 穰(SUEZAKI, Minoru); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 日下 康成(KUSAKA, Yasunari); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 光半導体装置の製造方法及び光半導体装置



(57) Abstract: Provided is a method that is for producing an optical semiconductor device and that can suppress a sealing agent or lens from delaminating from an optical semiconductor device constituent member formed from a resin material. The present invention is a method for producing an optical semiconductor device (1) provided with: an optical semiconductor element (3); an optical semiconductor device constituent member that is formed from a resin material and that is a package (2) or a substrate; and a sealing agent (4) or lens disposed in a manner so as to contact the optical semiconductor device constituent member. The method for producing an optical semiconductor device (1) is provided with: a step for, before disposing the sealing agent (4) or lens, plasma-processing the surface contacting the sealing agent (4) or lens of the optical semiconductor device constituent member formed from a resin material; and a step for, after plasma processing, disposing the sealing agent (4) in a manner so as to seal the optical semiconductor element (3) and contact the optical semiconductor device constituent element, or to dispose the lens on the optical semiconductor element (3) in a manner so as to contact the optical semiconductor device constituent element.

(57) 要約: 封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離するのを抑制できる光半導体装置の製造方法を提供する。本発明は、光半導体素子3と、樹脂材料により形成されておりかつパッケージ2又は基板である光半導体装置構成部材と、光半導体装置構成部材と接するように配置された封止剤4又はレンズとを備える光半導体装置1の製造方法である。本発明に係る光半導体装置1の製造方法は、封止剤4又はレンズを配置する前に、樹脂材料により形成されている光半導体装置構成部材の封止剤4又はレンズと接する表面をプラズマ処理する工程と、プラズマ

処理後に、光半導体素子3を封止するようにかつ光半導体装置構成部材と接するように封止剤4を配置するか、又は光半導体素子3上に光半導体装置構成部材と接するようにレンズを配置する工程とを備える。

WO 2013/137079 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光半導体装置の製造方法及び光半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、光半導体素子を封止している封止剤を備えるか、又は光半導体素子上に配置されるレンズを備える光半導体装置の製造方法及び光半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（LED）装置などの光半導体装置の消費電力は低く、かつ寿命は長い。また、光半導体装置は、過酷な環境下でも使用され得る。従って、光半導体装置は、携帯電話用バックライト、液晶テレビ用バックライト、自動車用ランプ、照明器具及び看板などの幅広い用途で使用されている。

[0003] 光半導体装置に用いられている発光素子である光半導体素子（例えばLED）が大気と直接接触すると、大気中の水分又は浮遊するごみ等により、光半導体素子の発光特性が急速に低下する。このため、上記光半導体素子は、通常、封止剤により封止されている。上記のような光半導体装置の一例は、下記の特許文献1に開示されている。

[0004] 例えば、表面実装型の光半導体装置では、白色の樹脂材料により形成されたパッケージの枠部内に光半導体素子が配置されている。パッケージの枠部内に、光半導体素子を封止するように封止剤が充填されている。封止剤はパッケージと接している。光半導体素子の電極は、電気的接続部材を用いてリード電極に電気的に接続されている。電気的接続部材としては、ボンディングワイヤー及び銀ペーストなどが用いられている。リード電極は、外部電源と光半導体素子の電極とを接続している。リード電極は、光半導体素子から発せられる光を効率よく取り出すための反射板としての役割も果たす。このため、リード電極には、一般的に、反射率に優れる銀めっきが施されている。

[0005] また、光半導体装置において、光の出射方向を制御したり、正面輝度が高くなりすぎるのを抑制したりするために、レンズ材料を用いてレンズが形成されていることがある。上記レンズが形成された光半導体装置の一例は、下記の特許文献2に開示されている。また、上記レンズは、上記封止剤の表面上に配置されていることがある。さらに、上記レンズは、光半導体素子上で、樹脂材料により形成された基板の表面に配置されていることもある。レンズは基板と接している。基板の表面には、リード電極が配置されている。光半導体素子の電極は、電気的接続部材を用いてリード電極に電気的に接続されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-009346号公報

特許文献2：特開2001-196644号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述したような従来の光半導体装置では、一般的に、パッケージや基板が樹脂材料により形成されている。このような光半導体装置では、封止剤又はレンズが、パッケージ又は基板などの光半導体装置構成部材から剥離しやすいという問題がある。特に、光半導体装置がリフロー工程などで高温下に晒されたり、冷熱サイクルなどの熱衝撃に晒されたりすると、封止剤又はレンズが、パッケージ又は基板などの光半導体装置構成部材から剥離しやすい。

[0008] さらに、封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離すると、光半導体装置において、含硫黄ガスなどの腐食性ガスによる電極の変色が生じることがある。また、剥離が生じると、光半導体装置が高温下や高湿度下に晒された場合に、光半導体装置から取り出される光の明るさが低下するという問題がある。

[0009] 本発明は、封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置

構成部材から剥離するのを抑制できる光半導体装置の製造方法及び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

- [0010] 本発明の広い局面によれば、光半導体素子と、樹脂材料により形成されておりかつパッケージ又は基板である光半導体装置構成部材と、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するように配置された封止剤、又は前記光半導体素子上に前記光半導体装置構成部材と接するように配置されたレンズとを備える光半導体装置の製造方法であって、前記封止剤又は前記レンズを配置する前に、樹脂材料により形成されている前記光半導体装置構成部材の前記封止剤又は前記レンズと接する表面をプラズマ処理する工程と、プラズマ処理後に、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するように封止剤を配置するか、又は前記光半導体素子上に前記光半導体装置構成部材と接するようにレンズを配置する工程とを備える、光半導体装置の製造方法が提供される。
- [0011] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記プラズマ処理が、大気圧プラズマ処理である。
- [0012] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、該光半導体装置の製造方法は、前記光半導体素子と、樹脂材料により形成されており、枠部を有し、かつパッケージである前記光半導体装置構成部材と、前記光半導体装置構成部材と接するようにかつ前記光半導体素子を封止するようにかつ前記枠部内に配置された前記封止剤とを備える光半導体装置の製造方法であって、前記封止剤を配置する前に、前記光半導体装置構成部材の前記封止剤と接する表面をプラズマ処理する工程と、プラズマ処理後に、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するようにかつ前記封止剤を前記枠部内に配置する工程とを備える。
- [0013] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記封止剤及び前記レンズが、硬化性組成物を硬化させることにより形成されており、前記硬化性組成物が、アルケニル基を2個以上有する第1のオルガノポリシ

ロキサンと、珪素原子に結合した水素原子を2個以上有する第2のオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル化反応用触媒とを含む。

[0014] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記硬化性組成物が接着付与剤をさらに含む。前記接着付与剤がシランカップリング剤であることが好ましい。前記接着付与剤がウレイド基を有する第1のシラン化合物を含むことが好ましい。

[0015] 前記接着付与剤が、ウレイド基を有する第1のシラン化合物と、エポキシ基、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基を有する第2のシラン化合物とを含むことが好ましい。

[0016] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記第1のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、メチル基の占める個数比率が80%以上であり、前記第2のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、メチル基の占める個数比率が80%以上である。

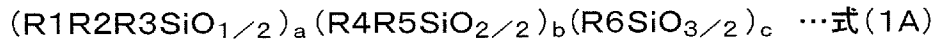
[0017] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記第1のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、アリアル基の占める個数比率が30%以上、70%以下であり、前記第2のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、アリアル基の占める個数比率が30%以上、70%以下である。

[0018] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記第1のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合した水素原子を有さず、前記第2のオルガノポリシロキサンが、アルケニル基を有する。

[0019] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記第1のオルガノポリシロキサンが、下記式(1A)で表され、アルケニル基及び珪素原子に結合したメチル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ前記第2のオルガノポリシロキサンが、下記式(51A)で表され、珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したメチル基を有する第2のオルガノポリシロキサンであるか、又は、前記第1のオルガノポリシロキサン

ンが、下記式（1 B）で表され、アリール基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ前記第2のオルガノポリシロキサンの、下記式（5 1 B）で表され、アリール基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンである。

[0020] [化1]



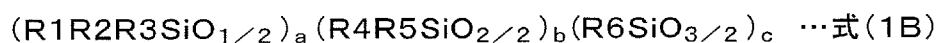
[0021] 前記式（1 A）中、 a 、 b 及び c は、 $a / (a + b + c) = 0 \sim 0.30$ 、 $b / (a + b + c) = 0.70 \sim 1.0$ 及び $c / (a + b + c) = 0 \sim 0.10$ を満たし、 $R1 \sim R6$ は、少なくとも1個がアルケニル基を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、アルケニル基及びメチル基以外の $R1 \sim R6$ は、炭素数2～8の炭化水素基を表す。

[0022] [化2]



[0023] 前記式（5 1 A）中、 p 、 q 及び r は、 $p / (p + q + r) = 0.10 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0 \sim 0.40$ 及び $r / (p + q + r) = 0.40 \sim 0.90$ を満たし、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個が水素原子を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、水素原子及びメチル基以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数2～8の炭化水素基を表す。

[0024] [化3]



[0025] 前記式（1 B）中、 a 、 b 及び c は、 $a / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ 、 $b / (a + b + c) = 0.40 \sim 1.0$ 及び $c / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ を満たし、 $R1 \sim R6$ は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリール基及びアルケニル基以外の $R1 \sim R6$ は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

[0026]

[化4]



[0027] 前記式(51B)中、 p 、 q 及び r は、 $p / (p+q+r) = 0.05 \sim 0.50$ 、 $q / (p+q+r) = 0.05 \sim 0.50$ 及び $r / (p+q+r) = 0.20 \sim 0.80$ を満たし、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個がアリアル基を表し、少なくとも1個が水素原子を表し、アリアル基及び水素原子以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

[0028] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記式(1A)又は前記式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合した水素原子を有さず、前記式(51A)又は前記式(51B)で表される第2のオルガノポリシロキサンが、アルケニル基を有し、前記式(51A)中、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個が水素原子を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、水素原子、メチル基及びアルケニル基以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数2～8の炭化水素基を表し、前記式(51B)中、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個がアリアル基を表し、少なくとも1個が水素原子を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリアル基、水素原子及びアルケニル基以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

[0029] 本発明に係る光半導体装置の製造方法のある特定の局面では、前記第1のオルガノポリシロキサンが、前記式(1A)で表され、かつ前記第2のオルガノポリシロキサンが前記式(51A)で表される。

[0030] 本発明の広い局面によれば、光半導体素子と、樹脂材料により形成されておりかつパッケージ又は基板である光半導体装置構成部材と、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するように配置された封止剤、又は前記光半導体素子上に前記光半導体装置構成部材と接するように配置されたレンズとを備え、樹脂材料により形成されている前記光半導体装置構成部材の前記封止剤又は前記レンズと接する表面がプラズマ処理

されている、半導体装置が提供される。

[0031] 本発明に係る光半導体装置のある特定の局面では、前記プラズマ処理が、大気圧プラズマ処理である。

[0032] 本発明に係る光半導体装置のある特定の局面では、該光半導体装置は、前記光半導体素子と、樹脂材料により形成されており、枠部を有し、かつパッケージである前記光半導体装置構成部材と、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するように前記枠部内に配置された前記封止剤とを備え、樹脂材料により形成されている前記光半導体装置構成部材の前記封止剤と接する表面がプラズマ処理されている。

発明の効果

[0033] 本発明の光半導体装置の製造方法は、封止剤又はレンズを配置する前に、樹脂材料により形成されている光半導体装置構成部材の封止剤又はレンズと接する表面をプラズマ処理する工程と、プラズマ処理後に、光半導体素子を封止するようにかつ光半導体装置構成部材と接するように封止剤を配置するか、又は光半導体素子上に光半導体装置構成部材と接するようにレンズを配置する工程とを備えるので、本発明の光半導体装置の製造方法では、封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離するのを抑制できる光半導体装置を提供できる。

[0034] 本発明に係る光半導体装置は、樹脂材料により形成されている光半導体装置構成部材の封止剤又はレンズと接する表面がプラズマ処理されているので、封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離するのを抑制できる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]図1 (a) 及び (b) は、本発明の第1の実施形態に係る光半導体装置の製造方法により得られる光半導体装置を示す正面断面図及び斜視図である。

[図2]図2は、本発明の第2の実施形態に係る光半導体装置の製造方法により得られる光半導体装置を示す正面断面図である。

[図3]図3は、本発明の第3の実施形態に係る光半導体装置の製造方法により得られる光半導体装置を示す正面断面図である。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0037] 本発明に係る光半導体装置の製造方法は、(1)光半導体素子と、(2)樹脂材料により形成されておりかつパッケージ又は基板である光半導体装置構成部材と、(3-1)上記光半導体素子を封止するようにかつ上記光半導体装置構成部材と接するように配置された封止剤、又は(3-2)上記光半導体素子上に上記光半導体装置構成部材と接するように配置されたレンズとを備える光半導体装置の製造方法である。本発明に係る光半導体装置の製造方法は、上記封止剤又は上記レンズを配置する前に、樹脂材料により形成されている上記光半導体装置構成部材の上記封止剤又は上記レンズと接する表面をプラズマ処理する工程と、プラズマ処理後に、上記光半導体素子を封止するようにかつ上記光半導体装置構成部材と接するように封止剤を配置するか、又は上記光半導体素子上に上記光半導体装置構成部材と接するようにレンズを配置する工程とを備える。

[0038] 上述した構成の採用により、特に樹脂材料により形成されている光半導体装置構成部材の表面がプラズマ処理されていることによって、封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離するのを抑制することができる光半導体装置が得られる。

[0039] 本発明に係る光半導体装置は、(1)光半導体素子と、(2)樹脂材料により形成されておりかつパッケージ又は基板である光半導体装置構成部材と、(3-1)上記光半導体素子を封止するようにかつ上記光半導体装置構成部材と接するように配置された封止剤、又は(3-2)上記光半導体素子上に上記光半導体装置構成部材と接するように配置されたレンズとを備える。本発明に係る光半導体装置では、樹脂材料により形成されている上記光半導体装置構成部材の上記封止剤又は上記レンズと接する表面がプラズマ処理されている。

- [0040] 上述した構成の採用により、特に樹脂材料により形成されている光半導体装置構成部材がプラズマ処理されていることによって、光半導体装置において、封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離するのを抑制できる。特に、光半導体装置が、リフロー工程などで高温下に晒されたり、冷熱サイクルなどの熱衝撃に晒されたりしても、封止剤又はレンズの光半導体装置構成部材からの剥離を抑制できる。
- [0041] 封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離するのを抑制することができる結果として、光半導体装置において、含硫黄ガスなどの腐食性ガスによる電極の変色を抑制することができる。さらに、光半導体装置が高温下や高湿度下に晒されても、封止剤又はレンズの光半導体装置構成部材からの剥離を抑制できる結果、光半導体装置から取り出される光の明るさの低下を抑制できる。従って、本発明では、信頼性に優れた光半導体装置を得ることができる。
- [0042] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な実施形態及び実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。
- [0043] 図1(a)及び(b)は、本発明の第1の実施形態に係る光半導体装置の製造方法により得られる光半導体装置を示す正面断面図及び斜視図である。
- [0044] 図1に示す光半導体装置1は、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材であるパッケージ2を有する。パッケージ2はハウジングとも呼ばれている。パッケージ2は枠部2aを有する。枠部2aは環状である。パッケージ2は上方に、凹部を有する。枠部2aは、パッケージ2の凹部の一部を構成している外壁部である。パッケージ2の枠部2a内に光半導体素子3が配置されている。枠部2aの内面は光反射性を有する。光半導体素子3の周囲は、枠部2aの内面により囲まれている。光半導体素子3は、LEDなどの発光素子である。
- [0045] 枠部2aの内面は、内面の径が開口端に向かうに従って大きくなるように形成されている。従って、光半導体素子3から発せられた光のうち、枠部2aの内面に到達した光が内面により反射され、光半導体素子3の前方側に進

行する。

[0046] 光半導体素子 3 を封止するように、枠部 2 a 内に封止剤 4 が充填されている。パッケージ 2 の枠部 2 a 内で光半導体素子 3 が封止剤 4 により封止されている。封止剤 4 の周囲は、枠部 2 a の内面により囲まれている。封止剤 4 の外周面は、枠部 2 a の内周面と接している。従って、封止剤 4 は、枠部 2 a の内面において、樹脂材料により形成されたパッケージ 2 と接している。封止剤 4 は、硬化性組成物である封止剤を硬化させることにより形成されていることが好ましい。

[0047] 光半導体装置 1 は、リードフレーム 5 を有する。リードフレーム 5 上に、光半導体素子 3 が配置されている。また、リードフレーム 5 上に、パッケージ 2 の一部が配置されており、枠部 2 a が配置されている。複数のリードフレーム 5 間とリードフレーム 5 の下方にも、パッケージ 2 の一部が配置されている。リードフレーム 5 の光半導体素子 3 が上方に配置されている部分の下方に、パッケージ 2 の一部が配置されている。リードフレーム 5 上に配置されているパッケージ 2 と、リードフレーム 5 の下方に配置されているパッケージ 2 とは、一体的に構成されているが、異なる部材で構成されていてもよい。

[0048] 光半導体素子 3 は、リードフレーム 5 上に、ダイボンド材 6 を用いて接続されている。光半導体素子 3 に設けられたボンディングパッド（図示せず）とリードフレーム 5 とが、ボンディングワイヤー 7 により電氣的に接続されている。ボンディングワイヤー 7 を封止するように、枠部 2 a 内に封止剤 4 が充填されている。

[0049] 図 2 は、本発明の第 2 の実施形態に係る光半導体装置の製造方法により得られる光半導体装置を示す正面断面図である。

[0050] 図 2 に示す光半導体装置 1 1 は、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材であるパッケージ 2 を有する。パッケージ 2 の枠部 2 a 内に光半導体素子 3 が配置されている。光半導体素子 3 を封止するように、枠部 2 a 内に封止剤 1 2 が充填されている。すなわち、パッケージ 2 の枠部 2 a 内で光

半導体素子 3 が封止剤 1 2 により封止されている。封止剤 1 2 は、枠部 2 a の内面において、樹脂材料により形成されたパッケージ 2 と接している。従って、封止剤 1 2 は、樹脂材料により形成されたパッケージ 2 と接している。封止剤 1 2 は、硬化性組成物である封止剤を硬化させることにより形成されていることが好ましい。

[0051] さらに、光半導体装置 1 1 では、封止剤 1 2 上に、レンズ 1 3 が配置されている。レンズ 1 3 の下面の外周縁が、枠部 2 a の上面と接している。従って、レンズ 1 3 は、枠部 2 a の上面において、樹脂材料により形成されたパッケージ 2 と接している。レンズ 1 3 は、硬化性組成物であるレンズ材料を硬化させることにより形成されていることが好ましい。

[0052] 図 3 に、本発明の第 3 の実施形態に係る光半導体装置の製造方法により得られる光半導体装置を示す正面断面図である。

[0053] 図 3 に示す光半導体装置 2 1 は、端子 2 6 が上面に配置された基板 2 2 上に、光半導体素子 2 3 が配置されている。基板 2 2 は、樹脂材料により形成されている光半導体装置構成部材である。光半導体素子 2 3 の上面に配置された電極 2 3 a と、基板 2 2 の上面に配置された端子 2 6 とが、ボンディングワイヤー 2 4 により電氣的に接続されている。さらに、光半導体装置 2 1 では、光半導体素子 2 3 上に、レンズ 2 5 が配置されている。レンズ 2 5 は、光半導体素子 2 3 の表面とボンディングワイヤー 2 4 とを覆っている。レンズ 2 5 は、樹脂材料により形成された基板 2 2 と接している。レンズ 2 5 は、硬化性組成物であるレンズ材料を硬化させることにより形成されていることが好ましい。

[0054] 図 1, 2 に示す光半導体装置 1, 1 1 では、封止剤 4, 1 2 及びレンズ 1 3 と接するパッケージ 2 の表面がプラズマ処理されている。パッケージ 2 の表面は、封止剤 4, 1 2 及びレンズ 1 3 を配置する前に、すなわち封止剤 4, 1 2 及びレンズ 1 3 が接する前に、プラズマ処理されている。プラズマ処理後にパッケージ 2 に接するように、封止剤 4, 1 2 及びレンズ 1 3 が配置されている。また、枠部 2 a に接するように、封止剤 4, 1 2 及びレンズ 1

3が配置されている。

[0055] 図3に示す光半導体装置21では、レンズ25と接する基板22の表面がプラズマ処理されている。基板22の表面は、レンズ25を配置する前に、すなわちレンズ25が接する前に、プラズマ処理されている。プラズマ処理後に基板22に接するように、レンズが配置されている。

[0056] なお、図1～3に示す構造は、本発明に係る光半導体装置の一例にすぎず、光半導体装置の実装構造等は適宜変形され得る。

[0057] 樹脂材料により形成されている上記光半導体装置構成部材の上記封止剤と接する表面をプラズマ処理することが好ましく、樹脂材料により形成されている上記光半導体装置構成部材の上記レンズと接する表面をプラズマ処理することも好ましい。また、枠部をプラズマ処理することが好ましい。

[0058] 処理が容易であることから、上記プラズマ処理は、大気圧プラズマ処理であることが好ましい。また、大気圧プラズマ処理を行うことで、封止剤又はレンズが、樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材から剥離するのをより一層効果的に抑制できる。上記プラズマ処理の方法としては、電圧を印加した2つの電極間でプラズマ放電を発生させて、電極間に被処理物を通過させることでプラズマ処理を行うダイレクト法と、プラズマ放電を発生させた電極間にガスを流してプラズマ化したガスを電極間から吹き出して、プラズマ化したガスを被処理物に吹き付けることでプラズマ処理を行うリモート法とが知られている。なかでも、リモート法が好ましい。リモート法によって、樹脂材料により形成された上記光半導体装置構成部材に、プラズマガスを吹きつけることで、光半導体装置構成部材の封止剤又はレンズと接する表面をプラズマ処理することが好ましい。

[0059] 上記ダイレクト法では、光半導体装置構成部材をプラズマ内に導入した際に、金属製のリードフレームに対してアーク放電が起こりやすい。このため、リード電極、光半導体装置構成部材及び光半導体素子にダメージが生じることがある。これに対して、上記リモート法では、放電によるダメージを回避できる。

- [0060] 上記プラズマ処理におけるプラズマの発生方法としては、放電ガスとして少量のヘリウムガスを混合したガスを用いる第1の方法や、パルス波として電圧を印加する第2の方法がある。また、プラズマの発生方法としては、減圧雰囲気下でプラズマを発生させる第3の方法もある。第1、第2、第3の方法のうちのいずれの方法で発生したプラズマを用いてもよい。第1、第2、第3の方法とは異なる方法で発生したプラズマを用いてもよい。上記第3の方法では、減圧を行うためのチャンバーや減圧ポンプが必要となり、処理装置が大型で高価になることに加えて、チャンバー内に被処理物を入れた後にチャンバー内を減圧し、更にプラズマ処理を行った後に減圧を開放して被処理物を取り出すという煩雑な操作が必要である。従って、上記第3の方法は、生産性に劣るという問題点がある。
- [0061] また、上記第3の方法では、減圧によりプラズマ化したガス分子の運動エネルギーが非常に高くなり、被処理物であるパッケージ樹脂にいわゆる「焼け」による変色が生じることがある。
- [0062] 上記プラズマ処理におけるプラズマ放電を行うためのガスとして、ヘリウム、アルゴン、窒素、ネオン及び酸素等のガスが用いられる。また、これらの混合ガスや空気を放電ガスとして用いてもよい。コストを低減する観点から、アルゴン又は窒素を用いることが好ましい。
- [0063] また、アルゴン又は窒素と酸素とを混合したガスや、窒素と酸素とを含むガスや、空気を放電ガスとして用いると、プラズマ処理時に、酸素が光半導体装置構成部材の表面に導入されやすく、効率的に接着性を向上させることが可能である。
- [0064] 放電ガス中の酸素濃度が高いと、処理効率が向上する。一方で、酸素濃度が高くなると、光半導体装置構成部材の表面の樹脂が酸化劣化したり、著しい酸化が生じたり、燃焼による炭化が生じたり、発火に至ったりする可能性が高くなる。このため、放電ガス中の酸素濃度は30体積%以下であることが好ましい。
- [0065] 上記プラズマ処理の処理条件については、使用するプラズマ処理装置の構

造及び能力などによって適宜設定され得る。プラズマ処理による表面エネルギーの変化を水接触角で評価することができる。例えば、一般的に光半導体装置構成部材として用いられるポリフタルアミド樹脂の清浄な表面での水接触角は75～80度である。プラズマ処理後に、上記水接触角は好ましくは60度以下、より好ましくは55度以下、更に好ましくは45度以下である。

[0066] 上記プラズマ処理は、光半導体素子の配置前に行ってもよく、光半導体素子の配置後に行ってもよい。上記プラズマ処理は、光半導体素子の電極とリードフレームとの接続後に行ってもよく、光半導体素子の電極とリードフレームとの接続前に行ってもよい。

[0067] 上記光半導体装置構成部材は、樹脂材料により形成されており、かつパッケージ又は基板である。上記光半導体装置構成部材は、封止剤又はレンズと接する位置に配置される。上記光半導体装置構成部材は、パッケージであることが好ましく、基板であることも好ましい。上記光半導体装置構成部材及び上記パッケージは、枠部を有することが好ましい。上記封止剤又は上記レンズは、上記枠部内又は上記枠部上に配置されることが好ましく、上記枠部内に配置されることがより好ましい。上記封止剤又は上記レンズが上記枠部内に配置される場合に、上記封止剤及び上記レンズは、上記枠部内に配置された部分と、上記枠部外に配置された部分とを有していてもよい。上記光半導体素子は、上記枠部内に配置されることが好ましい。

[0068] 上記光半導体装置構成部材の材料である樹脂材料は樹脂を含む。該樹脂は熱可塑性樹脂であってもよく、熱硬化性樹脂であってもよい。上記樹脂としては、ポリフタルアミド、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、エポキシ樹脂及びシリコン樹脂等が挙げられる。なかでも、封止剤を充填するためのパッケージでは、上記樹脂として、ポリフタルアミドが汎用されている。

[0069] 上記樹脂材料は、樹脂以外に、充填材を含んでいてもよい。該充填材としては、白色充填材が好適に用いられる。該白色充填材としては、酸化チタン及び酸化亜鉛等が挙げられる。上記樹脂材料が白色充填材を含むと、光半導

体装置構成部材の表面の光反射性が高くなる。この結果、光半導体装置において光半導体素子から発せられた光が光半導体装置構成部材の表面に至ったときに、反射される光の量が多くなる。従って、光半導体装置から取り出される光の明るさが明るくなる。

[0070] 上記光半導体装置構成部材及び上記パッケージは、電極となるリードフレームを所定の位置に配置して、上記樹脂材料をトランスファー成形等により成形することで得られる。リードフレームは、例えば、上記光半導体装置構成部材及び上記パッケージ内に埋め込まれる。

[0071] 上記リードフレームとしては、銅箔の表面が銀めっきされたリードフレーム等が挙げられる。上記銅箔は、一般的に、打ち抜き又はエッチングにより所定の形状に加工されている。

[0072] 上記光半導体素子としては、半導体を用いた発光素子であれば特に限定されず、例えば、上記光半導体素子が発光ダイオードである場合、例えば、基板上にLED用半導体材料を積層した構造が挙げられる。この場合、半導体材料としては、例えば、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlN、及びSiC等が挙げられる。

[0073] 上記基板の材料としては、例えば、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、及びGaN単結晶等が挙げられる。また、必要に応じ基板と半導体材料との間にバッファ層が形成されていてもよい。上記バッファ層の材料としては、例えば、GaN及びAlN等が挙げられる。

[0074] 上記光半導体装置としては、具体的には、例えば、発光ダイオード装置、半導体レーザー装置及びフォトカップラ等が挙げられる。このような光半導体装置は、例えば、液晶ディスプレイ等のバックライト、照明、各種センサー、プリンター及びコピー機等の光源、車両用計測器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト並びにスイッチング素子等に好適に用いられる。

[0075] 上記レンズの形状は特に限定されない。光半導体装置における光の出射方

向を制御し、かつ正面輝度が高くなりすぎるのをより一層抑制する観点からは、上記レンズの形状は、球体の一部又は回転楕円体の一部であることが好ましい。

[0076] 上記封止剤及び上記レンズは、硬化性組成物を硬化させることにより形成されていることが好ましい。上記硬化性組成物は、アルケニル基を2個以上有する第1のオルガノポリシロキサンと、珪素原子に結合した水素原子を2個以上有する第2のオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル化反応用触媒とを含むことが好ましい。封止剤及びレンズ（硬化物）が光半導体装置構成部材から剥離するのをより一層抑制する観点からは、上記硬化性組成物は、接着付与剤を含むことが好ましい。

[0077] 上記第1、第2のオルガノポリシロキサンと上記ヒドロシリル化反応用触媒と上記接着付与剤とを含む硬化性組成物の使用により、光半導体装置が高温高湿下での過酷な環境で使用されても、封止剤及びレンズが光半導体装置構成部材から剥離し難くなる。

[0078] 例えば、上記硬化性組成物を用いて上記封止剤又は上記レンズを形成したりしたときに、封止剤及びレンズが光半導体装置構成部材から剥離し難くなる。例えば、封止剤やレンズに接するパッケージの材質がポリフタルアミド（PPA）であることがある。また、発光素子の背面側に達した光を反射させるために、発光素子の背面に、銀めっきされた電極が形成されていることがある。このようなPPAにより形成されたパッケージや電極に対する硬化物の接着性が高いことが強く求められる。硬化物がパッケージや電極から剥離したり、密着性が低かったりすると、光半導体装置から発せられる光の量（光度）が低下する。

[0079] 光半導体装置では、封止剤及びレンズの樹脂により形成された光半導体装置構成部材に対する接着性を十分に高めることは困難である。本発明者は鋭意検討した結果、上記第1、第2のオルガノポリシロキサンとヒドロシリル化反応用触媒とともに、ウレイド基を有する第1のシラン化合物を含む組成の採用によって、上記第1、第2のオルガノポリシロキサンとヒドロシリル

化反応用触媒とともに、ウレイド基を有する第1のシラン化合物を含む組成ではない場合と比べて、封止剤及びレンズの樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材に対する接着性を十分に高めることができることを見出した。なお、上記第1、第2のオルガノポリシロキサンとヒドロシリル化反応用触媒とともに、ウレイド基を有する第1のシラン化合物を含む組成ではない場合であっても、上記プラズマ処理を行った場合には、上記プラズマ処理を行わなかった場合と比べて、封止剤及びレンズの樹脂材料により形成された光半導体装置構成部材に対する接着性が高くなる。

[0080] 上記第1のオルガノポリシロキサンは、式(1A)で表され、アルケニル基と珪素原子に結合したメチル基とを有する第1のオルガノポリシロキサンであるか、又は式(1B)で表され、アリール基とアルケニル基とを有する第1のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。式(1A)及び式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンは、アルケニル基を2個以上有する。但し、式(1A)又は式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンとは異なる第1のオルガノポリシロキサンを用いてもよい。上記第2のオルガノポリシロキサンがアルケニル基を有する場合には、上記第1のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合した水素原子を有さないことが好ましい。上記第1のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合した水素原子を有さないことが好ましい。

[0081] 上記第2のオルガノポリシロキサンは、式(51A)で表され、珪素原子に結合した水素原子と珪素原子に結合したメチル基とを有する第2のオルガノポリシロキサンであるか、又は式(51B)で表され、アリール基と珪素原子に結合した水素原子とを有する第2のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。式(51A)及び式(51B)で表される第2のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合した水素原子を2個以上有する。但し、式(51A)又は式(51B)で表される第2のオルガノポリシロキサンとは異なる第2のオルガノポリシロキサンを用いてもよい。

[0082] 硬化物の接着対象物に対する接着性を良好にし、かつ硬化物の耐熱性やガ

スバリア性及び硬化性組成物のポットライフをより一層良好にする観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンが、式(1A)で表され、アルケニル基及び珪素原子に結合したメチル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ上記第2のオルガノポリシロキサンが、式(51A)で表され、珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したメチル基を有する第2のオルガノポリシロキサンであるか、又は、上記第1のオルガノポリシロキサンが、式(1B)で表され、アリアル基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ上記第2のオルガノポリシロキサンが、式(51B)で表され、アリアル基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0083] また、従来の硬化性組成物の硬化物が、加熱と冷熱とを繰り返し受ける温度サイクル等の過酷な環境で使用されると、硬化物にクラックが生じたり、硬化物がパッケージ等から剥離したりすることがある。特に、従来の硬化性組成物の硬化物では、耐熱性が低いという問題がある。

[0084] 耐熱性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンが、式(1A)で表され、アルケニル基及び珪素原子に結合したメチル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ上記第2のオルガノポリシロキサンが、式(51A)で表され、珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したメチル基を有する第2のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0085] 耐熱性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンの珪素原子に結合した全官能基のうち、メチル基の占める個数比率が80%以上であることが好ましい。耐熱性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第2のオルガノポリシロキサンの珪素原子に結合した全官能基のうち、メチル基の占める個数比率が80%以上であることが好ましい。

[0086] 上記第1、第2のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、メチル基の占める個数比率はより好ましくは85%以上、更

に好ましくは90%以上であり、好ましくは99.9%以下、より好ましくは99%以下、更に好ましくは98%以下である。このメチル基の占める個数比率が80%以上であると、硬化物の耐熱性が高くなり、更に光半導体装置が高温高湿下での過酷な環境で通電した状態で使用されても、硬化物の変色が生じ難く、光度の低下が少なくなる。また、上記メチル基の占める個数比率が上記下限以上であると、硬化物の耐熱性がより一層高くなる。上記メチル基の占める個数比率が上記上限以下であると、第1のオルガノポリシロキサンにアルケニル基を十分に導入でき、第2のオルガノポリシロキサンに珪素原子に結合した水素原子を十分に導入でき、硬化性組成物の硬化性を高めることが容易である。

[0087] 上述のように、発光素子の背面側に達した光を反射させるために、発光素子の背面に、銀めっきされた電極が形成されていることがある。封止剤やレンズにクラックが生じたり、封止剤が光半導体装置構成部材から剥離したりすると、銀めっきされた電極が大気に晒されたり、大気と触れやすくなったりする。この結果、大気中に存在する硫化水素ガス又は亜硫酸ガス等の腐食性ガスによって、銀めっきが変色することがある。電極が変色すると反射率が低下するため、発光素子が発する光の明るさが低下するという問題がある。硬化性組成物の硬化物である封止剤やレンズが、腐食性ガスに対して高いガスバリア性を有することにより、銀めっきの変色を抑制し、発光素子が発する光の明るさの低下を抑制できる。

[0088] ガスバリア性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンが、式(1B)で表され、アリアル基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ上記第2のオルガノポリシロキサンが、式(51B)で表され、アリアル基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

[0089] ガスバリア性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンの珪素原子に結合した全官能基のうち、アリアル基の占める個数比率が30%以上、70%以下であることが好ましい。ガスバリア

性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第2のオルガノポリシロキサンの珪素原子に結合した全官能基のうち、アリール基の占める個数比率が30%以上、70%以下であることが好ましい。

[0090] 上記第1, 2のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、アリール基の占める個数比率はより好ましくは35%以上、より好ましくは65%以下である。このアリール基の占める個数比率が上記下限以上であると、硬化物のガスバリア性がより一層高くなり、硬化物にクラック及び剥離がより一層生じ難くなる。アリール基の占める個数比率が上記上限以下であると、硬化物の剥離がより一層生じ難くなる。

[0091] なお、上記アリール基がフェニル基である場合には、上記アリール基の占める個数比率は、フェニル基の占める個数比率を示す。

[0092] 上記硬化性組成物の硬化温度は特に限定されない。上記硬化性組成物の硬化温度は、好ましくは80℃以上、より好ましくは100℃以上、好ましくは180℃以下、より好ましくは160℃以下である。硬化温度が上記下限以上であると、上記硬化性組成物の硬化が十分に進行する。硬化温度が上記上限以下であると、パッケージの熱劣化が起こり難い。

[0093] 以下、上記硬化性組成物に含まれている各成分の詳細を説明する。

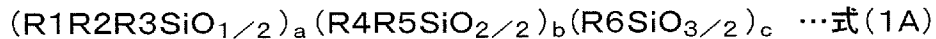
[0094] (第1のオルガノポリシロキサン)

上記硬化性組成物に含まれている第1のオルガノポリシロキサンは、アルケニル基を2個以上有する。アルケニル基は珪素原子に直接結合していることが好ましい。なお、上記アルケニル基の炭素-炭素二重結合における炭素原子が、珪素原子に結合していてもよく、上記アルケニル基の炭素-炭素二重結合における炭素原子とは異なる炭素原子が、珪素原子に結合していてもよい。上記第1のオルガノポリシロキサンは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0095] 耐熱性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンは、下記式(1A)で表され、アルケニル基と珪素原子に結合したメチル基とを有する第1のオルガノポリシロキサン(以下、第1のオル

ガノポリシロキサンAと記載することがある)であることが好ましい。上記第1のオルガノポリシロキサンAは、珪素原子に結合した水素原子を有さず、アルケニル基と珪素原子に結合したメチル基とを有する第1のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

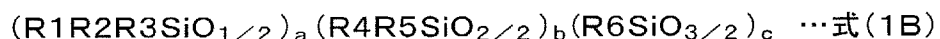
[0096] [化5]



[0097] 上記式(1A)中、a、b及びcは、 $a/(a+b+c) = 0 \sim 0.30$ 、 $b/(a+b+c) = 0.70 \sim 1.0$ 及び $c/(a+b+c) = 0 \sim 0.10$ を満たし、R1～R6は、少なくとも1個がアルケニル基を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、アルケニル基及びメチル基以外のR1～R6は、炭素数2～8の炭化水素基を表す。

[0098] ガスバリア性に一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンは、下記式(1B)で表され、アリール基とアルケニル基とを有する第1のオルガノポリシロキサン(以下、第1のオルガノポリシロキサンBと記載することがある)であることが好ましい。上記第1のオルガノポリシロキサンBは、珪素原子に結合した水素原子を有さず、アリール基とアルケニル基とを有する第1のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。該アリール基としては、無置換のフェニル基及び置換フェニル基が挙げられる。

[0099] [化6]



[0100] 上記式(1B)中、a、b及びcは、 $a/(a+b+c) = 0 \sim 0.50$ 、 $b/(a+b+c) = 0.40 \sim 1.0$ 及び $c/(a+b+c) = 0 \sim 0.50$ を満たし、R1～R6は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリール基及びアルケニル基以外のR1～R6は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

[0101] なお、上記式(1A)及び上記式(1B)中、 $(R_4R_5SiO_{2/2})$ で表

される構造単位及び ($R_6SiO_{3/2}$) で表される構造単位はそれぞれ、アルコキシ基を有していてもよく、ヒドロキシ基を有していてもよい。

[0102] 上記式 (1 A) 及び上記式 (1 B) は平均組成式を示す。上記式 (1 A) 及び上記式 (1 B) における炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。上記式 (1 A) 及び上記式 (1 B) 中の $R_1 \sim R_6$ は同一であってもよく、異なってもよい。

[0103] 上記式 (1 A) 及び上記式 (1 B) 中、 ($R_4R_5SiO_{2/2}$) で表される構造単位における酸素原子部分、 ($R_6SiO_{3/2}$) で表される構造単位における酸素原子部分はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子部分、アルコキシ基の酸素原子部分、又はヒドロキシ基の酸素原子部分を示す。

[0104] なお、一般に、上記式 (1 A) 及び上記式 (1 B) の各構造単位において、アルコキシ基の含有量は少なく、更にヒドロキシ基の含有量も少ない。これは、一般に、第 1 のオルガノポリシロキサンを得るために、アルコキシシラン化合物などの有機珪素化合物を加水分解し、重縮合させると、アルコキシ基及びヒドロキシ基の多くは、シロキサン結合の部分骨格に変換されるためである。すなわち、アルコキシ基の酸素原子及びヒドロキシ基の酸素原子の多くは、シロキサン結合を形成している酸素原子に変換される。上記式 (1 A) 及び上記式 (1 B) の各構造単位がアルコキシ基又はヒドロキシ基を有する場合には、シロキサン結合の部分骨格に変換されなかった未反応のアルコキシ基又はヒドロキシ基がわずかに残存していることを示す。後述の式 (5 1 A) 及び式 (5 1 B) の各構造単位がアルコキシ基又はヒドロキシ基を有する場合に関しても、同様のことがいえる。

[0105] 上記アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基及びヘキセニル基等が挙げられる。ガスバリア性をより一層高める観点からは、上記第 1 のオルガノポリシロキサンにおけるアルケニル基及び上記式 (1 A) 及び上記式 (1 B) 中のアルケニル基は、ビニル基又はアリル基であることが好ましく、ビニル基であることがより好ましい。硬化性組成物の硬化性をより一層高める観点からは、上記第 1 のオルガノポリシロキサン

は、ビニル基を有することが好ましい。

[0106] 上記式(1A)における炭素数2~8の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基及びアリアル基が挙げられる。上記式(1B)における炭素数1~8の炭化水素基としては、上記式(1A)における炭素数2~8の炭化水素基と同様の基が挙げられ、更にメチル基が挙げられる。

[0107] 硬化性組成物の保存安定性をより一層高める観点からは、上記第1のオルガノポリシロキサンAは、アリアル基を有することが好ましい。該アリアル基としては、無置換のフェニル基及び置換フェニル基が挙げられる。上記第1のオルガノポリシロキサンAにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、アリアル基の占める個数比率は好ましくは0.5%以上、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。上記第1のオルガノポリシロキサンAにおけるアリアル基の個数比率が上記上限以下であると、硬化物の耐熱性がより一層良好になる。

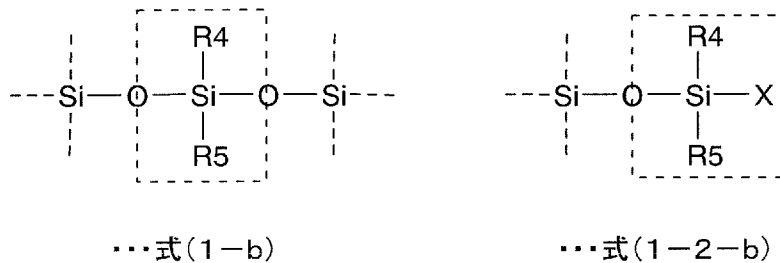
[0108] 上記式(1A)及び上記式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンにおいて、 $(R_4R_5SiO_{2/2})$ で表される構造単位(以下、二官能構造単位ともいう)は、下記式(1-2)で表される構造、すなわち、二官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。

[0109] $(R_4R_5SiXO_{1/2}) \cdots$ 式(1-2)

[0110] $(R_4R_5SiO_{2/2})$ で表される構造単位は、下記式(1-b)で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、更に下記式(1-2-b)で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、 R_4 及び R_5 で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、 $(R_4R_5SiO_{2/2})$ で表される構造単位に含まれ

る。具体的には、アルコキシ基がシロキサン結合の部分骨格に変換された場合には、 $(R_4 R_5 Si O_{2/2})$ で表される構造単位は、下記式(1-b)で表される構造単位の破線で囲まれた部分を示す。未反応のアルコキシ基が残存している場合、又はアルコキシ基がヒドロキシ基に変換された場合には、残存アルコキシ基又はヒドロキシ基を有する $(R_4 R_5 Si O_{2/2})$ で表される構造単位は、下記式(1-2-b)で表される構造単位の破線で囲まれた部分を示す。また、下記式(1-b)で表される構造単位において、 $Si-O-Si$ 結合中の酸素原子は、隣接する珪素原子とシロキサン結合を形成しており、隣接する構造単位と酸素原子を共有している。従って、 $Si-O-Si$ 結合中の1つの酸素原子を「 $O_{1/2}$ 」とする。

[0111] [化7]



[0112] 上記式(1-2)及び式(1-2-b)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式(1-b)、式(1-2)及び式(1-2-b)中のR4及びR5は、上記式(1A)及び上記式(1B)中のR4及びR5と同様の基である。

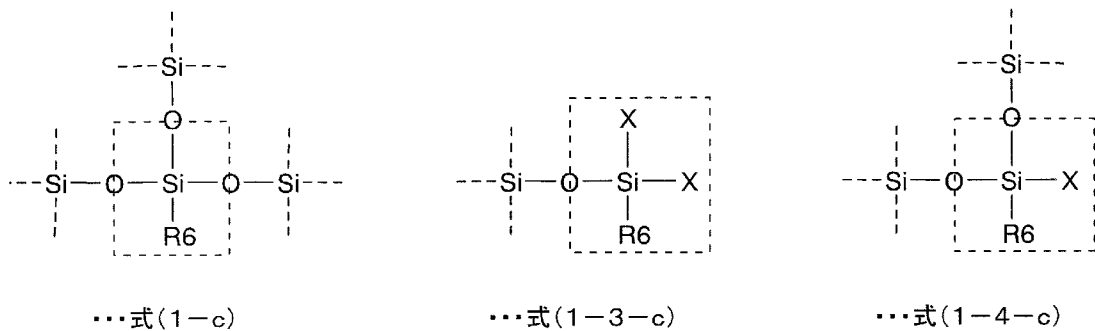
[0113] 上記式(1A)及び上記式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンにおいて、 $(R_6 Si O_{3/2})$ で表される構造単位(以下、三官能構造単位ともいう)は、下記式(1-3)又は式(1-4)で表される構造、すなわち、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。

[0114] $(R_6 Si X_2 O_{1/2})$ …式(1-3)



[0115] $(R_6SiO_{3/2})$ で表される構造単位は、下記式 (1-c) で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、更に下記式 (1-3-c) 又は式 (1-4-c) で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、R6で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、 $(R_6SiO_{3/2})$ で表される構造単位に含まれる。

[0116] [化8]



[0117] 上記式 (1-3)、式 (1-3-c)、式 (1-4) 及び式 (1-4-c) 中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式 (1-c)、式 (1-3)、式 (1-3-c)、式 (1-4) 及び式 (1-4-c) 中のR6は、上記式 (1A) 及び上記式 (1B) 中のR6と同様の基である。

[0118] 上記式 (1-b) 及び式 (1-c)、式 (1-2) ~ (1-4)、並びに式 (1-2-b)、式 (1-3-c) 及び式 (1-4-c) において、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基及びt-ブトキシ基が挙げられる。

[0119] 上記式 (1A) 中、 $a/(a+b+c)$ の下限は0、上限は0.30である。 $a/(a+b+c)$ が上記上限以下であると、硬化物の耐熱性がより一層高くなり、かつ硬化物の剥離をより一層抑制できる。上記式 (1A) 中、

$a / (a + b + c)$ は、好ましくは 0.25 以下、より好ましくは 0.20 以下である。なお、 a が 0 であり、 $a / (a + b + c)$ が 0 である場合、上記式 (1A) 中、 $(R_1 R_2 R_3 SiO_{1/2})$ の構造単位は存在しない。

[0120] 上記式 (1A) 中、 $b / (a + b + c)$ の下限は 0.70、上限は 1.0 である。 $b / (a + b + c)$ が上記下限以上であると、硬化物が硬くなりすぎず、硬化物にクラックが生じ難くなる。上記式 (1A) 中、 $b / (a + b + c)$ は、好ましくは 0.75 以上、より好ましくは 0.80 以上である。

[0121] 上記式 (1A) 中、 $c / (a + b + c)$ の下限は 0、上限は 0.10 である。 $c / (a + b + c)$ が上記上限以下であると、硬化性組成物の適正な粘度を維持することが容易であり、硬化物の密着性がより一層高くなる。上記式 (1A) 中、 $c / (a + b + c)$ は、好ましくは 0.05 以下である。なお、 c が 0 であり、 $c / (a + b + c)$ が 0 である場合、上記式 (1A) 中、 $(R_6 SiO_{3/2})$ の構造単位は存在しない。

[0122] 上記式 (1A) 中の $c / (a + b + c)$ は、0 であることが好ましい。すなわち、上記式 (1A) で表される第 1 のオルガノポリシロキサンは、下記式 (1Aa) で表される第 1 のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。これにより、硬化物にクラックがより一層生じ難くなり、かつ硬化物が光半導体装置構成部材からより一層剥離し難くなる。

[0123] [化9]



[0124] 上記式 (1Aa) 中、 a 及び b は、 $a / (a + b) = 0 \sim 0.30$ 及び $b / (a + b) = 0.70 \sim 1.0$ を満たし、 $R_1 \sim R_5$ は、少なくとも 1 個がアルケニル基を表し、少なくとも 1 個がメチル基を表し、アルケニル基及びメチル基以外の $R_1 \sim R_5$ は、炭素数 2～8 の炭化水素基を表す。

[0125] 上記式 (1Aa) 中、 $a / (a + b)$ は好ましくは 0.25 以下、より好ましくは 0.20 以下、更に好ましくは 0.15 以下である。上記式 (1Aa) 中、 $b / (a + b)$ は好ましくは 0.75 以上、より好ましくは 0.80 以上、更に好ましくは 0.85 以上である。

- [0126] 上記式(1B)中、 $a / (a + b + c)$ は0以上、0.50以下である。
 $a / (a + b + c)$ が上記上限以下であると、硬化物の耐熱性がより一層高くなり、かつ硬化物の剥離をより一層抑制できる。上記式(1B)中、 $a / (a + b + c)$ は好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下である。なお、 a が0であり、 $a / (a + b + c)$ が0である場合、上記式(1B)中、 $(R_1 R_2 R_3 SiO_{1/2})$ の構造単位は存在しない。
- [0127] 上記式(1B)中、 $b / (a + b + c)$ は0.40以上、1.0以下である。
 $b / (a + b + c)$ が上記下限以上であると、硬化物が硬くなりすぎず、硬化物にクラックが生じ難くなる。上記式(1B)中、 $b / (a + b + c)$ は好ましくは0.50以上である。
- [0128] 上記式(1B)中、 $c / (a + b + c)$ は0以上、0.50以下である。
 $c / (a + b + c)$ が上記上限以下であると、硬化性組成物の適正な粘度を維持することが容易であり、硬化物の密着性がより一層高くなる。上記式(1B)中、 $c / (a + b + c)$ は好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下、更に好ましくは0.35以下である。なお、 c が0であり、 $c / (a + b + c)$ が0である場合、上記式(1B)中、 $(R_6 SiO_{3/2})$ の構造単位は存在しない。
- [0129] 上記式(1B)中の $c / (a + b + c)$ は0であることが好ましい。すなわち、上記式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンは、下記式(1Bb)で表される第1のオルガノポリシロキサンであることが好ましい。これにより、硬化物にクラックがより一層生じ難くなり、かつ硬化物の剥離がより一層生じ難くなる。

[0130] [化10]



- [0131] 上記式(1Bb)中、 a 及び b は、 $a / (a + b) = 0 \sim 0.50$ 及び $b / (a + b) = 0.50 \sim 1.0$ を満たし、 $R_1 \sim R_5$ は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリール基及びアルケニル基以外の $R_1 \sim R_5$ は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

- [0132] 上記式(1Bb)中の $a/(a+b)$ は好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下である。上記式(1Bb)中の $b/(a+b)$ は好ましくは0.55以上、より好ましくは0.60以上である。
- [0133] 上記第1のオルガノポリシロキサンについて、テトラメチルシラン(以下、TMS)を基準に ^{29}Si -核磁気共鳴分析(以下、NMR)を行うと、置換基の種類によって若干の変動は見られるものの、上記式(1A)及び上記式(1B)中の $(\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{SiO}_{1/2})$ で表される構造単位に相当するピークは+10~-5ppm付近に現れ、上記式(1A)及び上記式(1B)中の $(\text{R}_4\text{R}_5\text{SiO}_{2/2})$ で表される構造単位及び上記式(1-2)の二官能構造単位に相当する各ピークは-10~-50ppm付近に現れ、上記式(1A)及び上記式(1B)中の $(\text{R}_6\text{SiO}_{3/2})$ で表される構造単位、並びに上記式(1-3)及び上記式(1-4)の三官能構造単位に相当する各ピークは-50~-80ppm付近に現れる。
- [0134] 従って、 ^{29}Si -NMRを測定し、それぞれのシグナルのピーク面積を比較することによって上記式(1A)及び上記式(1B)中の各構造単位の比率を測定できる。
- [0135] 但し、上記TMSを基準にした ^{29}Si -NMRの測定で上記式(1A)及び上記式(1B)中の構造単位の見分けがつかない場合は、 ^{29}Si -NMRの測定結果だけではなく、 ^1H -NMRの測定結果を必要に応じて用いることにより、上記式(1A)及び上記式(1B)中の各構造単位の比率を見分けることができる。
- [0136] (第2のオルガノポリシロキサン)
- 上記硬化性組成物に含まれている第2のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合した水素原子を2個以上有する。水素原子は、珪素原子に直接結合している。上記第2のオルガノポリシロキサンは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。
- [0137] 耐熱性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第2のオルガノポリシロキサンは、下記式(51A)で表され、珪素原子に結合した水素原子

と珪素原子に結合したメチル基とを有する第2のオルガノポリシロキサン（以下、第2のオルガノポリシロキサンAと記載することがある）であることが好ましい。

[0138] [化11]



[0139] 上記式(51A)中、 p 、 q 及び r は、 $p / (p+q+r) = 0.10 \sim 0.50$ 、 $q / (p+q+r) = 0 \sim 0.40$ 及び $r / (p+q+r) = 0.40 \sim 0.90$ を満たし、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個が水素原子を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、水素原子及びメチル基以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数2～8の炭化水素基を表す。

[0140] ガスバリア性により一層優れた硬化物を得る観点からは、上記第2のオルガノポリシロキサンは、下記式(51B)で表され、アリアル基と珪素原子に結合した水素原子とを有する第2のオルガノポリシロキサン（以下、第2のオルガノポリシロキサンBと記載することがある）であることが好ましい。該アリアル基としては、無置換のフェニル基及び置換フェニル基が挙げられる。

[0141] [化12]



[0142] 上記式(51B)中、 p 、 q 及び r は、 $p / (p+q+r) = 0.05 \sim 0.50$ 、 $q / (p+q+r) = 0.05 \sim 0.50$ 及び $r / (p+q+r) = 0.20 \sim 0.80$ を満たし、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個がアリアル基を表し、少なくとも1個が水素原子を表し、アリアル基及び水素原子以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

[0143] なお、上記式(51A)及び上記式(51B)中、 $(R54R55SiO_{2/2})$ で表される構造単位及び $(R56SiO_{3/2})$ で表される構造単位はそれぞれ、アルコキシ基を有していてもよく、ヒドロキシ基を有していてもよい。

- [0144] 上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) は平均組成式を示す。上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) における炭化水素基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中の R 5 1 ~ R 5 6 は同一であってもよく、異なってもよい。
- [0145] 上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中、 $(R 5 4 R 5 5 S i O_{2/2})$ で表される構造単位における酸素原子部分、 $(R 5 6 S i O_{3/2})$ で表される構造単位における酸素原子部分はそれぞれ、シロキサン結合を形成している酸素原子部分、アルコキシ基の酸素原子部分、又はヒドロキシ基の酸素原子部分を示す。
- [0146] 上記式 (5 1 A) における炭素数 2 ~ 8 の炭化水素基としては特に限定されず、上記式 (1 A) における炭素数 2 ~ 8 と同様の炭化水素基が挙げられる。上記式 (5 1 B) における炭素数 1 ~ 8 の炭化水素基としては、上記式 (1 A) における炭素数 2 ~ 8 の炭化水素基と同様の基が挙げられ、更にメチル基が挙げられる。
- [0147] 硬化性組成物の硬化性をより一層高める観点からは、上記第 2 のオルガノポリシロキサンは、アルケニル基を有することが好ましく、ビニル基を有することがより好ましい。この場合には、上記式 (5 1 A) 中、R 5 1 ~ R 5 6 は、少なくとも 1 個が珪素原子を表し、少なくとも 1 個がメチル基を表し、少なくとも 1 個がアルケニル基を表し、水素原子、メチル基及びアルケニル基以外の R 5 1 ~ R 5 6 は、炭素数 2 ~ 8 の炭化水素基を表す。上記式 (5 1 B) 中、R 5 1 ~ R 5 6 は、少なくとも 1 個がアリール基を表し、少なくとも 1 個が珪素原子を表し、少なくとも 1 個がアルケニル基を表し、アリール基、水素原子、及びアルケニル基以外の R 5 1 ~ R 5 6 は、炭素数 2 ~ 8 の炭化水素基を表す。
- [0148] 硬化性組成物の保存安定性をより一層高める観点からは、上記第 2 のオルガノポリシロキサン A は、アリール基を有することが好ましい。該アリール基としては、無置換のフェニル基及び置換フェニル基が挙げられる。上記第 2 のオルガノポリシロキサン A における珪素原子に結合した全官能基のうち

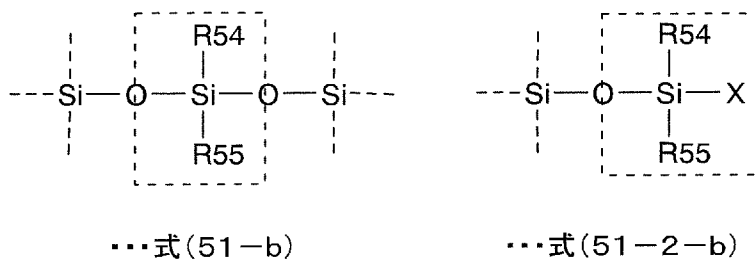
、アリアル基の占める個数比率は好ましくは0.5%以上、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。上記第2のオルガノポリシロキサンAにおけるアリアル基の個数比率が上記上限以下であると、硬化物の耐熱性がより一層良好になる。

[0149] 上記式(51A)及び上記式(51B)で表される第2のオルガノポリシロキサンにおいて、 $(R54R55SiO_{2/2})$ で表される構造単位(以下、二官能構造単位ともいう)は、下記式(51-2)で表される構造、すなわち、二官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。

[0150] $(R54R55SiXO_{1/2}) \cdots$ 式(51-2)

[0151] $(R54R55SiO_{2/2})$ で表される構造単位は、下記式(51-b)で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、更に下記式(51-2-b)で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、R54及びR55で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、 $(R54R55SiO_{2/2})$ で表される構造単位に含まれる。

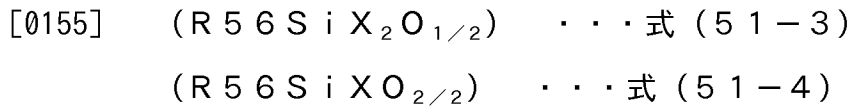
[0152] [化13]



[0153] 上記式(51-2)及び式(51-2-b)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式(51-b)、式(51-2)及び式(51-2-b)中のR54及びR55は、上記式(51A)及び上記式(51B)中のR54及びR55と同様の基である。

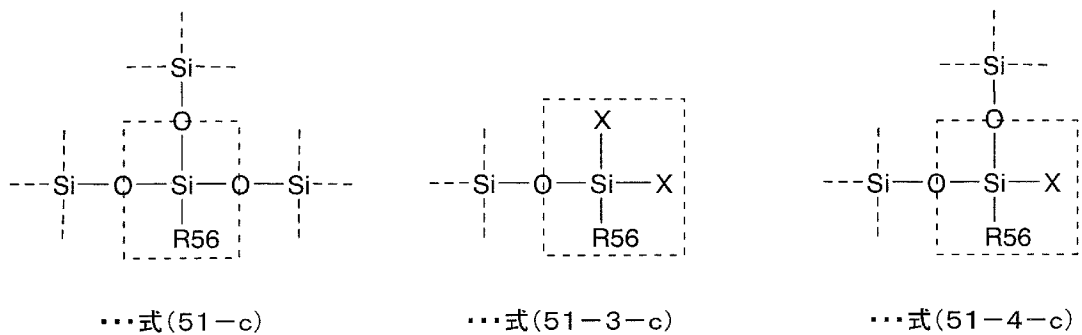
[0154] 上記式(51A)及び上記式(51B)で表される第2のオルガノポリシロキサン

ロキサンにおいて、 $(R56SiO_{3/2})$ で表される構造単位（以下、三官能構造単位ともいう）は、下記式（51-3）又は式（51-4）で表される構造、すなわち、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、三官能構造単位中の珪素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシ基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含んでいてもよい。



[0156] $(R56SiO_{3/2})$ で表される構造単位は、下記式（51-c）で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含み、更に下記式（51-3-c）又は式（51-4-c）で表される構造単位の破線で囲まれた部分を含んでいてもよい。すなわち、R56で表される基を有し、かつアルコキシ基又はヒドロキシ基が末端に残存している構造単位も、 $(R56SiO_{3/2})$ で表される構造単位に含まれる。

[0157] [化14]



[0158] 上記式（51-3）、式（51-3-c）、式（51-4）及び式（51-4-c）中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基を表す。上記式（51-c）、式（51-3）、式（51-3-c）、式（51-4）及び式（51-4-c）中のR56は、上記式（51A）及び上記式（51B）中のR56と同様の基である。

[0159] 上記式（51-b）及び式（51-c）、式（51-2）～（51-4）、並びに式（51-2-b）、式（51-3-c）及び式（51-4-c）

において、直鎖状又は分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基及び*t*-ブトキシ基が挙げられる。

[0160] 上記式(51A)中、 $p/(p+q+r)$ の下限は0.10、上限は0.50である。 $p/(p+q+r)$ が上記上限以下であると、硬化物の硬度が上がり、傷及びゴミの付着を防止でき、硬化物の耐熱性がより一層高くなり、かつ硬化物の剥離をより一層抑制できる。上記式(51A)中、 $p/(p+q+r)$ は、好ましくは0.45以下、より好ましくは0.40以下である。

[0161] 上記式(51A)中、 $q/(p+q+r)$ の下限は0、上限は0.40である。 $q/(p+q+r)$ が0を超えると、硬化物が硬くなりすぎず、硬化物にクラックが生じ難くなる。上記式(51A)中、 $q/(p+q+r)$ は、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.15以上である。なお、 q が0であり、 $q/(p+q+r)$ が0である場合、上記式(51A)中、 $(R_5R_4R_5R_5SiO_{2/2})$ の構造単位は存在しない。

[0162] 上記式(51A)中、 $r/(p+q+r)$ の下限は0.40、上限は0.90である。 $r/(p+q+r)$ が上記下限以上であると、硬化物の硬度が上がり、傷及びゴミの付着を防止できる。 $r/(p+q+r)$ が上記上限以下であると、硬化性組成物の適正な粘度を維持することが容易であり、硬化物の密着性がより一層高くなる。

[0163] 上記式(51B)中、 $p/(p+q+r)$ は0.05以上、0.50以下である。 $p/(p+q+r)$ が上記上限以下であると、硬化物の耐熱性がより一層高くなり、かつ硬化物の剥離をより一層抑制できる。上記式(51B)中、 $p/(p+q+r)$ は好ましくは0.10以上、好ましくは0.45以下である。

[0164] 上記式(51B)中、 $q/(p+q+r)$ は0.05以上、0.50以下である。 $q/(p+q+r)$ が上記下限以上であると、硬化物が硬くなりす

ぎず、硬化物にクラックが生じ難くなる。 $q / (p + q + r)$ が上記上限以下であると、硬化物のガスバリア性がより一層高くなる。上記式 (5 1 B) 中、 $q / (p + q + r)$ は好ましくは 0.10 以上、より好ましくは 0.45 以下である。

[0165] 上記式 (5 1 B) 中、 $r / (p + q + r)$ は 0.20 以上、0.80 以下である。 $r / (p + q + r)$ が上記下限以上であると、硬化物の硬度が上がり、傷及びゴミの付着を防止でき、硬化物の耐熱性が高くなり、高温環境下で硬化物の厚みが減少し難くなる。 $r / (p + q + r)$ が上記上限以下であると、硬化性組成物の適正な粘度を維持することが容易であり、硬化物の密着性がより一層高くなる。

[0166] 上記第 2 のオルガノポリシロキサンについて、テトラメチルシラン (以下、TMS) を基準に²⁹Si-核磁気共鳴分析 (以下、NMR) を行うと、置換基の種類によって若干の変動は見られるものの、上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中の (R₅₁R₅₂R₅₃SiO_{1/2}) で表される構造単位に相当するピークは+10~-5 ppm 付近に現れ、上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中の (R₅₄R₅₅SiO_{2/2}) で表される構造単位及び上記式 (5 1-2) の二官能構造単位に相当する各ピークは-10~-50 ppm 付近に現れ、上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中の (R₅₆SiO_{3/2}) で表される構造単位、並びに上記式 (5 1-3) 及び上記式 (5 1-4) の三官能構造単位に相当する各ピークは-50~-80 ppm 付近に現れる。

[0167] 従って、²⁹Si-NMR を測定し、それぞれのシグナルのピーク面積を比較することによって上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中の各構造単位の比率を測定できる。

[0168] 但し、上記 TMS を基準にした²⁹Si-NMR の測定で上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中の構造単位の見分けがつかない場合は、²⁹Si-NMR の測定結果だけではなく、¹H-NMR の測定結果を必要に応じて用いることにより、上記式 (5 1 A) 及び上記式 (5 1 B) 中の各構造単位の比率

を見分けることができる。

[0169] 上記第1のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、上記第2のオルガノポリシロキサンの含有量は好ましくは10重量部以上、より好ましくは15重量部以上、更に好ましくは20重量部以上、好ましくは400重量部以下、より好ましくは300重量部以下、更に好ましくは200重量部以下である。上記第1、第2のオルガノポリシロキサンの含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化性により一層優れた硬化性組成物が得られる。

[0170] (第1、第2のオルガノポリシロキサンの他の性質及びその合成方法)

上記第1のオルガノポリシロキサンの数平均分子量(Mn)は、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上、更に好ましくは5000以上、好ましくは200000以下、より好ましくは100000以下、更に好ましくは60000以下、特に好ましくは10000以下、最も好ましくは8000以下である。上記式(1A)で表される第1のオルガノポリシロキサンの数平均分子量(Mn)は、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上、更に好ましくは5000以上、好ましくは200000以下、より好ましくは100000以下、更に好ましくは60000以下である。上記式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンの数平均分子量(Mn)は、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上、好ましくは10000以下、より好ましくは8000以下である。上記第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量(Mn)は、好ましくは500以上、より好ましくは1000以上、好ましくは20000以下、より好ましくは100000以下である。数平均分子量が上記下限以上であると、熱硬化時に揮発成分が少なくなり、高温環境下で硬化物の厚みが減少しにくくなる。数平均分子量が上記上限以下であると、粘度調節が容易である。

[0171] 上記数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いて、ポリスチレンを標準物質として求めた値である。上記数平均分子量(Mn)は、Waters社製の測定装置(カラム:昭和電工

社製 Shodex GPC LF-804 (長さ300mm) を2本、測定温度：40℃、流速：1 mL/分、溶媒：テトラヒドロフラン、標準物質：ポリスチレン) を用いて測定された値を意味する。

[0172] 上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンを合成する方法としては特に限定されず、アルコキシシラン化合物を加水分解し縮合反応させる方法、及びクロロシラン化合物を加水分解し縮合させる方法が挙げられる。なかでも、反応の制御の観点からアルコキシシラン化合物を加水分解し縮合させる方法が好ましい。

[0173] アルコキシシラン化合物を加水分解し縮合させる方法としては、例えば、アルコキシシラン化合物を、水と酸性触媒又は塩基性触媒との存在下で反応させる方法が挙げられる。また、ジシロキサン化合物を加水分解して用いてもよい。

[0174] 上記第1のオルガノポリシロキサンにアルケニル基を導入するための有機珪素化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、メトキシジメチルビニルシラン、ビニルジメチルエトキシシラン及び1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

[0175] 上記第2のオルガノポリシロキサンに珪素原子に結合した水素原子を導入するための有機珪素化合物としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、及び1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン等が挙げられる。

[0176] 上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンに必要な応じてアリアル基を導入するための有機珪素化合物としては、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチル(フェニル)ジメトキシシラン、及びフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0177] 上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンを得るために用いることができる他の有機珪素化合物としては、例えば、トリメチルメトキシシラン、トリ

メチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、イソプロピル（メチル）ジメトキシシラン、シクロヘキシル（メチル）ジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン及びオクチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0178] 上記酸性触媒としては、例えば、無機酸、有機酸、無機酸の酸無水物及びその誘導体、並びに有機酸の酸無水物及びその誘導体が挙げられる。

[0179] （ヒドロシリル化反応用触媒）

上記硬化性組成物に含まれているヒドロシリル化反応用触媒は、上記第1のオルガノポリシロキサン中のアルケニル基と、上記第2のオルガノポリシロキサン中の珪素原子に結合した水素原子とをヒドロシリル化反応させる触媒である。

[0180] 上記ヒドロシリル化反応用触媒として、ヒドロシリル化反応を進行させる各種の触媒を用いることができる。上記ヒドロシリル化反応用触媒は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0181] 上記ヒドロシリル化反応用触媒としては、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒及びパラジウム系触媒等が挙げられる。硬化物の透明性が高くなるため、白金系触媒が好ましい。

[0182] 上記白金系触媒としては、白金粉末、塩化白金酸、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体及び白金-カルボニル錯体が挙げられる。特に、白金-アルケニルシロキサン錯体又は白金-オレフィン錯体が好ましい。

[0183] 上記白金-アルケニルシロキサン錯体におけるアルケニルシロキサンとしては、例えば、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、及び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等が挙げられる。上記白金-オレフィン錯体におけるオレフィンとしては、例えば、アリルエーテル及び1, 6-ヘプタジエン等が挙げられる。

[0184] 上記白金－アルケニルシロキサン錯体及び白金－オレフィン錯体の安定性が向上するため、上記白金－アルケニルシロキサン錯体又は白金－オレフィン錯体に、アルケニルシロキサン、オルガノシロキサンオリゴマー、アリルエーテル又はオレフィンを添加することが好ましい。上記アルケニルシロキサンは、好ましくは1, 3－ジビニル－1, 1, 3, 3－テトラメチルジシロキサンである。上記オルガノシロキサンオリゴマーは、好ましくはジメチルシロキサンオリゴマーである。上記オレフィンは、好ましくは1, 6－ヘプタジエンである。

[0185] 硬化性組成物中で、上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量は、金属原子（白金のアルケニル錯体の場合には白金原子）の重量単位で好ましくは0.01 ppm以上、より好ましくは1 ppm以上、好ましくは1000 ppm以下、より好ましくは500 ppm以下である。上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量が上記下限以上であると、硬化性組成物を十分に硬化させることが容易である。上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量が上記上限以下であると、硬化物の着色の問題が生じ難い。

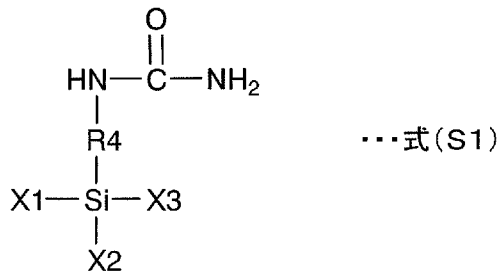
[0186] （接着付与剤）

封止剤及びレンズ（硬化物）が光半導体装置構成部材から剥離するのをより一層抑制する観点からは、上記硬化性組成物は、接着付与剤を含むことが好ましい。上記接着付与剤は、シランカップリング剤であることが好ましい。封止剤及びレンズが光半導体装置構成部材から剥離するのをより一層抑制する観点からは、上記硬化性組成物及び上記接着付与剤は、ウレイド基を有する第1のシラン化合物を含むことが好ましい。上記第1のシラン化合物の使用により、光半導体装置が高温高湿下での過酷な環境で使用されても、硬化性組成物が硬化した硬化物の接着対象物からの剥離が生じ難くなる。

[0187] 硬化物の接着対象物からの剥離をより一層抑制する観点からは、上記第1のシラン化合物は、下記式（S1）で表される第1のシラン化合物であることが好ましい。

[0188]

[化15]



[0189] 上記式(S1)中、X1はアルコキシ基を表し、X2及びX3はそれぞれ、炭素数1～8のアルキル基又はアルコキシ基を表し、R4は窒素原子と珪素原子とを直接結合している単結合を表すか又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。

[0190] 上記第1、第2のオルガノポリシロキサンの合計100重量部に対して、上記接着付与剤の含有量は好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下、更に好ましくは3重量部以下である。上記接着付与剤の含有量が上記下限以上であると、硬化物の接着対象物からの剥離をより一層抑制できる。上記接着付与剤の含有量が上記上限以下であると、余剰の上記接着付与剤が揮発し難くなり、高温環境下で硬化物の厚みが減少し難くなる。

[0191] 上記第1、第2のオルガノポリシロキサンの合計100重量部に対して、上記第1のシラン化合物の含有量は好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上、好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下である。上記第1のシラン化合物の含有量が上記下限以上であると、硬化物の接着対象物からの剥離をより一層抑制できる。上記第1のシラン化合物の含有量が上記上限以下であると、余剰の上記接着付与剤が揮発し難くなり、高温環境下で硬化物の厚みが減少し難くなる。

[0192] 上記接着付与剤は、ウレイド基を有する第1のシラン化合物とは異なる第2のシラン化合物を含むことが好ましい。上記第1のシラン化合物とともに上記第2のシラン化合物を用いることにより、硬化物の接着対象物からの剥離をより一層抑制できる。上記第2のシラン化合物は1種のみが用いられて

もよく、2種以上が併用されてもよい。

[0193] 上記第2のシラン化合物としては特に限定されず、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニ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、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)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、及びN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0194] 上記「(メタ)アクリロイル」は、アクリロイルとメタクリロイルとを示す。上記「(メタ)アクリロキシ」は、アクリロキシとメタクリロキシとを示す。

[0195] 硬化物の接着対象物からの剥離をより一層抑制する観点からは、上記第2のシラン化合物は、エポキシ基、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基を有することが好ましい。

[0196] 硬化物の接着対象物からの剥離を更に一層抑制する観点からは、上記第2のシラン化合物は、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、ビニルトリメトキシシラン又は3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシランであることが好ましい。

[0197] 上記第1,第2のオルガノポリシロキサンの合計100重量部に対して、上記第2のシラン化合物の含有量は好ましくは0.01重量部以上、より好ましくは0.1重量部以上、好ましくは5重量部以下、より好ましくは3重量部以下である。上記第2のシラン化合物の含有量が上記下限以上であると、硬化物の接着対象物からの剥離をより一層抑制できる。上記第2のシラン化合物の含有量が上記上限以下であると、余剰の上記第2のシランカップリング剤が揮発し難くなり、高温環境下で硬化物の厚みが減少し難くなる。

[0198] (酸化珪素粒子)

上記硬化性組成物は、酸化珪素粒子をさらに含むことが好ましい。上記硬化性組成物が光半導体装置用封止剤である場合に、該封止剤が酸化珪素粒子

をさらに含むことが好ましい。該酸化珪素粒子の使用により、硬化物の耐熱性及び耐光性を損なうことなく、硬化性組成物の粘度を適当な範囲に調整可能である。従って、硬化性組成物の取り扱い性が高くなる。

- [0199] 上記酸化珪素粒子の一次粒子径は、好ましくは5 nm以上、より好ましくは8 nm以上、好ましくは200 nm以下、より好ましくは150 nm以下である。上記酸化珪素粒子の一次粒子径が上記下限以上であると、酸化珪素粒子の分散性がより一層高くなり、硬化物の透明性がより一層高くなる。上記酸化珪素粒子の一次粒子径が上記上限以下であると、25℃における粘度の上昇効果を十分に得ることができ、かつ温度上昇における粘度の低下が抑えられる。
- [0200] 上記酸化珪素粒子のBET比表面積は、好ましくは30 m²/g以上、好ましくは400 m²/g以下である。上記酸化珪素粒子のBET比表面積が30 m²/g以上であると、硬化性組成物の25℃における粘度を好適な範囲に制御でき、温度上昇における粘度の低下を抑制できる。上記酸化珪素粒子のBET比表面積が400 m²/g以下であると、酸化珪素粒子の凝集が生じ難くなり、分散性を高くすることができ、更に硬化物の透明性をより一層高くすることができる。
- [0201] 上記酸化珪素粒子としては特に限定されず、例えば、フェームドシリカ、溶融シリカ等の乾式法で製造されたシリカ、並びにコロイダルシリカ、ゾルゲルシリカ、沈殿シリカ等の湿式法で製造されたシリカ等が挙げられる。なかでも、揮発成分が少なく、かつ透明性がより一層高い硬化物を得る観点からは、上記酸化珪素粒子として、フェームドシリカが好適に用いられる。
- [0202] 上記酸化珪素粒子は、有機珪素化合物により表面処理されていることが好ましい。この表面処理により、酸化珪素粒子の分散性が非常に高くなり、硬化性組成物の温度上昇による粘度の低下をより一層抑制できる。
- [0203] 上記第1、第2のオルガノポリシロキサン合計100重量部に対して、上記酸化珪素粒子の含有量は好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは0.5重量部以上、更に好ましくは1重量部以上、好ましくは40重量部以

下、より好ましくは35重量部以下、更に好ましくは20重量部以下である。上記酸化珪素粒子の含有量が上記下限以上であると、硬化時の粘度低下を抑制することが可能になる。上記酸化珪素粒子の含有量が上記上限以下であると、硬化性組成物の粘度をより一層適正な範囲に制御でき、かつ硬化物の透明性がより一層高くなる。

[0204] (蛍光体)

上記硬化性組成物は、蛍光体をさらに含んでもよい。上記硬化性組成物が封止剤である場合に、該封止剤が蛍光体をさらに含むことが好ましい。

また、上記硬化性組成物は、蛍光体を含んでいなくてもよい。この場合には、上記硬化性組成物の使用時に蛍光体が添加されてもよい。

[0205] 上記蛍光体は、例えば、上記硬化性組成物を用いて封止する発光素子が発する光を吸収し、蛍光を発生することによって、最終的に所望の色の光を得ることができるように作用する。上記蛍光体は、発光素子が発する光によって励起され、蛍光を発し、発光素子が発する光と蛍光体が発する蛍光との組み合わせによって、所望の色の光が得られる。

[0206] 例えば、発光素子として紫外線LEDチップを使用して最終的に白色光を得ることを目的とする場合には、青色蛍光体、赤色蛍光体及び緑色蛍光体を組み合わせて用いることが好ましい。発光素子として青色LEDチップを使用して最終的に白色光を得ることを目的とする場合には、緑色蛍光体及び赤色蛍光体を組み合わせて用いるか、又は、黄色蛍光体を用いることが好ましい。上記蛍光体は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0207] 所望の色の光を得るように、上記蛍光体の含有量は適宜調整でき、特に限定されない。上記硬化性組成物100重量部に対して、上記蛍光体の含有量は、好ましくは0.1重量部以上、好ましくは40重量部以下である。上記硬化性組成物の蛍光体を除く全成分100重量部に対して、上記蛍光体の含有量は好ましくは0.1重量部以上、好ましくは40重量部以下である。

[0208] (他の成分)

上記硬化性組成物は、必要に応じて、分散剤、酸化防止剤、消泡剤、着色剤、変性剤、レベリング剤、光拡散剤、熱伝導性フィラー又は難燃剤等の添加剤をさらに含んでもよい。

[0209] 以下に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。本発明は、以下の実施例に限定されない。

[0210] (実施例1)

第1のオルガノポリシロキサンの合成：

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1Lのセパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン486g、及び1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン2.7gを入れ、50℃で攪拌した。その中に、水酸化カリウム2.2gを水144gに溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50℃で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去し、反応液に酢酸2.4gを加え、減圧下で加熱した。その後、酢酸カリウムをろ過により除去して、ポリマー(A)を得た。

[0211] 得られたポリマー(A)の数平均分子量は37400であった。²⁹Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(A)は、下記の平均組成式(A1)を有していた。

[0212] $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.992}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.008}$ …式(A1)

上記式(A1)中、Meはメチル基、Viはビニル基を示す。得られたポリマー(A)における上記メチル基の個数比率は99%であった。

[0213] なお、ポリマーの分子量は、10mgにテトラヒドロフラン1mLを加え、溶解するまで攪拌し、GPC測定により測定した。GPC測定では、Waters社製の測定装置(カラム：昭和電気社製 Shodex GPC LF-804(長さ300mm)×2本、測定温度：40℃、流速：1mL/min、溶媒：テトラヒドロフラン、標準物質：ポリスチレン)を用いた。

[0214] 第2のオルガノポリシロキサンの合成：

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1Lのセパラブルフラスコに、ジメ

チルジメトキシシラン 90.2 g、メチルトリメトキシシラン 217 g、ビニルトリメトキシシラン 31 g、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 40 g、及びトリメチルメトキシシラン 16 g を入れ、50°C で攪拌した。その中に、塩酸 2.0 g と水 134 g の溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に 50°C で 6 時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーにヘキサン 150 g と酢酸エチル 150 g とを添加し、イオン交換水 300 g で 10 回洗浄を行い、減圧して揮発成分を除去してポリマー (B) を得た。

[0215] 得られたポリマー (B) の数平均分子量は 3420 であった。 $^{29}\text{Si-NMR}$ より化学構造を同定した結果、ポリマー (B) は、下記の平均組成式 (B1) を有していた。

[0216] $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.25} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.52} (\text{ViSiO}_{3/2})_{0.07} (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.06}$ …式 (B1)

上記式 (B1) 中、Me はメチル基、Vi はビニル基を示す。得られたポリマー (B) における上記メチル基の個数比率は 90% であった。

[0217] 硬化性組成物の調製：

ポリマー A (10 g)、ポリマー B (10 g)、白金の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体 (硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で 10 ppm となる量)、及び 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン (0.05 g) を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物 (a) を得た。

[0218] 光半導体装置の作製：

銀めっきされたリード電極付きポリフタルアミド製のパッケージの上方の枠部内に、ダイボンド材によって主発光ピークが 460 nm の発光素子が実装されており、発光素子とリード電極とが金ワイヤーで接続されている構造の発光ダイオードパッケージを用意した。パッケージの枠部側とは反対側 (下方) にガラス板を貼り付けた。リモート型大気圧プラズマ処理装置 (AM テクノロジー社製 AMP-400-R 型) において、0.5 m/分の速度

で窒素ガスを放電ガスとする大気圧プラズマで得られたプラズマガスを吹きつけながら、発光ダイオードパッケージを1回（通過回数）通過させてパッケージの枠部内の大気圧プラズマ処理を行った。

[0219] 次に、硬化性組成物（a）をパッケージの枠部内に注入し、80℃で1時間加熱した後、さらに150℃で4時間加熱して硬化させて封止剤を形成し、光半導体装置を作製した。

[0220] （実施例2）

光半導体装置の作製において、放電ガスの種類を、窒素と酸素を95：5の体積比で混合した放電ガスに変更したこと以外は実施例1と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0221] （実施例3）

光半導体装置の作製において、上記通過回数を、1回から2回に変更したこと以外は実施例1と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0222] （実施例4）

硬化性組成物の調製：

実施例1で合成したポリマーA（10g）、実施例1で合成したポリマーB（10g）、白金の1，3-ジビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン錯体（硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量）、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン（0.03g）、及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（0.03g）を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物（b）を得た。

[0223] 光半導体装置の作製：

硬化性組成物（a）を硬化性組成物（b）に変更したこと以外は実施例3と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0224] （実施例5）

第1のオルガノポリシロキサンの合成：

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1Lのセパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン474g、ジフェニルジメトキシシラン10g、1，

3-ジビニルー1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン1. 2 g、及びジメチルホルムアミド200 gを入れ、50°Cで攪拌した。その中に、水酸化カリウム2. 2 gを水144 gに溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50°Cで6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去し、反応液に酢酸2. 4 gを加え、減圧下で加熱した。その後、酢酸カリウムをろ過により除去して、ポリマー(C)を得た。

[0225] 得られたポリマー(C)の数平均分子量は38000であった。²⁹Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(C)は、下記の平均組成式(C1)を有していた。

[0226] $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.987} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.010} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.003}$ …式(C1)

上記式(C1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。得られたポリマー(C)における上記メチル基の個数比率は99%であった。

[0227] 第2のオルガノポリシロキサンの合成：

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1Lのセパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン150 g、メチルトリメトキシシラン360 g、ビニルトリメトキシシラン52 g、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン67 g、及びトリメチルメトキシシラン21 gを入れ、50°Cで攪拌した。その中に、塩酸2. 6 gと水220 gの溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50°Cで6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーにヘキサン150 gと酢酸エチル150 gとを添加し、イオン交換水300 gで10回洗浄を行い、減圧して揮発成分を除去してポリマー(D)を得た。

[0228] 得られたポリマー(D)の数平均分子量は3480であった。²⁹Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(D)は、下記の平均組成式(D1)を有していた。

[0229] $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.20} (\text{MeSiO}_{3/2})_{0.59} (\text{ViSiO}_{3/2})_{0.07}$

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.10}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.04}$ …式 (D1)

上記式 (D1) 中、Me はメチル基、Vi はビニル基を示す。得られたポリマー (D) における上記メチル基の個数比率は 90% であった。

[0230] 硬化性組成物の調製：

ポリマー C (12 g)、ポリマー D (8 g)、白金の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体 (硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で 10 ppm となる量)、及び 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン (0.05 g) を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物 (c) を得た。

[0231] 光半導体装置の作製：

硬化性組成物 (a) を硬化性組成物 (c) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0232] (実施例 6)

硬化性組成物の調製：

実施例 5 で合成したポリマー C (12 g)、実施例 5 で合成したポリマー D (8 g)、白金の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体 (硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で 10 ppm となる量)、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン (0.03 g)、及び 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (0.03 g) を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物 (d) を得た。

[0233] 光半導体装置の作製：

硬化性組成物 (a) を硬化性組成物 (d) に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0234] (実施例 7)

硬化性組成物の調製：

実施例 5 で合成したポリマー C (12 g)、実施例 5 で合成したポリマー D (8 g)、白金の 1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン錯体 (硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で 10 ppm

となる量)、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(0.06g)、及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(0.06g)を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物(e)を得た。

[0235] 光半導体装置の作製:

硬化性組成物(a)を硬化性組成物(e)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0236] (実施例8)

第1のオルガノポリシロキサンの合成:

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1Lのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン6.3g、ジメチルジメトキシシラン89g、ジフェニルジメトキシシラン318g、及びビニルメチルジメトキシシラン119gを入れ、50℃で攪拌した。その中に、水酸化カリウム0.8gを水107gに溶かした溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50℃で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、反応液に酢酸0.9gを加え、減圧して揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過により除去して、ポリマー(E)を得た。

[0237] 得られたポリマー(E)の数平均分子量(Mn)は5000であった。²⁹ Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(E)は、下記の平均組成式(E1)を有していた。

[0238] $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.24} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.45} (\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.30}$ …式(E1)

上記式(E1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。得られたポリマー(E)における上記フェニル基の個数比率は52モル%であった。

[0239] 第2のオルガノポリシロキサンの合成:

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1Lのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン31g、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン40g、ジフェニルジメトキシシラン110g、フェニルトリメトキシシラ

ン268g、及びビニルトリメトキシシラン45gを入れ、50℃で攪拌した。その中に、塩酸1.4gと水116gの溶液をゆっくりと滴下し、滴下後に50℃で6時間攪拌し、反応させて、反応液を得た。次に、減圧して揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーにヘキサン150gと酢酸エチル150gとを添加し、イオン交換水300gで10回洗浄を行い、減圧して揮発成分を除去してポリマー(F)を得た。

[0240] 得られたポリマー(F)の数平均分子量(Mn)は1100であった。²⁹ Si-NMRより化学構造を同定した結果、ポリマー(F)は、下記の平均組成式(F1)を有していた。

[0241] $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.09} (\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.19} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.16} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.46} (\text{ViSiO}_{3/2})_{0.10}$ …式(F1)

上記式(F1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。得られたポリマー(F)における上記フェニル基の個数比率は51モル%であった。

[0242] 硬化性組成物の調製：

ポリマーE(10g)、ポリマーF(10g)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)、及び3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(0.05g)を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物(f)を得た。

[0243] 光半導体装置の作製：

硬化性組成物(a)を硬化性組成物(f)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0244] (実施例9)

硬化性組成物の調製：

実施例8で合成したポリマーE(10g)、実施例8で合成したポリマーF(10g)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で10pp

mとなる量)、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン(0.03g)、及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(0.03g)を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物(g)を得た。

[0245] 光半導体装置の作製:

硬化性組成物(a)を硬化性組成物(g)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0246] (実施例10)

硬化性組成物の調製:

実施例1で合成したポリマーA(10g)、実施例1で合成したポリマーB(10g)、及び白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物(h)を得た。

[0247] 光半導体装置の作製:

硬化性組成物(a)を硬化性組成物(h)に変更したこと以外は実施例1と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0248] (実施例11)

硬化性組成物の調製:

実施例1で合成したポリマーA(10g)、実施例1で合成したポリマーB(10g)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(硬化性組成物全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)、及び3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(0.05g)を混合し、脱泡を行い、硬化性組成物(i)を得た。

[0249] 光半導体装置の作製:

硬化性組成物(a)を硬化性組成物(i)に変更したこと、並びに上記通過回数を、1回から2回に変更したこと以外は実施例1と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0250] (比較例1)

光半導体装置の作製において、大気圧プラズマ処理を行わなかったこと以

外は実施例 1 と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0251] (比較例 2)

光半導体装置の作製において、大気圧プラズマ処理を行わなかったこと以外は実施例 5 と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0252] (比較例 3)

光半導体装置の作製において、大気圧プラズマ処理を行わなかったこと以外は実施例 8 と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0253] (比較例 4)

光半導体装置の作製において、大気圧プラズマ処理を行わなかったこと以外は実施例 10 と同様にして、光半導体装置を作製した。

[0254] (評価)

得られた光半導体装置を用いて、下記の評価項目について評価を実施した。

[0255] (ガス腐食試験)

得られた光半導体装置を、発光面を上にしてスライドグラス上に両面テープで固定した。次に、容量 120 mL の蓋付きガラス容器に硫黄 0.2 g を入れ、光半導体装置を固定したスライドグラスを、光半導体装置と硫黄とが直接接触しないようにガラス容器内に配置した。その後、ガラス容器を密封して、80℃のオーブン内に入れた。オーブン内に入れてから、8時間後、16時間後、24時間後、48時間後、72時間後にそれぞれ、銀めっきされたリード電極の変化を目視で観察した。ガス腐食試験を下記の基準で判定した。

[0256] ○○：銀電極に変化が見られない

○：銀電極の面積の10%程度が黒色に変色、もしくは、全面がうっすらと変色

△：銀電極の面積の半分程度が黒色に変色、もしくは、全面が茶色に変色

×：銀電極のほぼ全面が黒色に変色

[0257] (熱衝撃試験)

得られた光半導体装置を、液槽式熱衝撃試験機（ESPEC社製「TSB-51」）を用いて、 -50°C で5分間保持した後、 135°C まで昇温し、 135°C で5分間保持した後 -50°C まで降温する過程を1サイクルとする冷熱サイクル試験を実施した。500サイクル後、1000サイクル後、1500サイクル後、2000サイクル後及び3000サイクル後にそれぞれ20個のサンプルを取り出した。

[0258] 実体顕微鏡（ニコン社製「SMZ-10」）にてサンプルを観察した。20個のサンプルの封止剤にクラックが生じているか否か、又は封止剤がパッケージ又は電極から剥離しているか否かを観察し、クラック又は剥離が生じたサンプルの数（NG数）を数えた。

[0259] （リフロー試験）

得られた光半導体装置を、温度 30°C 、湿度70%の雰囲気下で168時間放置して調湿した。その後、リフロー装置（日本アトム社製「UNI-5016F」）にて、プレヒート $150^{\circ}\text{C}\times 120$ 秒+リフロー 260°C （max.） $\times 30$ 秒の条件で、光半導体装置を3回通過させた。

[0260] その後、赤インクに 23°C で4時間浸漬し、封止剤（硬化物）とパッケージとの界面に、剥離によるインクの浸透が見られるか否かを実体顕微鏡（ニコン社製「SMZ-10」）にて観察した。サンプル10個について試験を行い、赤インクの浸透が見られたサンプルの数（NG数）を数えた。

[0261] （高温高湿通電試験）

得られた光半導体装置について、 23°C の温度下、光度測定装置（オプトロニックラボラトリーズ社製「OL770」）を用いて発光素子に20mAの電流を流した時の光度を測定した（以下、「初期光度」と称する）。

[0262] 次いで、発光素子に20mAの電流を流した状態で光半導体装置を 85°C 及び相対湿度85RH%雰囲気下のチャンバー内に入れて、1000時間放置した。1000時間後、 23°C の温度下、光度測定装置（オプトロニックラボラトリーズ社製「OL770」）を用いて発光素子に20mAの電流を流した時の光度を測定し、初期光度対する光度の低下率を算出した。高温高

湿通電試験を下記の基準で判定した。

[0263] [高温高湿通電試験の判定基準]

○：光度の低下率が5%未満

△：光度の低下率が5%以上、10%未満

×：光度の低下率が10%以上

[0264] 結果を下記の表1, 2に示す。

[0265]

[表1]

[0266] [表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	
硬化性組成物	種類	a	c	f	h	
	第1の オルガノポリシロキサン	A	10g			10g
		C		12g		
		E			10g	
	第2の オルガノポリシロキサン	B	10g			10g
		D		8g		
		F			10g	
	ヒドロシリル化反応用触媒		10ppm	10ppm	10ppm	10ppm
第1のシラン化合物	ウレイド基あり	0.05g	0.05g	0.05g		
第2のシラン化合物	グリシジル基あり					
プラズマ処理	放電ガスの種類	—	—	—	—	
	処理条件(通過回数)	—	—	—	—	
評価結果	ガス腐食試験	8時間後	○	○	○○	×
		16時間後	△	△	○○	×
		24時間後	×	×	○○	×
		48時間後	×	×	○	×
		72時間後	×	×	×	×
	熱衝撃試験 (NG数/サンプル数)	500サイクル後	0/20	0/20	0/20	0/20
		1000サイクル後	0/20	0/20	0/20	0/20
		1500サイクル後	0/20	0/20	0/20	0/20
		2000サイクル後	0/20	0/20	5/20	1/20
		3000サイクル後	4/20	3/20	13/20	5/20
リフロー試験(NG数/サンプル数)		2/10	1/10	2/10	2/10	
高温高湿通電試験		△	△	△	△	

符号の説明

- [0267] 1…光半導体装置
 2…パッケージ
 2 a…枠部
 3…光半導体素子
 4…封止剤
 5…リードフレーム
 6…ダイボンド材
 7…ボンディングワイヤー
 1 1…光半導体装置
 1 2…封止剤
 1 3…レンズ
 2 1…光半導体装置

- 2 2…基板
- 2 3…光半導体素子
- 2 3 a…電極
- 2 4…ボンディングワイヤー
- 2 5…レンズ
- 2 6…端子

請求の範囲

[請求項1]

光半導体素子と、
樹脂材料により形成されておりかつパッケージ又は基板である光半導体装置構成部材と、
前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するよう配置された封止剤、又は前記光半導体素子上に前記光半導体装置構成部材と接するよう配置されたレンズと、
を備える光半導体装置の製造方法であって、
前記封止剤又は前記レンズを配置する前に、樹脂材料により形成されている前記光半導体装置構成部材の前記封止剤又は前記レンズと接する表面をプラズマ処理する工程と、
プラズマ処理後に、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するよう封止剤を配置するか、又は前記光半導体素子上に前記光半導体装置構成部材と接するようレンズを配置する工程とを備える、光半導体装置の製造方法。

[請求項2]

前記プラズマ処理が、大気圧プラズマ処理である、請求項1に記載の光半導体装置の製造方法。

[請求項3]

前記光半導体素子と、
樹脂材料により形成されており、枠部を有し、かつパッケージである前記光半導体装置構成部材と、
前記光半導体装置構成部材と接するようにかつ前記光半導体素子を封止するよう前記枠部内に配置された前記封止剤と、
を備える光半導体装置の製造方法であって、
前記封止剤を配置する前に、前記光半導体装置構成部材の前記封止剤と接する表面をプラズマ処理する工程と、
プラズマ処理後に、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するよう前記封止剤を前記枠部内に配置する工程とを備える、請求項1又は2に記載の光半導体装置の製造方法

。

[請求項4] 前記封止剤及び前記レンズが、硬化性組成物を硬化させることにより形成されており、

前記硬化性組成物が、アルケニル基を2個以上有する第1のオルガノポリシロキサンと、珪素原子に結合した水素原子を2個以上有する第2のオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル化反応用触媒とを含む、請求項1又は2に記載の光半導体装置の製造方法。

[請求項5] 前記光半導体素子と、

樹脂材料により形成されており、枠部を有し、かつパッケージである前記光半導体装置構成部材と、

前記光半導体装置構成部材と接するようにかつ前記光半導体素子を封止するように前記枠部内に配置された前記封止剤と、を備える光半導体装置の製造方法であって、

前記封止剤を配置する前に、前記光半導体装置構成部材の前記封止剤と接する表面をプラズマ処理する工程と、

プラズマ処理後に、前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するようにかつ前記封止剤を前記枠部内に配置する工程とを備え、

前記封止剤が、硬化性組成物を硬化させることにより形成されており、

前記硬化性組成物が、アルケニル基を2個以上有する第1のオルガノポリシロキサンと、珪素原子に結合した水素原子を2個以上有する第2のオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル化反応用触媒とを含む、請求項4に記載の光半導体装置の製造方法。

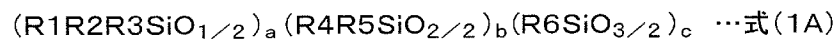
[請求項6] 前記硬化性組成物が接着付与剤をさらに含む、請求項4又は5に記載の光半導体装置の製造方法。

[請求項7] 前記接着付与剤がシランカップリング剤である、請求項6に記載の光半導体装置の製造方法。

- [請求項8] 前記接着付与剤がウレイド基を有する第1のシラン化合物を含む、請求項6又は7に記載の光半導体装置の製造方法。
- [請求項9] 前記接着付与剤が、ウレイド基を有する第1のシラン化合物と、エポキシ基、ビニル基又は(メタ)アクリロイル基を有する第2のシラン化合物とを含む、請求項8に記載の光半導体装置の製造方法。
- [請求項10] 前記第1のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、メチル基の占める個数比率が80%以上であり、
前記第2のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、メチル基の占める個数比率が80%以上である、請求項4～9のいずれか1項に記載の光半導体装置の製造方法。
- [請求項11] 前記第1のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、アリール基の占める個数比率が30%以上、70%以下であり、
前記第2のオルガノポリシロキサンにおける珪素原子に結合した全官能基のうち、アリール基の占める個数比率が30%以上、70%以下である、請求項4～9のいずれか1項に記載の光半導体装置の製造方法。
- [請求項12] 前記第1のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合した水素原子を有さず、
前記第2のオルガノポリシロキサンが、アルケニル基を有する、請求項4～11のいずれか1項に記載の光半導体装置の製造方法。
- [請求項13] 前記第1のオルガノポリシロキサンが、下記式(1A)で表され、アルケニル基及び珪素原子に結合したメチル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ前記第2のオルガノポリシロキサンが、下記式(51A)で表され、珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したメチル基を有する第2のオルガノポリシロキサンであるか、又は、
前記第1のオルガノポリシロキサンが、下記式(1B)で表され、

アリール基及びアルケニル基を有する第1のオルガノポリシロキサンであり、かつ前記第2のオルガノポリシロキサンが、下記式(51B)で表され、アリール基及び珪素原子に結合した水素原子を有する第2のオルガノポリシロキサンである、請求項4～9のいずれか1項に記載の光半導体装置の製造方法。

[化1]



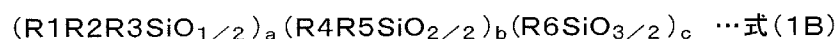
前記式(1A)中、a、b及びcは、 $a / (a + b + c) = 0 \sim 0.30$ 、 $b / (a + b + c) = 0.70 \sim 1.0$ 及び $c / (a + b + c) = 0 \sim 0.10$ を満たし、R1～R6は、少なくとも1個がアルケニル基を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、アルケニル基及びメチル基以外のR1～R6は、炭素数2～8の炭化水素基を表す。

[化2]



前記式(51A)中、p、q及びrは、 $p / (p + q + r) = 0.10 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0 \sim 0.40$ 及び $r / (p + q + r) = 0.40 \sim 0.90$ を満たし、R51～R56は、少なくとも1個が水素原子を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、水素原子及びメチル基以外のR51～R56は、炭素数2～8の炭化水素基を表す。

[化3]



前記式(1B)中、a、b及びcは、 $a / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ 、 $b / (a + b + c) = 0.40 \sim 1.0$ 及び $c / (a + b + c) = 0 \sim 0.50$ を満たし、R1～R6は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリール基及びアルケニル基以外のR1～R6は、炭素数1～8の炭化水素基を表

す。

[化4]



前記式(51B)中、 p 、 q 及び r は、 $p / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0.05 \sim 0.50$ 及び $r / (p + q + r) = 0.20 \sim 0.80$ を満たし、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個が水素原子を表し、アリール基及び水素原子以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

[請求項14] 前記式(1A)又は前記式(1B)で表される第1のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合した水素原子を有さず、

前記式(51A)又は前記式(51B)で表される第2のオルガノポリシロキサンが、アルケニル基を有し、

前記式(51A)中、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個が水素原子を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、水素原子、メチル基及びアルケニル基以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数2～8の炭化水素基を表し、

前記式(51B)中、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも1個がアリール基を表し、少なくとも1個が水素原子を表し、少なくとも1個がアルケニル基を表し、アリール基、水素原子及びアルケニル基以外の $R51 \sim R56$ は、炭素数1～8の炭化水素基を表す、請求項13に記載の光半導体装置の製造方法。

[請求項15] 前記第1のオルガノポリシロキサンが、前記式(1A)で表され、かつ前記第2のオルガノポリシロキサンが前記式(51A)で表される、請求項13又は14に記載の光半導体装置の製造方法。

[請求項16] 光半導体素子と、

樹脂材料により形成されておりかつパッケージ又は基板である光半導体装置構成部材と、

前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するように配置された封止剤、又は前記光半導体素子上に前記光半導体装置構成部材と接するように配置されたレンズと、
を備え、

樹脂材料により形成されている前記光半導体装置構成部材の前記封止剤又は前記レンズと接する表面がプラズマ処理されている、半導体装置。

[請求項17] 前記プラズマ処理が、大気圧プラズマ処理である、請求項16に記載の光半導体装置。

[請求項18] 前記光半導体素子と、

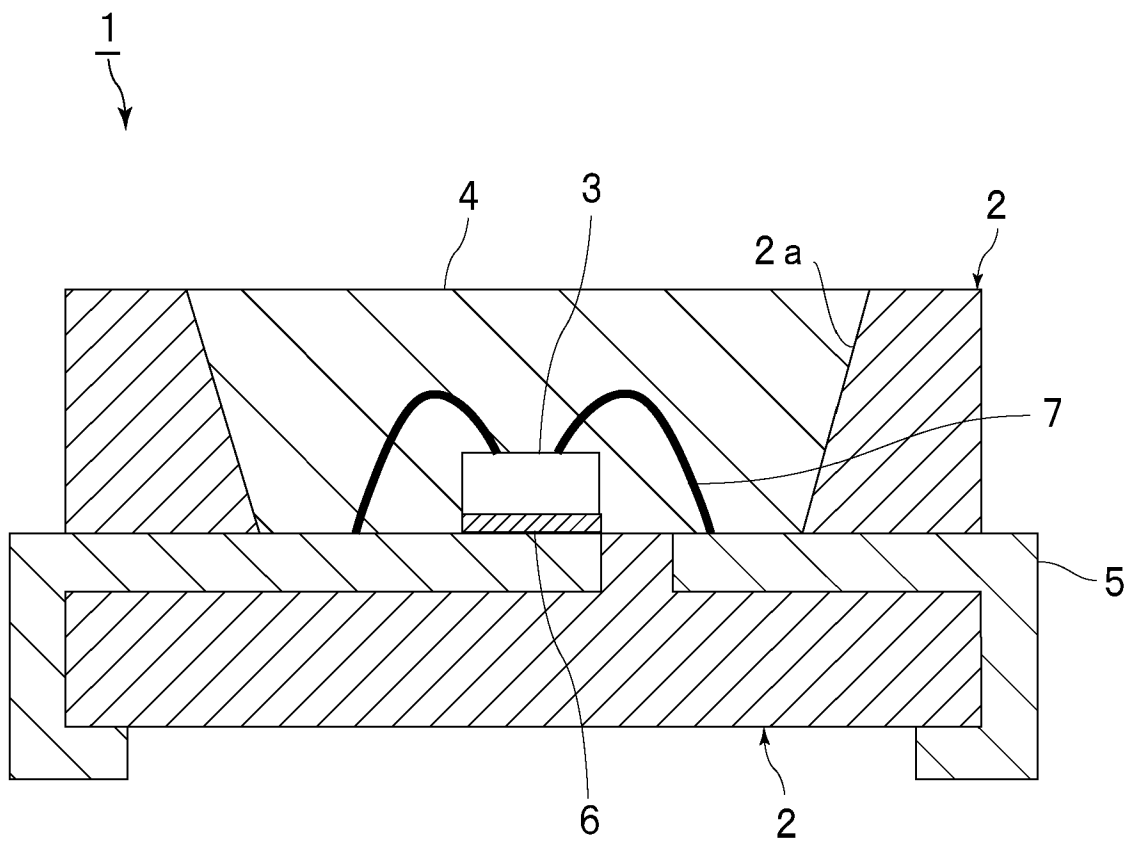
樹脂材料により形成されており、枠部を有し、かつパッケージである前記光半導体装置構成部材と、

前記光半導体素子を封止するようにかつ前記光半導体装置構成部材と接するように前記枠部内に配置された前記封止剤とを備え、

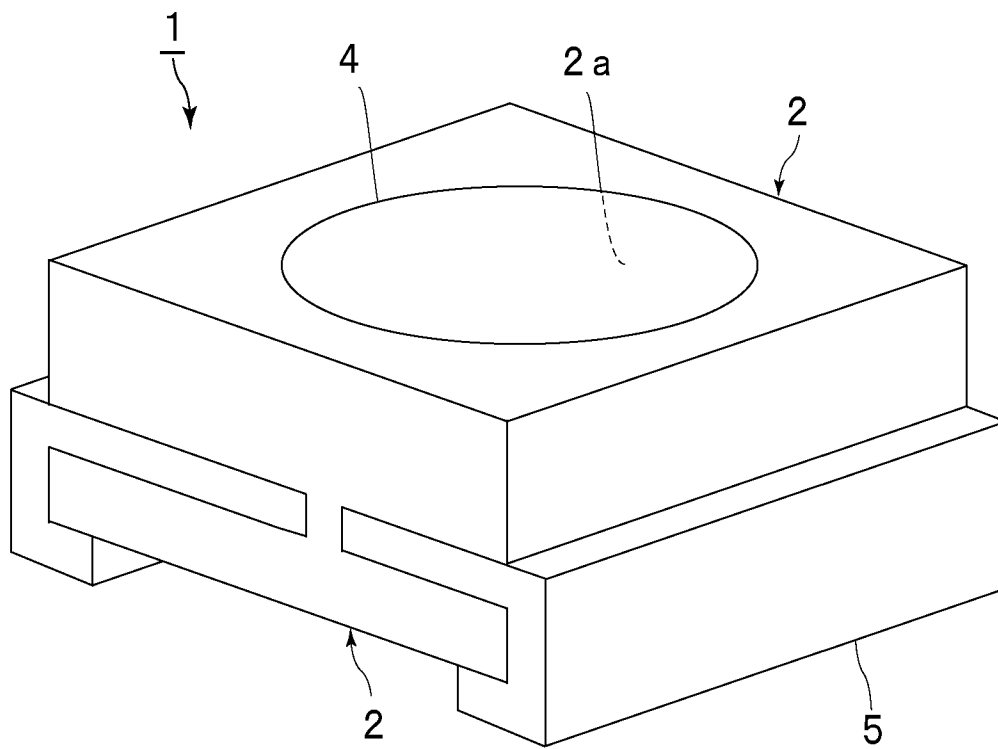
樹脂材料により形成されている前記光半導体装置構成部材の前記封止剤と接する表面がプラズマ処理されている、請求項16又は17に記載の光半導体装置。

[図1]

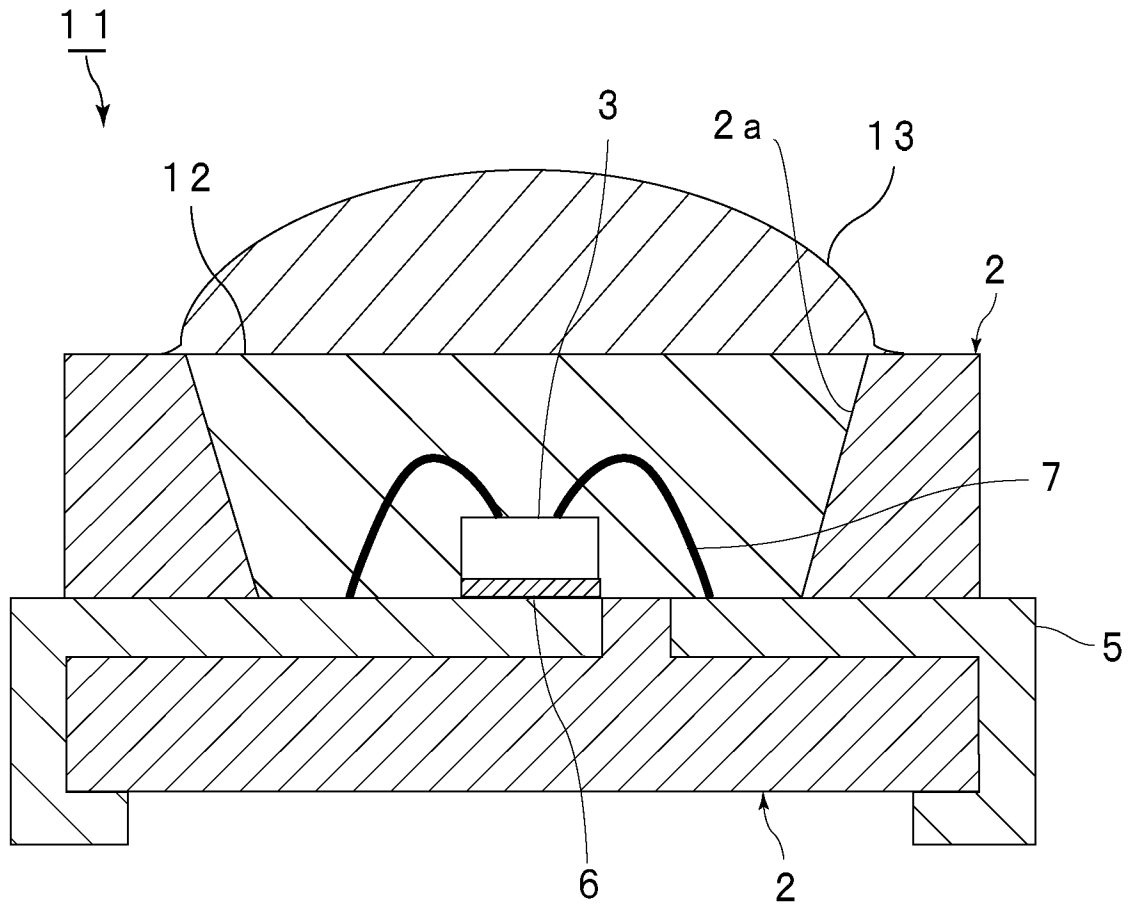
(a)



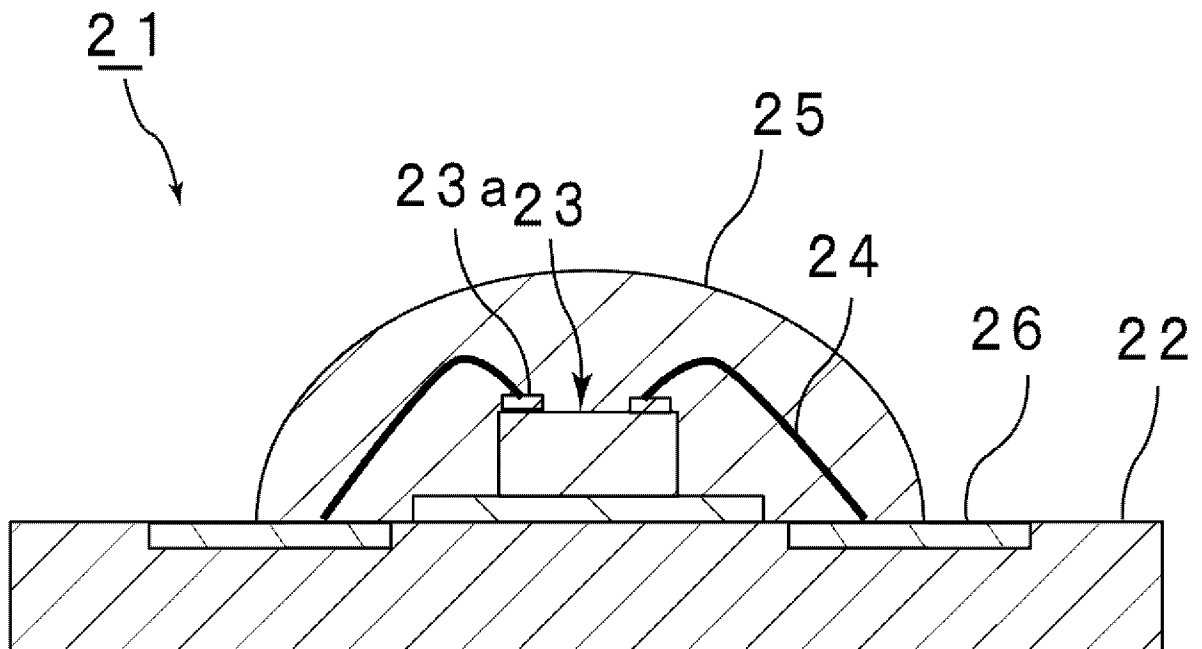
(b)



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L33/56(2010.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L33/00-33/64, C08L83/05, C08L83/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-21131 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 February 2012 (02.02.2012), paragraphs [0144], [0166]; fig. 1 (Family: none)	1, 3, 16, 18 2, 4-15, 17
Y	WO 2010/150880 A1 (Asahi Rubber Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraph [0061] & JP 2011-221518 A & US 2012/0138997 A1 & US 2013/0011617 A1 & EP 2448026 A1 & WO 2011/118108 A1 & WO 2011/118109 A1 & CN 102473824 A & KR 10-2012-0123242 A & TW 201120142 A & CN 102893417 A	2, 17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May, 2013 (17.05.13)Date of mailing of the international search report
28 May, 2013 (28.05.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/125463 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0001], [0078] to [0081], [0167] to [0170], [0248], [0286] & JP 5060654 B2 & US 2012/0126282 A1 & EP 2554601 A1 & CN 102639643 A & KR 10-2012-0024828 A & TW 201139562 A	4-7, 10-15
Y	JP 2012-31401 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), paragraphs [0082], [0083] & WO 2012/002546 A1 & KR 10-2012-0003391 A & CN 102337006 A & TW 201217424 A & TW 201213430 A	8, 9
A	JP 2006-332673 A (Samsung Electro-Mechanics Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), paragraphs [0005], [0014], [0017], [0027]; fig. 1 & US 2006/0270078 A1 & KR 10-2006-0122230 A	1-18
A	JP 2012-7136 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claim 3 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L33/56(2010.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01L33/00-33/64, C08L83/05, C08L83/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2012-21131 A (三菱化学株式会社) 2012. 02. 02, 【0144】、【0166】、【図1】 (ファミリーなし)	1, 3, 16, 18 2, 4-15, 17
Y	WO 2010/150880 A1 (株式会社朝日ラバー) 2010. 12. 29, [0061] & JP 2011-221518 A & US 2012/0138997 A1 & US 2013/0011617 A1 & EP 2448026 A1 & WO 2011/118108 A1 & WO 2011/118109 A1 & CN 102473824 A & KR 10-2012-0123242 A & TW 201120142 A & CN 102893417 A	2, 17

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 17. 05. 2013	国際調査報告の発送日 28. 05. 2013
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 下村 一石 電話番号 03-3581-1101 内線 3255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/125463 A1 (積水化学工業株式会社) 2011. 10. 13, [0001]、[0078] - [0081]、[0167] - [0170]、[0248]、[0286] & JP 5060654 B2 & US 2012/0126282 A1 & EP 2554601 A1 & CN 102639643 A & KR 10-2012-0024828 A & TW 201139562 A	4-7, 10-15
Y	JP 2012-31401 A (日立化成工業株式会社) 2012. 02. 16, 【0082】、【0083】 & WO 2012/002546 A1 & KR 10-2012-0003391 A & CN 102337006 A & TW 201217424 A & TW 201213430 A	8, 9
A	JP 2006-332673 A (三星電機株式会社) 2006. 12. 07, 【0005】、【0014】、【0017】、【0027】、【図1】 & US 2006/0270078 A1 & KR 10-2006-0122230 A	1-18
A	JP 2012-7136 A (積水化学工業株式会社) 2012. 01. 12, 【請求項3】 (ファミリーなし)	1-18