

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-188627

(P2012-188627A)

(43) 公開日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	4J002
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	5F041
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
GO2B 1/04 (2006.01)	GO2B 1/04	
HO1L 33/52 (2010.01)	HO1L 33/00 420	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-55568 (P2011-55568)
 (22) 出願日 平成23年3月14日 (2011.3.14)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110001232
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
 (72) 発明者 谷川 満
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 渡邊 貴志
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 山▲崎▼ 亮介
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

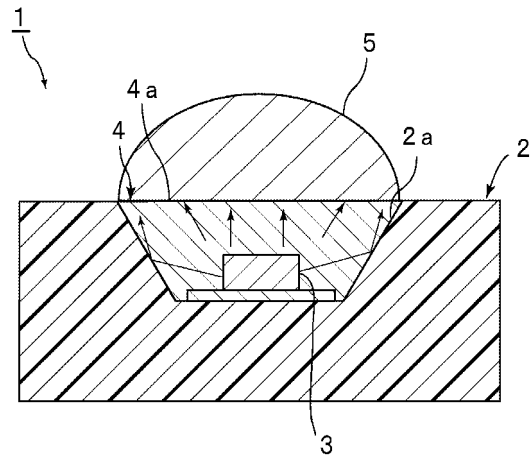
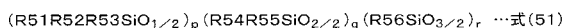
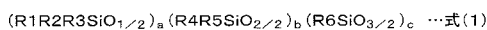
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体装置用レンズ材料、光半導体装置及び光半導体装置の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 良好なレンズ形状のレンズを形成でき、更にレンズの透明性を高め、レンズを有する光半導体装置から取り出される光を明るくすることができる光半導体装置用レンズ材料を提供する。

【解決手段】 下記式(1)で表され、かつ珪素原子に結合したアルケニル基及び珪素原子に結合したアリール基を有する第1のオルガノポリシロキサン(但し、珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンを除く)と、下記式(51)で表され、かつ珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したアリール基を有する第2のオルガノポリシロキサンと、ヒドロシリル化反応触媒と、酸化珪素粒子とを含む。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アリール基の含有比率はそれぞれ3モル%以上、40モル%以下である。



【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光半導体装置においてレンズを形成するために用いられる液状のレンズ材料であって、下記式(1)で表され、かつ珪素原子に結合したアルケニル基及び珪素原子に結合したアリール基を有する第1のオルガノポリシロキサン(但し、珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンを除く)と、

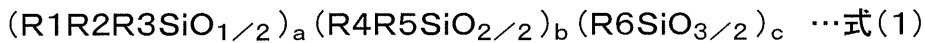
下記式(51)で表され、かつ珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したアリール基を有する第2のオルガノポリシロキサンと、

ヒドロシリル化反応用触媒と、

酸化珪素粒子とを含み、

前記第1のオルガノポリシロキサン及び前記第2のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X)より求められる珪素原子に結合したアリール基の含有比率がそれぞれ、3モル%以上、40モル%以下である、光半導体装置用レンズ材料。

【化1】



前記式(1)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個がアルケニル基を表し、少なくとも1個がアリール基を表し、アルケニル基及びアリール基以外のR1~R6は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

【化2】



前記式(51)中、p、q及びrは、 $p / (p + q + r) = 0 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0.40 \sim 1.0$ 及び $r / (p + q + r) = 0 \sim 0.50$ を満たし、R51~R56は、少なくとも1個が珪素原子を表し、少なくとも1個がアリール基を表し、珪素原子及びアリール基以外のR51~R56は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

珪素原子に結合したアリール基の含有比率(モル%) = (前記第1のオルガノポリシロキサン又は前記第2のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれる珪素原子に結合したアリール基の平均個数 × アリール基の分子量 / 前記第1のオルガノポリシロキサン又は前記第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式(X)

【請求項 2】

E型粘度計を用いて測定された25における10rpmでの粘度が1000mPa・s以上、10000mPa・s以下であり、かつ、

E型粘度計を用いて測定された25における1rpmでの粘度のE型粘度計を用いて測定された25における10rpmでの粘度に対する比が1.5以上、5.0以下である、請求項1に記載の光半導体装置用レンズ材料。

【請求項 3】

前記酸化珪素粒子が、有機珪素化合物により表面処理されている、請求項1又は2に記載の光半導体装置用レンズ材料。

【請求項 4】

前記有機珪素化合物が、ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物、トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物及びポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物からなる群から選択された少なくとも1種である、請求項3に記載の光半導体装置用レンズ材料。

【請求項 5】

前記第2のオルガノポリシロキサンが、下記式(51-a)で表される構造単位を有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の光半導体装置用レンズ材料。

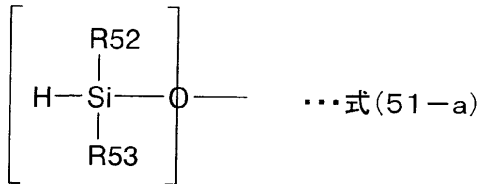
10

20

30

40

【化 3】



前記式(51-a)中、R52及びR53はそれぞれ、水素原子、アリアル基又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。

【請求項6】

前記第2のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合したビニル基を有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の光半導体装置用レンズ材料。

【請求項7】

光半導体素子を封止している光半導体装置用封止剤の表面上に、ディスペンサーを用いて直接吐出される光半導体装置用レンズ材料である、請求項1～6のいずれか1項に記載の光半導体装置用レンズ材料。

【請求項8】

光半導体素子と、
請求項1～7のいずれか1項に記載の光半導体装置用レンズ材料により形成されているレンズとを備える、光半導体装置。

【請求項9】

前記光半導体素子を封止している封止剤をさらに備え、
前記レンズが、前記封止剤の表面上に配置されている、請求項8に記載の光半導体装置。

【請求項10】

ディスペンサーを用いて、光半導体素子を封止するように設けられた封止剤の表面上に、請求項7に記載の光半導体装置用レンズ材料を直接吐出して、前記封止剤の表面上にレンズを形成する、光半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光半導体装置においてレンズを形成するために用いられる液状の光半導体装置用レンズ材料、並びに該光半導体装置用レンズ材料を用いた光半導体装置及び光半導体装置の製造方法に関する。

【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一般的に、封止剤により封止されている。

【0004】

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、光半導体装置用レンズ材料を用いてレンズが形成されることがある。上記レンズは、例えば、上記封止剤の表面上に配置されている。

【0005】

下記の特許文献1には、上記光半導体装置用レンズ材料として、(A)脂肪族不飽和結

10

20

30

40

50

合を2個以上有するオルガノポリシロキサンと、(B)珪素原子に結合した水素原子を2個以上有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンと、(C)白金族金属系触媒と、(D)離型剤とを含むレンズ材料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2006-328103号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に記載のような従来の光半導体装置用レンズ材料では、レンズ形状が良好なレンズを形成できないことがある。例えば、従来のレンズ材料を用いてレンズを有する複数の光半導体装置を作製したときに、レンズ形状にばらつきが生じることがある。このため、得られた複数の光半導体装置から発せられる光の明るさにばらつきが生じることがある。

【0008】

さらに、従来のレンズ材料では、該レンズ材料を用いたレンズの透明性が低くなり、該レンズを有する光半導体装置から取り出される光の明るさが低くなることがある。

【0009】

本発明の目的は、良好なレンズ形状のレンズを形成でき、更にレンズの透明性を高め、レンズを有する光半導体装置から取り出される光を明るくすることができる光半導体装置用レンズ材料、並びに該光半導体装置用レンズ材料を用いた光半導体装置及び光半導体装置の製造方法を提供することである。

【0010】

本発明の限定的な目的は、ディスペンサーを用いて吐出することができ、ディスペンサーにより吐出しても良好なレンズ形状のレンズを形成できる光半導体装置用レンズ材料、並びに該光半導体装置用レンズ材料を用いた光半導体装置及び光半導体装置の製造方法を提供することである。

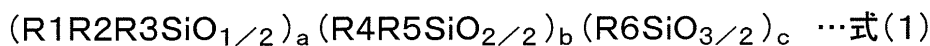
【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の広い局面によれば、光半導体装置においてレンズを形成するために用いられる液状のレンズ材料であって、下記式(1)で表され、かつ珪素原子に結合したアルケニル基及び珪素原子に結合したアリール基を有する第1のオルガノポリシロキサン(但し、珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンを除く)と、下記式(51)で表され、かつ珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したアリール基を有する第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、酸化珪素粒子とを含み、上記第1のオルガノポリシロキサン及び上記第2のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X)より求められる珪素原子に結合したアリール基の含有比率がそれぞれ、3モル%以上、40モル%以下である、光半導体装置用レンズ材料が提供される。

【0012】

【化1】



【0013】

上記式(1)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個がアルケニル基を表し、少なくとも1個がアリール基を表し、アルケニル基及びアリール基以外のR1~R6は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

【0014】

10

20

30

40

【化2】



【0015】

上記式(51)中、p、q及びrは、 $p / (p + q + r) = 0 \sim 0.50$ 、 $q / (p + q + r) = 0.40 \sim 1.0$ 及び $r / (p + q + r) = 0 \sim 0.50$ を満たし、R51～R56は、少なくとも1個が珪素原子を表し、少なくとも1個がアリール基を表し、珪素原子及びアリール基以外のR51～R56は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。

【0016】

珪素原子に結合したアリール基の含有比率(モル%) = (上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれる珪素原子に結合したアリール基の平均個数 × アリール基の分子量 / 上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式(X)

【0017】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料では、E型粘度計を用いて測定された25℃における10rpmでの粘度が1000mPa・s以上、100000mPa・s以下であり、かつ、E型粘度計を用いて測定された25℃における1rpmでの粘度のE型粘度計を用いて測定された25℃における10rpmでの粘度に対する比(1rpmでの粘度 / 10rpmでの粘度)が1.5以上、5.0以下であることが好ましい。

【0018】

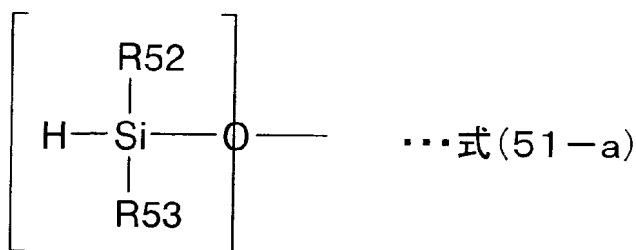
上記酸化珪素粒子は、有機珪素化合物により表面処理されていることが好ましい。上記有機珪素化合物は、ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物、トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物及びポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

【0019】

上記第2のオルガノポリシロキサンは、下記式(51-a)で表される構造単位を有することが好ましい。

【0020】

【化3】



【0021】

上記式(51-a)中、R52及びR53はそれぞれ、水素原子、アリール基又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。

【0022】

上記第2のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合したビニル基を有することが好ましい。

【0023】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、又は光半導体素子を封止している封止剤の表面上に、ディスペンサーを用いて直接吐出される光半導体装置用レンズ材料であることが好ましい。

【0024】

本発明に係る光半導体装置は、光半導体素子と、本発明に従って構成された光半導体装置用レンズ材料により形成されているレンズとを備える。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

本発明に係る光半導体装置のある特定の局面では、上記光半導体素子を封止している封止剤がさらに備えられており、上記レンズが、上記封止剤の表面上に配置されている。

【 0 0 2 6 】

本発明に係る光半導体装置の製造方法では、ディスペンサーを用いて、光半導体素子を封止するように設けられた封止剤の表面上に、本発明に従って構成された光半導体装置用レンズ材料を直接吐出して、上記封止剤の表面上にレンズを形成する。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 7 】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、式(1)で表され、かつ珪素原子に結合したアルケニル基及び珪素原子に結合したアリール基を有する第1のオルガノポリシロキサン(但し、珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンを除く)と、式(51)で表され、かつ珪素原子に結合した水素原子及び珪素原子に結合したアリール基を有する第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、酸化珪素粒子とを含み、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アリール基の含有比率がそれぞれ3モル%以上、40モル%以下であるので、良好なレンズ形状のレンズを形成できる。さらに、本発明に係る光半導体装置用レンズ材料を用いたレンズの透明性を高くし、該レンズを有する光半導体装置から取り出される光を明るくすることができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

20

【 0 0 2 8 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の一実施形態に係る光半導体装置を示す正面断面図である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の他の実施形態に係る光半導体装置を示す正面断面図である。

【 図 3 】 図 3 は、従来の光半導体装置用レンズ材料を用いたレンズを説明するための正面断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 9 】

以下、本発明の詳細を説明する。

【 0 0 3 0 】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、光半導体装置においてレンズを形成するために用いられる液状のレンズ材料である。本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、第1のオルガノポリシロキサンと、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、酸化珪素粒子とを含む。

30

【 0 0 3 1 】

上記第1のオルガノポリシロキサン(但し、珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンを除く)は、珪素原子に結合したアルケニル基と、珪素原子に結合したアリール基とを有する。上記第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と、珪素原子に結合したアリール基とを有する。

【 0 0 3 2 】

本発明では、上記第1のオルガノポリシロキサン及び上記第2のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X)より求められる珪素原子に結合したアリール基の含有比率はそれぞれ、3モル%以上、40モル%以下である。

40

【 0 0 3 3 】

珪素原子に結合したアリール基の含有比率(モル%) = (上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれる珪素原子に結合したアリール基の平均個数 × アリール基の分子量 / 上記第1のオルガノポリシロキサン又は上記第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量) × 100 ……式(X)

【 0 0 3 4 】

特定の第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酸化珪素粒子とを含み、かつ第1,第2のオルガノポリシロキサンにおける上記アリール基の含有比

50

率が3モル%以上、40モル%以下である組成の採用により、光半導体装置において本発明に係る光半導体装置用レンズ材料を用いてレンズを形成したときに、レンズ形状を良好にすることができる。また、複数の光半導体装置を作製したときに、得られた複数の光半導体装置から発せられる光の明るさのばらつきを少なくすることができる。特に、酸化珪素粒子の使用は、レンズ材料のディスペンサ性を良好にし、レンズ形状を良好にするために大きく寄与する。しかも、上記組成の採用により、レンズの透明性を高くし、レンズを有する光半導体装置から取り出される光の明るさを高くすることができる。

【0035】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、ディスペンサーを用いて吐出される光半導体装置用レンズ材料であることが好ましい。本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、
10
ディスペンサーを用いて吐出可能である。本発明に係る光半導体装置用レンズ材料をディスペンサーにより吐出すると、良好なレンズ形状のレンズを容易に形成できる。このため、光半導体装置の製造効率が高くなる。

【0036】

さらに、本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、光半導体素子の表面上に、ディスペンサーを用いて直接吐出されるか、又は光半導体素子を封止している封止剤の表面上に、
20
ディスペンサーを用いて直接吐出される光半導体装置用レンズ材料であることが好ましい。本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、光半導体素子を封止している封止剤の表面上に、ディスペンサーを用いて直接吐出される光半導体装置用レンズ材料であることがより好ましい。この場合には、封止剤及びレンズにより光半導体素子と大気中の腐食性ガスとの接触を効果的に抑制でき、かつ良好なレンズ形状のレンズを有する光半導体装置をより一層効率的に製造できる。

【0037】

(第1のオルガノポリシロキサン)

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料に含まれている第1のオルガノポリシロキサン(但し、珪素原子に結合した水素原子を有するオルガノポリシロキサンを除く)は、下記式(1)で表され、珪素原子に結合したアルケニル基と、珪素原子に結合したアリアル基とを有する。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ず、かつ珪素原子に結合したアルケニル基及び珪素原子に結合したアリアル基を有する第1のオルガノポリシロキサンである。第1のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合
30
した水素原子を有さないので、第2のオルガノポリシロキサンとは異なる。上記アルケニル基とアリアル基とはそれぞれ、珪素原子に直接結合している。上記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。この特定の第1のオルガノポリシロキサンの使用により、ガスバリア性に優れたレンズが得られる。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。

【0038】

【化4】



【0039】

上記式(1)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個がアルケニル基を表し、少なくとも1個がアリアル基を表し、アルケニル基及びアリアル基以外のR1~R6は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。なお、上記式(1)中、 $(R4R5SiO_{2/2})$ で表される構造単位及び $(R6SiO_{3/2})$ 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。

【0040】

上記式(1)は平均組成式を示す。上記式(1)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)中のR1~R6は同一であってもよく、
40
50

異なってもよい。

【0041】

上記式(1)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。

【0042】

なお、一般に、上記式(1)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)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(51)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。

【0043】

上記式(1)中、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。レンズのガスバリア性をより一層高める観点からは、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)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。

【0044】

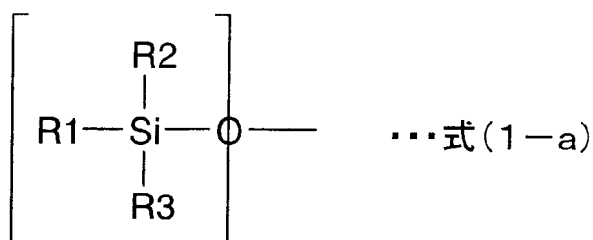
上記式(1)における炭素数1~8の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*-ペンチル基、イソヘキシル基及びシクロヘキシル基が挙げられる。

【0045】

上記式(1)中、 $(R_1R_2R_3SiO_{1/2})$ で表される構造単位は、 R_1 がアルケニル基を表し、 R_2 及び R_3 がアルケニル基、アリール基又は炭素数1~8の炭化水素基を表す構造単位を含むことが好ましい。すなわち、上記式(1)中、 $(R_1R_2R_3SiO_{1/2})$ で表される構造単位は、下記式(1-a)で表される構造単位を含むことが好ましい。 $(R_1R_2R_3SiO_{1/2})$ で表される構造単位は、下記式(1-a)で表される構造単位のみを含んでいてもよく、下記式(1-a)で表される構造単位と下記式(1-a)で表される構造単位以外の構造単位とを含んでいてもよい。なお、下記式(1-a)で表される構造単位において、末端の酸素原子は、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、末端の1つの酸素原子を「 $O_{1/2}$ 」とする。

【0046】

【化5】



【0047】

10

20

30

40

50

上記式(1-a)中、R1はアルケニル基を表し、R2及びR3はそれぞれアルケニル基、アリール基又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。R2及びR3はそれぞれアリール基又は炭素数1～8の炭化水素基を表すことが好ましい。

【0048】

レンズの表面のべたつきをより一層抑制する観点からは、上記式(1)中の全構造単位100モル%中、(R1R2R3SiO_{1/2})で表される構造単位であって、R1がアルケニル基を表し、R2及びR3がアルケニル基又は炭素数1～8の炭化水素基を表す構造単位(上記式(1-a)で表される構造単位)の割合は、好ましくは5モル%以上、好ましくは50モル%以下、より好ましくは45モル%以下、更に好ましくは40モル%以下である。

10

【0049】

上記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X1)より求められる珪素原子に結合したアリール基の含有比率は3モル%以上、40モル%以下である。このアリール基の含有比率が3モル%以上、40モル%以下であると、透明性が高くなる。透明性を更に一層高め、かつレンズのガスバリア性を高める観点からは、珪素原子に結合したアリール基の含有比率は5モル%以上であることが好ましい。透明性をより一層良好にする観点からは、珪素原子に結合したアリール基の含有比率は、35モル%以下であることが好ましい。

【0050】

珪素原子に結合したアリール基の含有比率(モル%)=(平均組成式が上記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれる珪素原子に結合したアリール基の平均个数×アリール基の分子量/平均組成式が上記式(1)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)×100・・・式(X1)

20

【0051】

上記式(X1)におけるアリール基がフェニル基である場合には、アリール基の含有比率はフェニル基の含有比率を示す。

【0052】

上記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサンにおいて、(R4R5SiO_{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。

30

【0053】



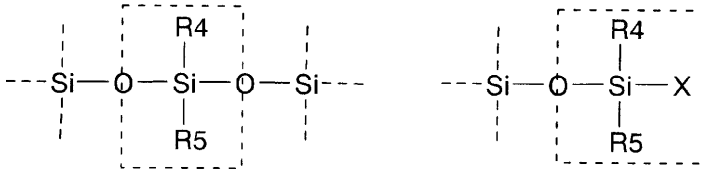
【0054】

(R4R5SiO_{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、R4及びR5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、(R4R5SiO_{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、(R4R5SiO_{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(R4R5SiO_{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。

40

【0055】

【化6】



…式(1-b)

…式(1-2-b)

【0056】

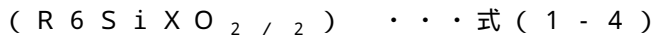
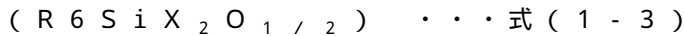
上記式(1-2)及び(1-2-b)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式(1-b)、(1-2)及び(1-2-b)中のR4及びR5は、上記式(1)中のR4及びR5と同様の基である。

10

【0057】

上記式(1)で表される第1のオルガノポリシロキサンにおいて、 $(R_6SiO_{3/2})$ 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(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。

【0058】



20

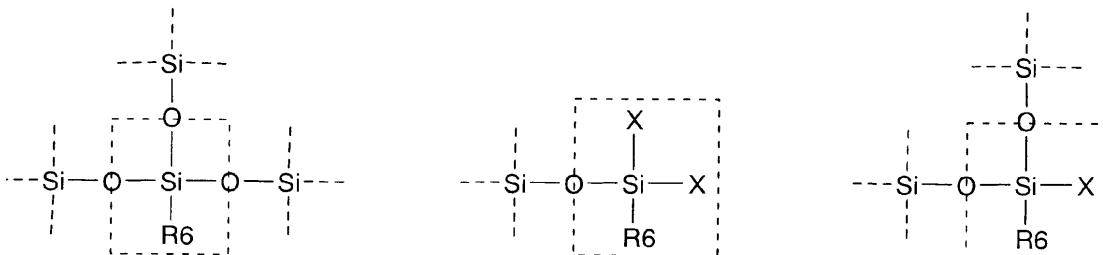
【0059】

$(R_6SiO_{3/2})$ 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(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。

【0060】

【化7】

30



…式(1-c)

…式(1-3-c)

…式(1-4-c)

【0061】

40

上記式(1-3)、(1-3-c)、(1-4)及び(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)、(1-3)、(1-3-c)、(1-4)及び(1-4-c)中のR6は、上記式(1)中のR6と同様の基である。

【0062】

上記式(1-b)及び(1-c)、式(1-2)~(1-4)、並びに式(1-2-b)、(1-3-c)及び(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。

50

【0063】

上記式(1)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、レンズの耐熱性がより一層高くなり、かつレンズの剥離をより一層抑制できる。上記式(1)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(1)中、 $(R1R2R3SiO_{1/2})$ の構造単位は存在しない。

【0064】

上記式(1)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、レンズが硬くなりすぎず、レンズにクラックが生じ難くなる。 $b / (a + b + c)$ が上記上限以下であり、 $(R4R5SiO_{2/2})$ の構造単位が存在することで、レンズのガスバリア性がより一層高くなる。上記式(1)中、 $b / (a + b + c)$ は、好ましくは0.50以上である。

10

【0065】

上記式(1)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、レンズ材料として適正な粘度を維持することが容易であり、レンズの密着性がより一層高くなる。上記式(1)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(1)中、 $(R6SiO_{3/2})$ の構造単位は存在しない。

20

【0066】

上記式(1)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(1)で表される第1のオルガノポリシロキサンは、下記式(1A)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、レンズにクラックがより一層生じ難くなり、かつレンズが封止剤等からより一層剥離し難くなる。

【0067】

【化8】



【0068】

上記式(1A)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、 $R1 \sim R5$ は、少なくとも1個がアルケニル基を表し、少なくとも1個がアリール基を表し、アルケニル基及びアリール基以外の $R1 \sim R6$ は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

30

【0069】

上記式(1A)中、 $a / (a + b)$ 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(1A)中、 $b / (a + b)$ は、好ましくは0.55以上、より好ましくは0.60以上である。

【0070】

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(1)中の $(R1R2R3SiO_{1/2})$ 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(1)中の $(R4R5SiO_{2/2})$ 及び(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(1)中の $(R6SiO_{3/2})$ 、並びに(1-3)及び(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。

40

【0071】

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(1)中の各構造単位の比率を測定できる。

【0072】

但し、上記TMSを基準にした ^{29}Si -NMRの測定で上記式(1)中の構造単位の

50

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(1)中の各構造単位の比率を見分けることができる。

【0073】

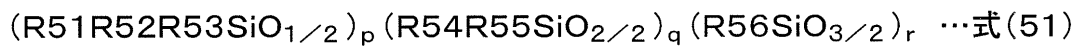
(第2のオルガノポリシロキサン)

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料に含まれている第2のオルガノポリシロキサンは、下記式(51)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アリール基とを有する。該水素原子とアリール基とはそれぞれ、珪素原子に直接結合している。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。この特定の第2のオルガノポリシロキサンの使用により、ガスバリア性に優れたレンズが得られる。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。

10

【0074】

【化9】



【0075】

上記式(51)中、 p 、 q 及び r は、 $p/(p+q+r)=0\sim 0.50$ 、 $q/(p+q+r)=0.40\sim 1.0$ 及び $r/(p+q+r)=0\sim 0.50$ を満たし、R51~R56は、少なくとも1個が珪素原子を表し、少なくとも1個がアリール基を表し、珪素原子及びアリール基以外のR51~R56は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。なお、上記式(51)中、 $(\text{R54R55SiO}_{2/2})$ で表される構造単位及び $(\text{R56SiO}_{3/2})$ 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。

20

【0076】

上記式(51)は平均組成式を示す。上記式(51)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(51)中のR51~R56は同一であってもよく、異なってもよい。

【0077】

上記式(51)中、 $(\text{R54R55SiO}_{2/2})$ で表される構造単位における酸素原子部分、 $(\text{R56SiO}_{3/2})$ 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。

30

【0078】

上記式(51)における炭素数1~8の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、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、ビニル基及びアリル基が挙げられる。

【0079】

レンズ材料の硬化性を高め、熱サイクルでのクラック及び剥離をより一層抑制する観点からは、上記式(51)中の $(\text{R51R52R53SiO}_{1/2})$ で表される構造単位は、R51が水素原子を表し、R52及びR53が水素原子、アリール基又は炭素数1~8の炭化水素基を表す構造単位を含むことが好ましい。上記式(51)中の $(\text{R51R52R53SiO}_{1/2})$ で表される構造単位は、R51が水素原子を表し、R52及びR53がアリール基又は炭素数1~8の炭化水素基を表す構造単位を含むことがより好ましい。

40

【0080】

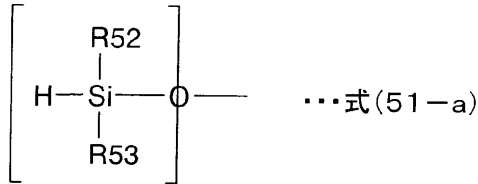
すなわち、上記式(51)中、 $(\text{R51R52R53SiO}_{1/2})$ で表される構造単位は、下記式(51-a)で表される構造単位を含むことが好ましい。 $(\text{R51R52R}$

50

53SiO_{1/2})で表される構造単位は、下記式(51-a)で表される構造単位のみを含んでいてもよく、下記式(51-a)で表される構造単位と下記式(51-a)で表される構造単位以外の構造単位とを含んでいてもよい。

【0081】

【化10】



10

【0082】

上記式(51-a)中、R52及びR53はそれぞれ、水素原子、アリアル基又は炭素数1~8の炭化水素基を表す。R52及びR53はそれぞれ、アリアル基又は炭素数1~8の炭化水素基を表すことが好ましい。

【0083】

レンズ材料の硬化性を高め、熱サイクルでのクラック及び剥離をより一層抑制する観点からは、上記式(51)中の全構造単位100モル%中、(R51R52R53SiO_{1/2})で表される構造単位であって、R51が水素原子を表し、R52及びR53が水素原子、アリアル基又は炭素数1~8の炭化水素基を表す構造単位(上記式(51-a)で表される構造単位)の割合は、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上、好ましくは50モル%以下、より好ましくは45モル%以下である。

20

【0084】

レンズの硬化性をより一層良好にする観点からは、第2のオルガノポリシロキサンは、珪素原子に結合したビニル基を有することが好ましい。この場合には、R51~R56は、少なくとも1個が珪素原子を表し、少なくとも1個がアリアル基を表し、少なくとも1個がビニル基を表し、水素原子、アリアル基及びビニル基以外のR51~R56は、炭素数1~8の炭化水素基を表す。

【0085】

上記式(51)で表される第2のオルガノポリシロキサンにおける下記式(X51)より求められる珪素原子に結合したアリアル基の含有比率は3モル%以上、40モル%以下である。このアリアル基の含有比率が3モル%以上、40モル%以下であると、透明性が高くなる。透明性を更に一層高め、かつレンズのガスバリア性を高める観点からは、珪素原子に結合したアリアル基の含有比率は5モル%以上であることが好ましい。透明性をより一層良好にする観点からは、珪素原子に結合したアリアル基の含有比率は、35モル%以下であることが好ましい。

30

【0086】

珪素原子に結合したアリアル基の含有比率(モル%)=(平均組成式が上記式(51)で表される第2のオルガノポリシロキサンの1分子あたりに含まれる珪素原子に結合したアリアル基の平均個数×アリアル基の分子量/平均組成式が上記式(51)で表される第2のオルガノポリシロキサンの数平均分子量)×100・・・式(X51)

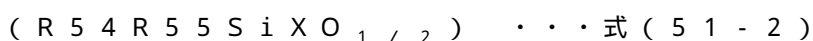
40

上記式(X51)におけるアリアル基がフェニル基である場合には、アリアル基の含有比率はフェニル基の含有比率を示す。

【0087】

上記式(51)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。

【0088】



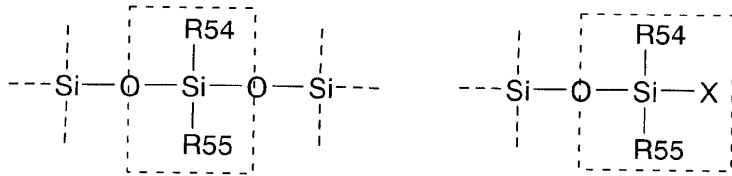
50

【0089】

(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。

【0090】

【化11】



…式(51-b)

…式(51-2-b)

10

【0091】

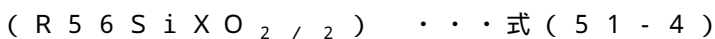
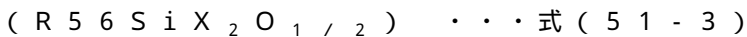
上記式(51-2)及び(51-2-b)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1~4のアルコキシ基を表す。上記式(51-b)、(51-2)及び(51-2-b)中のR54及びR55は、上記式(51)中のR54及びR55と同様の基である。

20

【0092】

上記式(51)で表される第2のオルガノポリシロキサンにおいて、(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(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。

【0093】



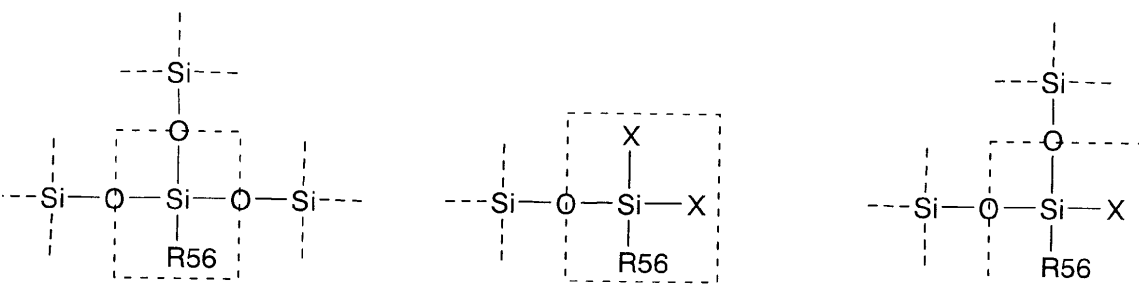
30

【0094】

(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(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。

【0095】

【化12】



…式(51-c)

…式(51-3-c)

…式(51-4-c)

40

【0096】

上記式(51-3)、(51-3-c)、(51-4)及び(51-4-c)中、Xは

50

、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)、(51-3)、(51-3-c)、(51-4)及び(51-4-c)中のR56は、上記式(51)中のR56と同様の基である。

【0097】

上記式(51-b)及び(51-c)、式(51-2)～(51-4)、並びに式(51-2-b)、(51-3-c)及び(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。

【0098】

上記式(51)中、 $p/(p+q+r)$ は0以上、0.50以下である。 $p/(p+q+r)$ が上記上限以下であると、レンズの耐熱性がより一層高くなり、かつレンズの剥離をより一層抑制できる。上記式(51)中、 $p/(p+q+r)$ は、好ましくは0.10以上、より好ましくは0.45以下である。なお、pが0であり、 $p/(p+q+r)$ が0である場合、上記式(51)中、 $(R51R52R53SiO_{1/2})$ の構造単位は存在しない。

10

【0099】

上記式(51)中、 $q/(p+q+r)$ は0.40以上、1.0以下である。 $q/(p+q+r)$ が上記下限以上であると、レンズが硬くなりすぎず、レンズ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り、 $(R54R55SiO_{2/2})$ の構造単位が存在することで、レンズのガスバリア性がより一層高くなる。上記式(51)中、 $q/(p+q+r)$ は、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.95以下である。

20

【0100】

上記式(51)中、 $r/(p+q+r)$ は0以上、0.50以下である。 $r/(p+q+r)$ が大きいほど、レンズの硬度が上がり、傷及びゴミの付着を防止でき、レンズの耐熱性が高くなり、高温環境下でレンズの厚みが減少し難くなる傾向がある。 $r/(p+q+r)$ が上記上限以下であると、レンズ材料として適正な粘度を維持することが容易であり、レンズの密着性をより一層高めることができる。なお、rが0であり、 $r/(p+q+r)$ が0である場合、上記式(51)中、 $(R56SiO_{3/2})$ の構造単位は存在しない。

30

【0101】

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 ^{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(51)中の $(R51R52R53SiO_{1/2})$ 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(51)中の $(R54R55SiO_{2/2})$ 及び(51-2)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(51)中の $(R56SiO_{3/2})$ 、並びに(51-3)及び(51-4)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。

40

【0102】

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(51)中の各構造単位の比率を測定できる。

【0103】

但し、上記TMSを基準にした ^{29}Si -NMRの測定で上記式(51)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(51)中の各構造単位の比率を見分けることができる。

【0104】

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

50

ロキサンの含有量は10重量部以上、400重量部以下であることが好ましい。第1, 第2のオルガノポリシロキサンの含有量がこの範囲内であると、ガスバリア性により一層優れたレンズが得られる。ガスバリア性に更に一層優れたレンズを得る観点からは、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、より好ましくは30重量部以上、更に好ましくは50重量部以上、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。

【0105】

(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, 第2のオルガノポリシロキサンのアルコキシ基の含有量は、好ましくは0.5モル%以上、より好ましくは1モル%以上、好ましくは10モル%以下、より好ましくは5モル%以下である。アルコキシ基の含有量が上記下限以上であると、レンズの密着性が高くなる。アルコキシ基の含有量が上記上限以下であると、第1, 第2のオルガノポリシロキサン及びレンズ材料の貯蔵安定性が高くなり、レンズの耐熱性がより一層高くなる。

10

【0106】

上記アルコキシ基の含有量は、第1, 第2のオルガノポリシロキサンの平均組成式中に含まれる上記アルコキシ基の量を意味する。

【0107】

上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンはシラノール基を含有しないほうが好ましい。第1, 第2のオルガノポリシロキサンがシラノール基を含有しないと、第1, 第2のオルガノポリシロキサン及びレンズ材料の貯蔵安定性が高くなる。上記シラノール基の量は、真空下での加熱により減少させることが可能である。シラノール基の含有量は、赤外分光法を用いて測定できる。

20

【0108】

上記第1, 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800以上、更に好ましくは1000以上、好ましくは5000以下、より好ましくは15000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、高温環境下でレンズ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、レンズ材料の粘度調節が容易である。

【0109】

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:1mL/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。

30

【0110】

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、並びに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は、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が好ましい。

40

【0111】

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。

【0112】

上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンに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。

【0113】

50

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。

【0114】

上記第2のオルガノポリシロキサンに珪素原子に直接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。

【0115】

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。

【0116】

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。

【0117】

上記無機酸としては、例えば、塩酸、リン酸、ホウ酸及び炭酸が挙げられる。上記有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸及びオレイン酸が挙げられる。

【0118】

上記塩基性触媒としては、例えば、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属のアルコキシド及びアルカリ金属のシラノール化合物が挙げられる。

【0119】

上記アルカリ金属の水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム及び水酸化セシウムが挙げられる。上記アルカリ金属のアルコキシドとしては、例えば、ナトリウム-t-ブトキシド、カリウム-t-ブトキシド及びセシウム-t-ブトキシドが挙げられる。

【0120】

上記アルカリ金属のシラノール化合物としては、例えば、ナトリウムシラノレート化合物、カリウムシラノレート化合物及びセシウムシラノレート化合物が挙げられる。なかでも、カリウム系触媒又はセシウム系触媒が好適である。

【0121】

(ヒドロシリル化反応用触媒)

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料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珪素原子に結合したアルケニル基と、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。

【0122】

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。

【0123】

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。レンズの透明性が高くなるため、白金系触媒が好ましい。

10

20

30

40

50

【0124】

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。

【0125】

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。

10

【0126】

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。

【0127】

上記ヒドロシリル化反応用触媒は、白金アルケニル錯体を含有することが好ましい。上記白金系触媒は、白金アルケニル錯体とリン化合物との混合物であることが好ましい。すなわち、上記白金系触媒は、白金アルケニル錯体とリン化合物とを含有することが好ましい。上記白金アルケニル錯体は、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。

20

【0128】

特定の上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンと、白金アルケニル錯体及びリン化合物の混合物である白金系触媒との併用により、レンズのガスバリア性がより一層高くなる。さらに、硬化したレンズにクラックが生じ難くなり、かつレンズは封止剤等から剥離し難くなる。

【0129】

また、従来の光半導体装置用レンズ材料では、プリント基板等を実装する際のリフロー工程でレンズが変色し、光度が低下するという問題がある。これに対して、特定の上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンと、白金アルケニル錯体及びリン化合物の混合物である白金系触媒との併用により、リフロー工程などの過酷な条件に晒されても、レンズが変色し難くなる。また、白金アルケニル錯体とリン化合物との混合物である白金系触媒の使用により、レンズの透明性を高くすることもできる。

30

【0130】

上記リン化合物としては、トリフェニルフォスフィン、トリシクロヘキシルフォスフィン及びトリエチルフォスフィン等が挙げられる。過酷な条件に晒されてもより一層変色し難いレンズを得る観点からは、上記リン化合物は、トリフェニルフォスフィンであることが好ましい。

40

【0131】

レンズ材料中で、上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量は、金属原子（金属原子が白金元素である場合には白金元素）の重量単位で0.01ppm以上、1000ppm以下であることが好ましい。上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量が0.01ppm以上であると、レンズ材料を十分に硬化させることが容易であり、レンズのガスバリア性をより一層高めることができる。上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量が1000ppm以下であると、レンズの着色の問題が生じ難い。レンズ材料中で上記ヒドロシリル化反応用触媒の含有量は、金属原子の重量単位で、より好ましくは1ppm以上、より好ましくは500ppm以下である。

50

【0132】

白金アルケニル錯体とリン化合物との混合物である白金系触媒を用いる場合には、該白金系触媒は、白金元素と上記リン化合物とを重量比で、0.1 : 99.9 ~ 99.9 : 0.1 で含むことが好ましく、1 : 99 ~ 20 : 80 で含むことがより好ましい。

【0133】

(酸化珪素粒子)

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、酸化珪素粒子をさらに含む。該酸化珪素粒子の使用により、硬化したレンズの耐熱性及び耐光性を損なうことなく、硬化前のレンズ材料の粘度を適当な範囲に調整できる。従って、レンズ材料の取り扱い性を高めることができる。

10

【0134】

上記酸化珪素粒子の一次粒子径は、好ましくは5nm以上、より好ましくは8nm以上、好ましくは200nm以下、より好ましくは150nm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、レンズ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を抑制できる。

【0135】

上記酸化珪素粒子の一次粒子径は、以下のようにして測定される。光半導体装置用レンズ材料の硬化物を透過型電子顕微鏡(商品名「JEM-2100」、日本電子社製)を用いて観察する。視野中の100個の酸化珪素粒子の一次粒子の大きさをそれぞれ測定し、測定値の平均値を一次粒子径とする。上記一次粒子径は、上記酸化珪素粒子が球形である場合には酸化珪素粒子の直径の平均値を意味し、非球形である場合には酸化珪素粒子の長径の平均値を意味する。

20

【0136】

上記酸化珪素粒子のBET比表面積は、好ましくは30m²/g以上、好ましくは400m²/g以下である。上記BET比表面積が上記下限以上であると、レンズ材料の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BET比表面積が上記上限以下であると、酸化珪素粒子の凝集が生じ難くなり、酸化珪素粒子の分散性がより一層高くなり、更にレンズの透明性がより一層高くなる。

30

【0137】

上記酸化珪素粒子としては特に限定されず、例えば、フュームドシリカ、熔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レンズを得る観点からは、上記酸化珪素粒子として、フュームドシリカが好適に用いられる。

【0138】

上記フュームドシリカとしては、例えば、Aerosil 50(比表面積:50m²/g)、Aerosil 90(比表面積:90m²/g)、Aerosil 130(比表面積:130m²/g)、Aerosil 200(比表面積:200m²/g)、Aerosil 300(比表面積:300m²/g)、及びAerosil 380(比表面積:380m²/g)(いずれも日本アエロジル社製)等が挙げられる。

40

【0139】

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、硬化前のレンズ材料の温度上昇による粘度の低下をより一層抑制できる。

【0140】

上記有機珪素化合物としては特に限定されず、例えば、アルキル基を有するシラン系化合物、ジメチルシロキサン等のシロキサン骨格を有する珪素系化合物、アミノ基を有する珪素系化合物、(メタ)アクリロイル基を有する珪素系化合物、及びエポキシ基を有する

50

珪素系化合物等が挙げられる。上記「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基とメタクリロイル基とを意味する。

【0141】

酸化珪素粒子の分散性をさらに一層高める観点からは、上記有機珪素化合物は、ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物、トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物及びポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。また、酸化珪素粒子の分散性をさらに一層高める観点からは、表面処理に用いられる上記有機珪素化合物は、トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物及びポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物の内の少なくとも1種であることが好ましい。

10

【0142】

アリアル基を有する第1, 第2のオルガノポリシロキサンと、蛍光体とを含むレンズ材料は、硬化前に高温に晒されるとレンズ材料の粘度が急激に低下して、蛍光体が沈降しやすい。このため、硬化の際に、レンズ材料が高温に晒されると蛍光体が偏在して、光が乱反射する。この結果、発光素子から発せられる光の一部がレンズ中で失われ、光半導体装置から取り出される光量が少なくなるという問題がある。

【0143】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料が、上記有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子を含むことにより、アリアル基を有する上記第1, 第2のオルガノポリシロキサンを含むにもかかわらず、レンズ材料の高温での粘度を十分な高さに維持できる。これにより、レンズ材料が高温に加熱された時の粘度を適切な範囲に調整でき、レンズ材料中の蛍光体の分散状態を均一に保つことができる。

20

【0144】

有機珪素化合物により表面処理する方法の一例としては、ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物又はトリメチルシリル基を有する有機珪素化合物を用いる場合には、例えば、ジクロロジメチルシラン、ジメチルジメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシリルクロライド及びトリメチルメトキシシラン等を用いて、酸化珪素粒子を表面処理する方法が挙げられる。ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物を用いる場合には、ポリジメチルシロキサン基の末端にシラノール基を有する化合物及び環状シロキサン等を用いて、酸化珪素粒子を表面処理する方法が挙げられる。

30

【0145】

上記ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子の市販品としては、R974(比表面積: $170 \text{ m}^2 / \text{g}$)、及びR964(比表面積: $250 \text{ m}^2 / \text{g}$) (いずれも日本アエロジル社製)等が挙げられる。

【0146】

上記トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子の市販品としては、RX200(比表面積: $140 \text{ m}^2 / \text{g}$)、及びR8200(比表面積: $140 \text{ m}^2 / \text{g}$) (いずれも日本アエロジル社製)等が挙げられる。

【0147】

上記ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子の市販品としては、RY200(比表面積: $120 \text{ m}^2 / \text{g}$) (日本アエロジル社製)等が挙げられる。

40

【0148】

上記有機珪素化合物により酸化珪素粒子を表面処理する方法は特に限定されない。この方法としては、例えば、ミキサー中に酸化珪素粒子を添加し、攪拌しながら有機珪素化合物を添加する乾式法、酸化珪素粒子のスラリー中に有機珪素化合物を添加するスラリー法、並びに、酸化珪素粒子の乾燥後に有機珪素化合物をスプレー付与するスプレー法などの直接処理法等が挙げられる。上記乾式法で用いられるミキサーとしては、ヘンシェルミキサー及びV型ミキサー等が挙げられる。上記乾式法では、有機珪素化合物は、直接、又は、アルコール水溶液、有機溶媒溶液若しくは水溶液として添加される。

50

【0149】

上記有機珪素化合物により表面処理されている酸化珪素粒子を得るために、光半導体装置用レンズ材料を調製する際に、酸化珪素粒子と上記第1, 第2のオルガノポリシロキサン等のマトリクス樹脂との混合時に、有機珪素化合物を直接添加するインテグレルブレンド法等を用いてもよい。

【0150】

上記第1のオルガノポリシロキサンと上記第2のオルガノポリシロキサンの合計100重量部に対して、上記酸化珪素粒子の含有量は好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは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、レンズ材料の粘度をより一層適正な範囲に制御でき、かつレンズの透明性をより一層高めることができる。

10

【0151】

(蛍光体)

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、蛍光体をさらに含んでもよい。上記蛍光体は、発光素子が発した光がレンズに至ったときに光を吸収し、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、所望の色の光を得ることができる。

【0152】

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。

20

【0153】

上記青色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_6Cl_2 : Eu$ 、 $(Ba, Sr)MgAl_{10}O_{17} : Eu$ 、 $(Sr, Ba)_3MgSi_2O_8 : Eu$ 等が挙げられる。

30

【0154】

上記赤色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $(Sr, Ca)S : Eu$ 、 $(Ca, Sr)_2Si_5N_8 : Eu$ 、 $CaSiN_2 : Eu$ 、 $CaAlSiN_3 : Eu$ 、 $Y_2O_2S : Eu$ 、 $La_2O_2S : Eu$ 、 $LiW_2O_8 : (Eu, Sm)$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_{10}(PO_4)_8Cl_2 : (Eu, Mn)$ 、 $Ba_3MgSi_2O_8 : (Eu, Mn)$ 等が挙げられる。

【0155】

上記緑色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $Y_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 、 $SrGa_2S_4 : Eu$ 、 $Ca_3Sc_2Si_3O_{12} : Ce$ 、 $SrSiON : Eu$ 、 $ZnS : (Cu, Al)$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17} : (Eu, Mn)$ 、 $SrAl_2O_4 : Eu$ 等が挙げられる。

40

【0156】

上記黄色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $(Y, Gd)_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $Tb_3Al_5O_{12} : Ce$ 、 $CaGa_2S_4 : Eu$ 、 $Sr_2SiO_4 : Eu$ 等が挙げられる。

【0157】

さらに、上記蛍光体としては、有機蛍光体であるペリレン系化合物等が挙げられる。

【0158】

上記蛍光体の体積平均粒径は好ましくは1 μ m以上、より好ましくは2 μ m以上、好ましくは30 μ m以下、より好ましくは25 μ m以下である。

50

【0159】

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。本発明に係る光半導体装置用レンズ材料100重量部に対して、上記蛍光体の含有量は0.1重量部以上、40重量部以下であることが好ましい。また、本発明に係る光半導体装置用材料が蛍光体を含む場合には、光半導体装置用レンズ材料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0.1重量部以上、40重量部以下であることが好ましい。

【0160】

(他の成分)

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、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いてもよい。

10

【0161】

なお、上記第1のオルガノポリシロキサンと、上記第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、上記酸化珪素粒子とは、これらを1種又は2種以上含む液を別々に調製しておき、使用直前に複数の液を混合して、本発明に係る光半導体装置用レンズ材料を調製してもよい。例えば、上記第1のオルガノポリシロキサン及び上記ヒドロシリル化反応用触媒を含むA液と、上記第2のオルガノポリシロキサンを含むB液とを別々に調製しておき、使用直前にA液とB液を混合して、本発明に係る光半導体装置用レンズ材料を調製してもよい。このように上記第1のオルガノポリシロキサン、上記ヒドロシリル化反応用触媒と上記第2のオルガノポリシロキサンとを別々に、第1の液と第2の液との2液にすることによって保存安定性を向上させることができる。なお、酸化珪素粒子は、A液に添加してもよく、B液に添加してもよく、A液とB液とに添加してもよい。

20

【0162】

(光半導体装置用レンズ材料の詳細及び用途)

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、液状である。液状にはペースト状も含まれる。

【0163】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料のE型粘度計を用いて測定された25における10rpmでの粘度10は、1000mPa・s以上、100000mPa・s以下であることが好ましい。この場合には、光半導体装置用レンズ材料により形成されたレンズ形状をより一層良好にすることができ、更にディスペンサーによりレンズ材料を精度よく吐出することが可能になる。レンズ形状を更に一層良好にし、かつディスペンサーによるレンズ材料の吐出精度をより一層高める観点からは、上記粘度10はより好ましくは5000mPa・s以上、より好ましくは50000mPa・s以下である。

30

【0164】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料の型粘度計を用いて測定された25における1rpmでの粘度1の、本発明に係る光半導体装置用レンズ材料の型粘度計を用いて測定された25における10rpmでの粘度10に対する比(1/10)は1.5以上、5.0以下であることが好ましいこの場合には、光半導体装置用レンズ材料により形成されたレンズ形状をより一層良好にすることができ、更にディスペンサーによりレンズ材料を精度よく吐出することが可能になる。レンズ形状を更に一層良好にし、かつディスペンサーによるレンズ材料の吐出精度をより一層高める観点からは、上記比(1/10)は、より好ましくは1.8以上、より好ましくは4.0以下である。

40

【0165】

レンズのレンズ形状を更に一層良好にし、かつディスペンサーによるレンズ材料の吐出精度をより一層高める観点からは、上記粘度10が上記下限以上及び上記上限以下であり、かつ上記比(1/10)が上記下限以上及び上記上限以下であることが好ましい。

50

【0166】

なお、光半導体装置用レンズ材料における上記「粘度」は、E型粘度計(TV-22型、東機産業社製)を用いて測定された値である。

【0167】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料の硬化温度は特に限定されない。光半導体装置用レンズ材料の硬化温度は、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150以下である。硬化温度が上記下限以上であると、レンズ材料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、レンズの熱劣化が起こり難い。

【0168】

硬化方式として、特に限定されないが、ステップキュア方式を用いることが好ましい。ステップキュア方式は、一旦低温で仮硬化させておき、その後高温で硬化させる方法である。ステップキュア方式の使用により、レンズの硬化収縮を抑えることができる。

【0169】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料の製造方法としては特に限定されず、例えば、ホモディスパー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー、ニーダー、三本ロール又はビーズミル等の混合機を用いて、常温又は加温下で、上記第1のオルガノポリシロキサン、上記第2のオルガノポリシロキサン、上記ヒドロシリル化反応用触媒、酸化珪素粒子及び必要に応じて配合される他の成分を混合する方法等が挙げられる。

【0170】

上記発光素子としては、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、上記発光素子が発光ダイオードである場合、例えば、基板上にLED形式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。

【0171】

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、必要に応じて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。

【0172】

本発明に係る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ることができる。

【0173】

本発明に係る光半導体装置は、光半導体素子と、本発明に係る光半導体装置用レンズ材料により形成されたレンズとを備える。該レンズは、本発明に係るレンズ材料を硬化させることにより得られ、レンズ材料の硬化物である。本発明に係る光半導体装置は、光半導体素子を封止している封止剤をさらに備えることが好ましい。封止剤の表面(上面)は、平坦であることが好ましい。本発明に係る光半導体装置において、レンズは封止剤の表面上に配置されていることが好ましい。但し、レンズは、光半導体素子の表面上に配置されていてもよい。

【0174】

レンズ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、レンズ形状は、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。

【0175】

上記光半導体装置を得る際には、ディスペンサーを用いて、光半導体素子の表面上に又

10

20

30

40

50

は光半導体素子を封止するように設けられた封止剤の表面上に、上記光半導体装置用レンズ材料を直接吐出して、上記封止剤の表面上にレンズを形成することが好ましい。

【0176】

(光半導体装置の実施形態)

図1は、本発明の一実施形態に係る光半導体装置を示す正面断面図である。

【0177】

図1に示す光半導体装置1は、ハウジング2を有する。ハウジング2内に光半導体素子3が配置され、実装されている。この光半導体素子3の周囲を、ハウジング2の光反射性を有する内面2aが取り囲んでいる。光半導体素子3は、LEDなどの発光素子である。

【0178】

内面2aは、内面2aの径が開口端に向かうにつれ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、内面2aに到達した光が内面2aにより反射され、光半導体素子3の前方側に進行する。光半導体素子3を封止するように、内面2aで囲まれた領域内には、封止剤4が充填されている。すなわち、ハウジング2内で光半導体素子3が封止剤4により封止されている。光半導体装置1では、光半導体素子3を封止するように、封止剤4の硬化物が配置されている。

【0179】

さらに、光半導体装置1では、封止剤4の表面4a上に、レンズ5が配置されている。

【0180】

図2に、本発明の他の実施形態に係る光半導体装置を示す正面断面図である。

【0181】

図2に示す光半導体装置11は、端子12aが上面に設けられた基板12上に、光半導体素子13が配置され、実装されている。光半導体素子13の上面に設けられた電極13aと、基板12の上面に設けられた端子12aとが、ボンディングワイヤー14により電気的に接続されている。さらに、光半導体装置11では、光半導体素子13上に、レンズ15が配置されている。レンズ15は、光半導体素子13の表面とボンディングワイヤー14とを覆っている。

【0182】

レンズ5, 15は、本発明に係る光半導体装置用レンズ材料を硬化させることにより形成されており、該レンズ材料の硬化物である。従って、レンズ5, 15のレンズ形状は良好である。また、レンズ5, 15の透明性は高いので、光半導体装置1, 11において取り出される光の明るさを明るくすることができる。

【0183】

一方で、従来の光半導体装置用レンズ材料をディスペンサーにより吐出し、レンズを形成した場合には、図3(a)に示すように、レンズ101の上端に、ディスペンサーからの吐出跡101aが残ったり、図3(b)に示すように、レンズ材料が側方に濡れ広がって、レンズ102に濡れ広がった跡102aが残ったりすることがある。本発明に係る光半導体装置用レンズ材料の使用により、このような吐出跡101a及び濡れ広がった跡102aが形成されるのを効果的に抑制できる。

【0184】

なお、図1, 2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。

【0185】

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。

【0186】

(合成例1)第1のシリコン樹脂の合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた1000mLのセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン94g、ジメチルジメトキシシラン99g、ジフェニルジメトキシシラン92g、及びビニルトリメトキシシラン133gを入れ、50で攪拌した。その中に

10

20

30

40

50

、水酸化カリウム 0.8 g を水 108 g 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 0.9 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 (A) を得た。

【0187】

^{29}Si -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。

【0188】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.29}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.27}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.13}(\text{ViSiO}_{3/2})_{0.31}$... 式 (A1)

10

【0189】

上記式 (A1) 中、Me はメチル基、Ph はフェニル基、Vi はビニル基を示す。

【0190】

得られたポリマー (A) のフェニル基の含有比率は 21 モル% であった。

【0191】

(合成例 2) 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 1000 mL のセパラブルフラスコに、ビニルジメチルエトキシシラン 7.82 g、ジメチルジメトキシシラン 310 g 及びジフェニルジメトキシシラン 88 g を入れ、50 で攪拌した。その中に、水酸化カリウム 0.8 g を水 142 g 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 0.9 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 (B) を得た。

20

【0192】

^{29}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。

【0193】

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.02}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.85}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.13}$... 式 (B1)

30

【0194】

上記式 (B1) 中、Me はメチル基、Vi はビニル基、Ph はフェニル基を示す。

【0195】

得られたポリマー (B) のフェニル基の含有比率は 22 モル% であった。

【0196】

(合成例 3) 第 2 のシリコーン樹脂 の合成

温度計、滴下装置及び攪拌機を備えた 1000 mL のセパラブルフラスコに、トリメチルメトキシシラン 31 g、1, 1, 3, 3 - ヘキサメチルジシロキサン 50 g、ジメチルジメトキシシラン 140 g、ジフェニルジメトキシシラン 59 g、フェニルトリメトキシシラン 48 g、及びビニルトリメトキシシラン 45 g を入れ、50 で攪拌した。その中に、塩酸 1.4 g と水 92 g 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、減圧下で加熱し、揮発成分を除去してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン 150 g と酢酸エチル 150 g 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 (C) を得た。

40

【0197】

^{29}Si -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。

【0198】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.09}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.24}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.38}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.08}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.10}(\text{ViSiO}_{3/2})_{0.10}$... 式 (C1)

50

【0199】

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。

【0200】

得られたポリマー(C)のフェニル基の含有比率は23モル%であった。

【0201】

(合成例4)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1000mLのセパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン375g、ジフェニルジメトキシシラン98g、ビニルメチルジメトキシシラン10.6g、及びメチルジエトキシシラン54gを入れ、50で攪拌した。その中に、塩酸2.1gと水144g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(D)を得た。

10

【0202】

^{29}Si -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。

【0203】

$(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.77}(\text{Ph}_2\text{SiO}_2/2)_{0.11}(\text{ViMeSiO}_2/2)_{0.02}(\text{HMeSiO}_2/2)_{0.10}$...式(D1)

【0204】

20

上記式(D1)中、Meはメチル基、Phはフェニル基、Viはビニル基を示す。

【0205】

得られたポリマー(D)のフェニル基の含有比率は20モル%であった。

【0206】

(合成例5)第1のオルガノポリシロキサンの類似した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1000mLのセパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン476g、及びビニルメチルジメトキシシラン5.3g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(E)を得た。

30

【0207】

^{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。

【0208】

$(\text{Me}_2\text{SiO}_2/2)_{0.99}(\text{ViMeSiO}_2/2)_{0.01}$...式(E1)

【0209】

上記式(E1)中、Meはメチル基、Viはビニル基を示す。

【0210】

得られたポリマー(E)のフェニル基の含有比率は0モル%であった。

40

【0211】

(合成例6)第2のオルガノポリシロキサンの類似した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1000mLのセパラブルフラスコに、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン24g、及びジメチルジメトキシシラン438gを入れ、50で攪拌した。その中に、塩酸2.0gと水134g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、減圧下で加熱し、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。

【0212】

50

^{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。

【0213】

$(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.08}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.92} \dots$ 式(F1)

【0214】

上記式(F1)中、Meはメチル基を示す。

【0215】

得られたポリマー(F)のフェニル基の含有比率は0モル%であった。

【0216】

(実施例1)

ポリマーA(10g)、ポリマーC(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(レンズ材料全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)、及び酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル社製)2gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用レンズ材料を得た。

10

【0217】

(実施例2)

ポリマーB(16g)、ポリマーD(4g)、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(レンズ材料全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)、及び酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル社製)2.5gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用レンズ材料を得た。

20

【0218】

(比較例1)

ポリマーE(16g)、ポリマーF(4g)、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(レンズ材料全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)、及び酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル社製)2.5gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用レンズ材料を得た。

30

【0219】

(比較例2)

ポリマーE(16g)、ポリマーF(4g)、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(レンズ材料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、光半導体装置用レンズ材料を得た。

【0220】

(評価)

(25における粘度の測定)

E型粘度計(TV-22型、東機産業社製)を用いて、光半導体装置用レンズ材料の25における1rpmでの粘度 $1(\text{mPa}\cdot\text{s})$ を測定した。また、E型粘度計(TV-22型、東機産業社製)を用いて、得られた光半導体装置用レンズ材料の25における10rpmでの粘度 $10(\text{mPa}\cdot\text{s})$ を測定した。

40

【0221】

(光半導体装置の作製)

ポリマーA(10g)、ポリマーC(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(封止剤全体に対して白金金属が重量単位で10ppmとなる量)、酸化珪素微粒子(AEROSIL RY200、ポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物により表面処理された酸化珪素粒子、比表面積 $120\text{m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル社製)2gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用レンズ材料を得た。

50

g、日本アエロジル社製) 0.4 g、及び蛍光体粉末(体積平均粒径 17 μm、比重 4.7、「EY4453」、インテマティックス社製) 1.0 重量部を混合し、脱泡を行い、光半導体装置用封止剤を用意した。

【0222】

銀めっきされたリード電極付きポリフタルアミド製ハウジング材に、ダイボンド材によって主発光ピークが 460 nm の発光素子を実装されており、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において、得られた光半導体装置用封止剤を注入し、150 で 2 時間加熱して硬化させた。

【0223】

次に、実施例及び比較例で得られた光半導体装置用レンズ材料をディスペンサー装置(「SHOTMASTER 300」武蔵エンジニアリング社製)から、封止剤の平坦な表面(上面)に直接吐出した後、レンズ材料を 150 で 2 時間加熱して硬化させた。このようにして、封止剤の表面上にレンズを形成し、光半導体装置を作製した。この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。

10

【0224】

(レンズ形状)

目視にてレンズの形状を確認した。レンズに突起及び液ダレが起きていない場合を「○」、レンズに突起又は液ダレが起きている場合を「×」と判定した。

【0225】

(レンズの透明性)

目視にてレンズの透明性を確認した。レンズが透明な場合を「○」、少し白濁している場合を「△」、白濁している場合を「×」と判定した。

20

【0226】

(明るさの評価)

50 個の光半導体装置における発光素子にそれぞれ 23 で 100 mA の電流を流して、光度測定装置(OL770、オプトロニックスラボラトリーズ社製)を用いて光度を測定し、50 個の平均値が 6.0 cd 以上を「○」、6.0 cd 未満を「×」とした。

【0227】

結果を下記の表 1 に示す。

【0228】

30

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
25°Cにおける1rpmでの粘度 η1 (mPa・s)	28500	25300	28600	1200
25°Cにおける10rpmでの粘度 η10 (mPa・s)	15000	8400	10100	1200
粘度比(η1/η10)	1.9	3.0	2.8	1.0
レンズ形状	○	○	○	×
レンズの透明性	○	○	×	○
明るさの評価	○	○	×	×

40

【符号の説明】

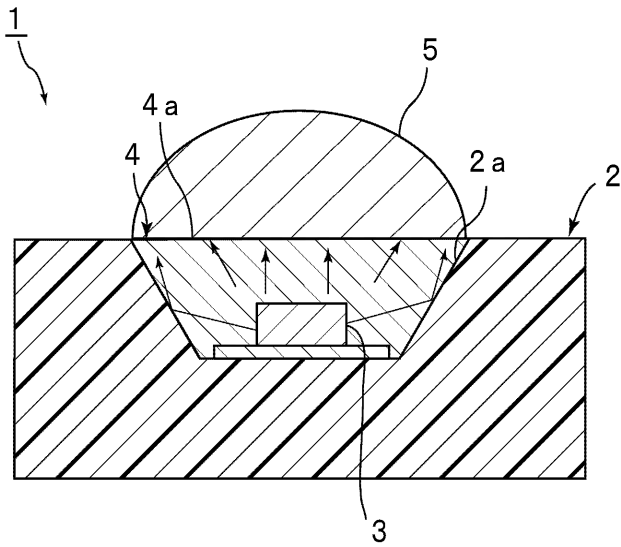
【0229】

- 1 ... 光半導体装置
- 2 ... ハウジング
- 2 a ... 内面
- 3 ... 光半導体素子
- 4 ... 封止剤
- 4 a ... 表面

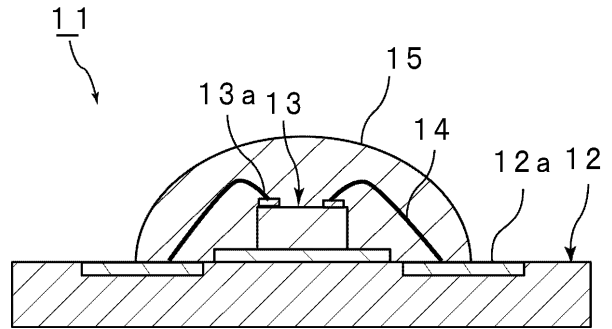
50

- 5 ... レンズ
- 1 1 ... 光半導体装置
- 1 2 ... 基板
- 1 2 a ... 端子
- 1 3 ... 光半導体素子
- 1 3 a ... 電極
- 1 4 ... ボンディングワイヤー
- 1 5 ... レンズ

【図1】

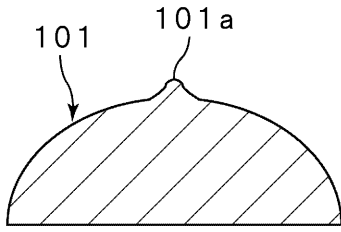


【図2】

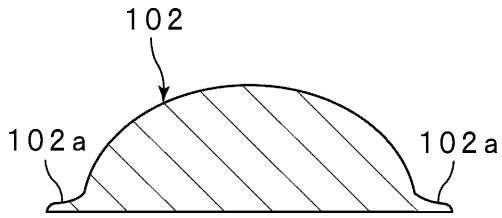


【 図 3 】

(a)



(b)



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 L 33/58 (2010.01) H 0 1 L 33/00 4 3 0

(72)発明者 小林 祐輔

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 4J002 CP04X CP13W CP14W DA116 DE016 DE176 DJ017 EZ006 FB097 FB117
FD156 FD206 FD207 GP01 GQ05
5F041 AA06 DA61 DA77 DA78