

(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2012-199345

(P2012-199345A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H O 1 L 33/56 (2010.01)		H O 1 L 33/00	4 2 4		4 J 0 0 2
C O 8 L 83/05 (2006.01)		C O 8 L 83/05			5 F 0 4 1
C O 8 L 83/07 (2006.01)		C O 8 L 83/07			
C O 8 K 3/36 (2006.01)		C O 8 K 3/36			
H O 1 L 33/54 (2010.01)		H O 1 L 33/00	4 2 2		
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 31 頁)					

(21) 出願番号 特願2011-61847 (P2011-61847)
 (22) 出願日 平成23年3月21日 (2011. 3. 21)

(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

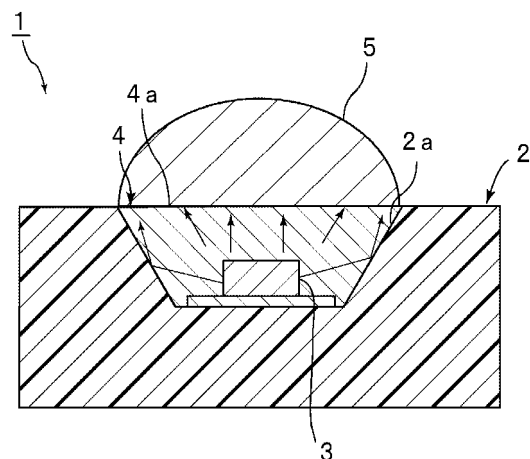
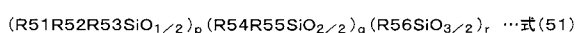
(54) 【発明の名称】 光半導体装置用レンズ材料、光半導体装置及び光半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 良好なレンズ形状のレンズを形成でき、更にレンズの耐熱性を高め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】 本発明に係る光半導体装置用レンズ材料は、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5モル%以下である。

【化1】



【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、

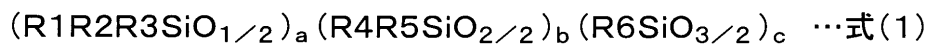
ヒドロシリル化反応用触媒と、

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が、珪素原子に結合したアリール基を有さないか又は珪素原子に結合したアリール基を有し、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アリール基を有する場合には、前記第１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５モル％以下であり、

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アリール基を有さないか又は珪素原子に結合したアリール基を有し、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アリール基を有する場合には、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５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、 $R1 \sim R6$ は、少なくとも１個がアルケニル基を表し、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。

【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、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも１個が珪素原子を表し、珪素原子以外の $R51 \sim R56$ 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】

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メチル基を有し、

前記式（１）中、 $R1 \sim R6$ 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の炭化水素基を表し、

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メチル基を有し、

前記式（５１）中、 $R51 \sim R56$ は、少なくとも１個が珪素原子を表し、少なくとも１個がメチル基を表し、珪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、請求項１に記載の光半導体装置用レンズ材料。

【請求項 3】

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、

10

20

30

40

50

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1～3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5】

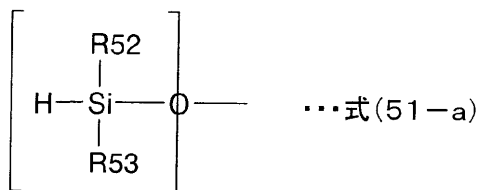
前記有機珪素化合物が、ジメチルシリル基を有する有機珪素化合物、トリメチルシリル基を有する有機珪素化合物及びポリジメチルシロキサン基を有する有機珪素化合物からなる群から選択された少なくとも1種である、請求項4に記載の光半導体装置用レンズ材料。

10

【請求項6】

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1～5のいずれか1項に記載の光半導体装置用レンズ材料。

【化3】



20

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

【請求項7】

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1～6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1～7のいずれか1項に記載の光半導体装置用レンズ材料。

30

【請求項9】

光半導体素子と、

請求項1～8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10】

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9に記載の光半導体装置。

【請求項11】

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8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。

40

【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】

50

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ていることがある。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ハイ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、従来の光半導体装置用レンズ材料を用いたレンズでは、プリント基板等に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。また、従来のレンズ材料が、加熱と冷熱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、レンズにクラックが生じたり、レンズが封止剤等から剥離したりすることがある。特に、従来のレンズ材料では、耐熱性が低いという問題がある。

【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、更にレンズの耐熱性を高め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

10

20

30

40

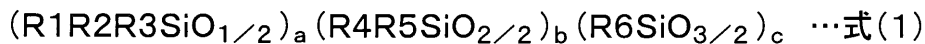
50

水素原子を有する第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が、珪素原子に結合したアリール基を有さないか又は珪素原子に結合したアリール基を有し、上記第1のオルガノポリシロキサンが珪素原子に結合したアリー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5モル%以下であり、上記第2のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合したアリール基を有さないか又は珪素原子に結合したアリール基を有し、上記第2のオルガノポリシロキサンが珪素原子に結合したアリール基を有する場合には、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5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。

10

【0012】

【化1】



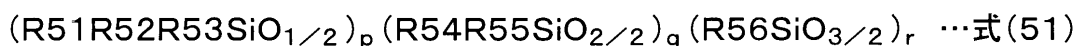
【0013】

上記式(1)中、a、b及びcは、 $a/(a+b+c)=0\sim0.50$ 、 $b/(a+b+c)=0.40\sim1.0$ 及び $c/(a+b+c)=0\sim0.50$ を満たし、R1～R6は、少なくとも1個がアルケニル基を表し、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。

【0014】

【化2】

20



【0015】

上記式(51)中、p、q及びrは、 $p/(p+q+r)=0\sim0.50$ 、 $q/(p+q+r)=0.40\sim1.0$ 及び $r/(p+q+r)=0\sim0.50$ を満たし、R51～R56は、少なくとも1個が珪素原子を表し、珪素原子以外の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)

30

【0017】

本発明に係る光半導体装置用レンズ材料では、上記第1のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合したメチル基を有し、上記式(1)中、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の炭化水素基を表し、上記第2のオルガノポリシロキサンが、珪素原子に結合したメチル基を有し、上記式(51)中、R51～R56は、少なくとも1個が珪素原子を表し、少なくとも1個がメチル基を表し、珪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ことが好ましい。

40

【0018】

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。

【0019】

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

50

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。

【００２０】

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。

【００２１】

【化３】



【００２２】

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

【００２３】

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。

【００２４】

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好ましい。

【００２５】

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。

【００２６】

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。

【００２７】

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】

【００２８】

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５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耐熱性を高めることができる。

【図面の簡単な説明】

【００２９】

【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】

【0030】

以下、本発明の詳細を説明する。

【0031】

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、ヒドロシリル化反应用触媒と、酸化珪素粒子とを含む。

【0032】

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アリール基を有さないか、又は珪素原子に結合したアリール基を有する。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アリール基を有さないか、又は珪素原子に結合したアリール基を有する。

【0033】

本発明では、上記第1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、5モル%以下である。

【0034】

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）

【0035】

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应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率が5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ス性を良好にし、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、レンズの耐熱性を高くすることができ、レンズにクラックを生じ難くすることができ、かつレンズの封止剤等からの剥離を抑制できる。特に上記アリール基の含有比率が少なく、5モル%以下であることは、レンズの耐熱性の向上に大きく寄与し、レンズにおけるクラックの抑制及び剥離の抑制に大きく寄与する。

【0036】

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メチル基を有することが好ましい。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メチル基を有することが好ましい。第1、第2のオルガノポリシロキサンが珪素原子に結合したメチル基を有する場合には、レンズの耐熱性がより一層高くなる。

【0037】

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、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。

【0038】

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

、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。

【0039】

(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を有する。第1のオルガノポリシロキサンは、アリアル基を有さないか、又はアリアル基を有する。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、珪素原子に結合した水素原子を有さないで、第2のオルガノポリシロキサンとは異なる。上記アルケニル基は、珪素原子に直接結合している。第1のオルガノポリシロキサンが珪素原子に結合したアリアル基を有する場合には、該アリアル基は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。

【0040】

【化4】



【0041】

上記式(1)中、a、b及びcは、 $a/(a+b+c)=0\sim0.50$ 、 $b/(a+b+c)=0.40\sim1.0$ 及び $c/(a+b+c)=0\sim0.50$ を満たし、R1～R6は、少なくとも1個がアルケニル基を表し、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。アルケニル基以外のR1～R6は、アリアル基ではない炭素数1～8の炭化水素基であることが好ましい。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。

【0042】

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、異なってもよい。

【0043】

上記式(1)中、 $(R4R5SiO_{2/2})$ で表される構造単位における酸素原子部分、 $(R6SiO_{3/2})$ 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。

【0044】

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つ

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。

【0045】

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。

【0046】

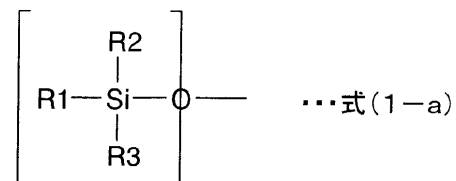
上記式(1)における炭素数1～8の炭化水素基としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基及びアリール基が挙げられる。

【0047】

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。

【0048】

【化5】



【0049】

上記式(1-a)中、 R_1 はアルケニル基を表し、 R_2 及び R_3 はそれぞれアルケニル基又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。 R_2 及び R_3 はそれぞれ、炭素数1～8の炭化水素基を表すことが好ましい。 R_2 及び R_3 はそれぞれ、アリール基ではない炭素数1～8の炭化水素基を表すことがより好ましい。

【0050】

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、 $(R_1R_2R_3SiO_{1/2})$ で表される構造単位であって、 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。

【0051】

レンズの耐熱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、珪素原子に結合したメチル基を有することが好ましい。この場合には、上記式(1)中、 $R_1 \sim R_6$ 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

10

20

30

40

50

、アルケニル基及びメチル基以外の R 1 ～ R 6 は、炭素数 2 ～ 8 の炭化水素基を表す。

【0052】

レンズの耐熱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下記式 (Y 1) より求められる珪素原子に結合したメチル基の含有比率は、好ましくは 50 モル%以上、より好ましくは 80 モル%以上、好ましくは 99.9 モル%以下である。このメチル基の含有比率が 80 モル%以上であると、レンズの耐熱性がかなり高くなる。上記メチル基の含有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、レンズ材料の硬化性を高めることが容易である。

【0053】

珪素原子に結合したメチル基の含有比率 (モル%) = { (上記第 1 のオルガノポリシロキサンの 1 分子あたりに含まれる珪素原子に結合したメチル基の平均個数 × メチル基の分子量) / (上記第 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官能基の平均個数 × 官能基の分子量) } × 100 ……式 (Y 1)

上記「官能基」は、上記第 1 のオルガノポリシロキサン中の珪素原子に直接結合している基を意味する。上記官能基が複数種ある場合に、「官能基の分子量」は、官能基それぞれの「官能基の平均個数 × 官能基の分子量」の総和を意味する。

【0054】

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 (X 1) 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 5 モル%以下である。このアリール基の含有比率が 5 モル%以下であると、レンズの耐熱性が十分に高くなり、レンズの剥離が生じ難くなる。レンズの耐熱性をより一層高め、レンズの剥離をより一層生じ難くする観点からは、珪素原子に結合したアリール基の含有比率は、3 モル%以下であることが好ましい。

【0055】

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個数 × 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 (X 1)

【0056】

上記式 (X 1) 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。

【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 4 R 5 Si O₂ /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。

【0058】

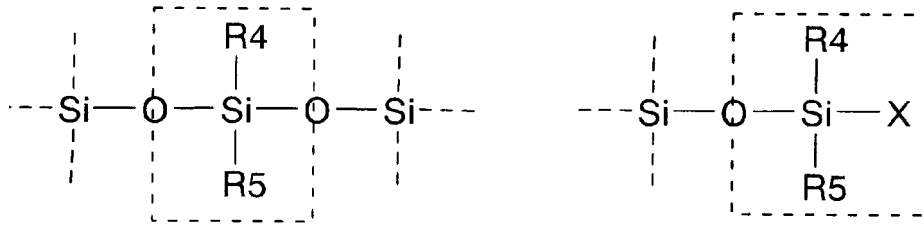
(R 4 R 5 Si X O₁ /₂) ……式 (1-2)

【0059】

(R 4 R 5 Si O₂ /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 4 R 5 Si O₂ /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 O₂ /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 O₂ /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。

【0060】

【化 6】



…式(1-b)

…式(1-2-b)

10

【0061】

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。

【0062】

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。

20

【0063】

 $(R_6SiX_2O_{1/2}) \quad \dots \text{式}(1-3)$
 $(R_6SiXO_{2/2}) \quad \dots \text{式}(1-4)$

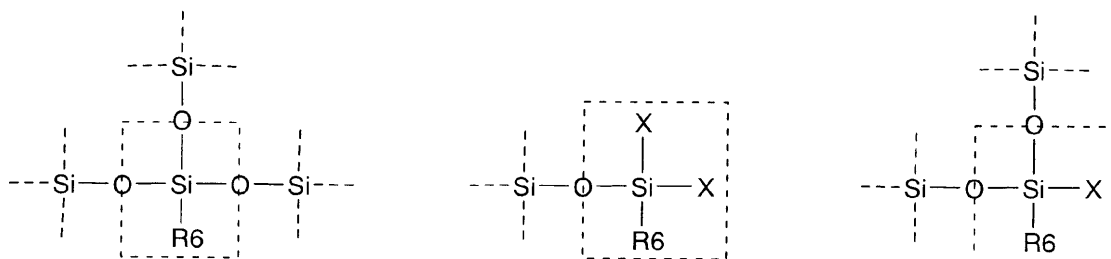
【0064】

$(R_6SiO_{3/2})$ 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。

30

【0065】

【化 7】



…式(1-c)

…式(1-3-c)

…式(1-4-c)

40

【0066】

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。

【0067】

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

50

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。

【0068】

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、 $(R_1R_2R_3SiO_{1/2})$ の構造単位は存在しない。

【0069】

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、 $(R_4R_5SiO_{2/2})$ 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。

【0070】

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、 $(R_6SiO_{3/2})$ の構造単位は存在しない。

【0071】

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。

【0072】

【化8】



【0073】

上記式(1A)中、 a 及び b は、 $a/(a+b)=0\sim0.50$ 及び $b/(a+b)=0.50\sim1.0$ 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、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。上記式(1A)中、 $R_1\sim R_5$ 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ことが好ましい。

【0074】

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。

【0075】

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 $(R_1R_2R_3SiO_{1/2})$ 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 $(R_4R_5SiO_{2/2})$ 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 $(R_6SiO_{3/2})$ 、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。

【0076】

10

20

30

40

50

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。

【0077】

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。

【0078】

(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を有する。第2のオルガノポリシロキサンは、アリアル基を有さないか、又はアリアル基を有する。該水素原子は、珪素原子に直接結合している。第2のオルガノポリシロキサンが珪素原子に結合したアリアル基を有する場合には、該アリアル基は珪素原子に直接結合している。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。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。

【0079】

【化9】

$(\text{R51R52R53SiO}_{1/2})_p(\text{R54R55SiO}_{2/2})_q(\text{R56SiO}_{3/2})_r \cdots$ 式(51)

【0080】

上記式(51)中、 p 、 q 及び r は、 $p/(p+q+r)=0\sim0.50$ 、 $q/(p+q+r)=0.40\sim1.0$ 及び $r/(p+q+r)=0\sim0.50$ を満たし、R51～R56は、少なくとも1個が珪素原子を表し、珪素原子以外のR51～R56は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。珪素原子以外のR51～R56は、アリアル基ではない炭素数1～8の炭化水素基であることが好ましい。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。

【0081】

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。

【0082】

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。

【0083】

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、アリル基及びアリアル基が挙げられる。

【0084】

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が炭素数1

10

20

30

40

50

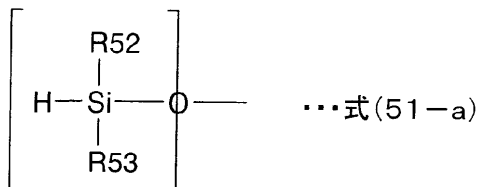
～ 8 の炭化水素基を表す構造単位を含むことがより好ましい。

【 0 0 8 5 】

すなわち、上記式 (5 1) 中、 (R 5 1 R 5 2 R 5 3 S i O ₁ / ₂) で表される構造単位は、下記式 (5 1 - a) で表される構造単位を含むことが好ましい。(R 5 1 R 5 2 R 5 3 S i O ₁ / ₂) で表される構造単位は、下記式 (5 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 (5 1 - a) で表される構造単位と下記式 (5 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。

【 0 0 8 6 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 8 7 】

上記式 (5 1 - a) 中、R 5 2 及び R 5 3 はそれぞれ、水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を表す。R 5 2 及び R 5 3 はそれぞれ、アリール基ではない炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を表すことが好ましい。

【 0 0 8 8 】

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 (5 1) 中の全構造単位 1 0 0 モル % 中、(R 5 1 R 5 2 R 5 3 S i O ₁ / ₂) で表される構造単位であって、R 5 1 が水素原子を表し、R 5 2 及び R 5 3 が水素原子又は炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を表す構造単位 (上記式 (5 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、より好ましくは 1 0 モル % 以上、好ましくは 5 0 モル % 以下、より好ましくは 4 5 モル % 以下である。

20

【 0 0 8 9 】

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、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 個がビニル基を表し、水素原子、及びビニル基以外の R 5 1 ～ R 5 6 は、炭素数 1 ～ 8 の炭化水素基を表す。

30

【 0 0 9 0 】

レンズの耐熱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、珪素原子に結合したメチル基を有することが好ましい。この場合には、上記式 (5 1) 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、珪素原子及びメチル基以外の R 5 1 ～ R 5 6 は、炭素数 2 ～ 8 の炭化水素基を表す。

【 0 0 9 1 】

レンズの耐熱性をより一層高める観点からは、第 2 のオルガノポリシロキサンにおける下記式 (Y 5 1) より求められる珪素原子に結合したメチル基の含有比率は、好ましくは 5 0 モル % 以上、より好ましくは 8 0 モル % 以上、好ましくは 9 9 . 9 モル % 以下である。このメチル基の含有比率が 8 0 モル % 以上であると、レンズの耐熱性がかなり高くなる。上記メチル基の含有比率が上記上限以下であると、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、レンズ材料の硬化性を高めることが容易である。

40

【 0 0 9 2 】

珪素原子に結合したメチル基の含有比率 (モル %) = { (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メチル基の平均個数 × メチル基の分子量) / (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官能基の平均個数 × 官能基の分子量) } × 1 0 0 …… 式 (Y 5 1)

【 0 0 9 3 】

50

上記「官能基」は、上記第2のオルガノポリシロキサン中の珪素原子に直接結合している基を意味する。上記官能基が複数種ある場合に、「官能基の分子量」は、官能基それぞれの「官能基の平均個数×官能基の分子量」の総和を意味する。

【0094】

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アリール基を有さないか、又は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5モル%以下である。このアリール基の含有比率が5モル%以下であると、レンズの耐熱性が十分に高くなり、レンズの剥離が生じ難くなる。レンズの耐熱性をより一層高め、レンズの剥離をより一層生じ難くする観点からは、珪素原子に結合したアリール基の含有比率は、3モル%以下であることが好ましい。

【0095】

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（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ール基の平均個数×アリール基の分子量／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）

【0096】

上記式（X51）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。

【0097】

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、（R54R55SiO₂/2）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。

【0098】

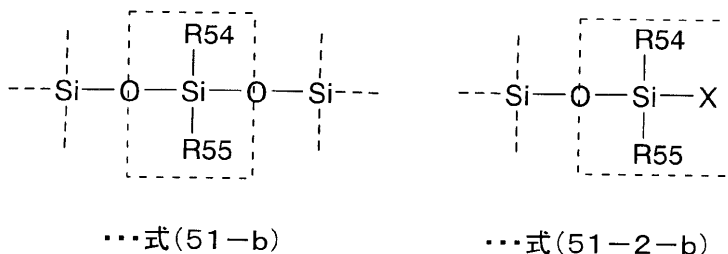
（R54R55SiXO₁/2）・・・式（51-2）

【0099】

（R54R55SiO₂/2）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、（R54R55SiO₂/2）で表される構造単位に含まれる。

【0100】

【化11】



【0101】

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。

【0102】

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、（R56SiO₃/2）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

10

20

30

40

50

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。

【0103】

(R56SiX₂O_{1/2}) ……式(51-3)

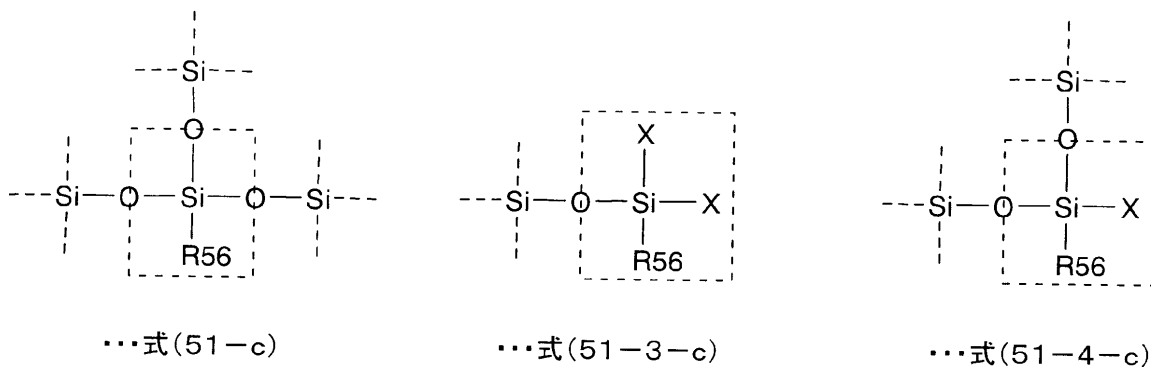
(R56SiXO_{2/2}) ……式(51-4)

【0104】

(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。

【0105】

【化12】



【0106】

上記式(51-3)、(51-3-c)、(51-4)及び(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)、(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。

【0107】

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。

【0108】

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。

【0109】

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以上である。

【0110】

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、(R 5 6 S i O₃ /₂) の構造単位は存在しない。

【0111】

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 (51) 中の (R 5 1 R 5 2 R 5 3 S i O₁ /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 (51) 中の (R 5 4 R 5 5 S i O₂ /₂) 及び (51-2) 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 (51) 中の (R 5 6 S i O₃ /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 ~ -80 ppm 付近に現れる。

10

【0112】

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 (51) 中の各構造単位の比率を測定できる。

【0113】

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

20

【0114】

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 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。

30

【0115】

（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。

【0116】

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。

40

【0117】

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。

【0118】

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 50

50

0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。

【0119】

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。

10

【0120】

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。

【0121】

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。

【0122】

上記第1、第2のオルガノポリシロキサンにアリー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。

20

【0123】

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。

【0124】

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。

30

【0125】

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。

40

【0126】

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。

【0127】

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。

【0128】

50

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。

【0129】

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-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド及びセシウム-*tert*-ブトキシドが挙げられる。

【0130】

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。

10

【0131】

(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。

【0132】

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。

20

【0133】

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。

【0134】

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。

【0135】

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。

30

【0136】

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。

40

【0137】

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。

【0138】

50

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とにより、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。

【0139】

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。

10

【0140】

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。

【0141】

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。

20

【0142】

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。

【0143】

（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。

30

【0144】

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。

40

【0145】

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。

【0146】

50

上記酸化珪素粒子のBET比表面積は、好ましくは $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは $400\text{ m}^2/\text{g}$ 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°C 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。

【0147】

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、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。

10

【0148】

上記フュームドシリカとしては、例えば、Aerosil 50（比表面積： $50\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 90（比表面積： $90\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 130（比表面積： $130\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 200（比表面積： $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）、Aerosil 300（比表面積： $300\text{ m}^2/\text{g}$ ）、及びAerosil 380（比表面積： $380\text{ m}^2/\text{g}$ ）（いずれも日本アエロジル社製）等が挙げられる。

【0149】

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。

20

【0150】

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。

【0151】

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。

30

【0152】

アリール基を有する第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。

40

【0153】

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、アリー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。

【0154】

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

50

、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。

【0155】

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。

【0156】

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。

【0157】

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。

【0158】

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。

【0159】

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。

【0160】

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。

【0161】

（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。

【0162】

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

10

20

30

40

50

されてもよい。

【0163】

上記青色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}$ 等が挙げられる。

【0164】

上記赤色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{S} : \text{Eu}$ 、 $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaSiN}_2 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}$ 、 $\text{LiW}_2\text{O}_8 : (\text{Eu}, \text{Sm})$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Bs}, \text{Mg})_{10}(\text{PO}_4)_8\text{Cl}_2 : (\text{Eu}, \text{Mn})$ 、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : (\text{Eu}, \text{Mn})$ 等が挙げられる。

10

【0165】

上記緑色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $\text{Y}_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{SrGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{SrSiON} : \text{Eu}$ 、 $\text{ZnS} : (\text{Cu}, \text{Al})$ 、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}(\text{Eu}, \text{Mn})$ 、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}$ 等が挙げられる。

【0166】

上記黄色蛍光体としては特に限定されず、例えば、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ 、 $\text{CaGa}_2\text{S}_4 : \text{Eu}$ 、 $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}$ 等が挙げられる。

20

【0167】

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。

【0168】

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

【0169】

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。

30

【0170】

(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もよい。

【0171】

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。

40

【0172】

50

(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。

【0173】

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 η_{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 η_{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。

10

【0174】

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 η_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 η_{10} に対する比(η_1/η_{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(η_1/η_{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。

20

【0175】

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 η_{10} が上記下限以上及び上記上限以下であり、かつ上記比(η_1/η_{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。

【0176】

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。

【0177】

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。

30

【0178】

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。

【0179】

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。

40

【0180】

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。

50

【0181】

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。

【0182】

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。

10

【0183】

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。

【0184】

20

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。

【0185】

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。

【0186】

（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。

30

【0187】

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。

【0188】

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。

40

【0189】

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。

【0190】

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。

【0191】

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により電氣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

50

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。

【0192】

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の耐熱性は高いので、光半導体装置1, 11において取り出される光の明るさの低下を抑制できる。また、レンズ5, 15にはクラックが生じ難く、レンズ5, 15は封止剤4、基板12又は光半導体素子3から剥離し難い。

【0193】

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。

【0194】

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。

【0195】

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。

【0196】

(合成例1) 第1のオルガノポリシロキサン合成

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、ビニルジメチルエトキシシラン10.4g及びジメチルジメトキシシラン47.1gを入れ、50℃で攪拌した。その中に、水酸化カリウム2.2gを水143g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。

【0197】

^{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。

【0198】

$(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.02}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.98}$ …式(A1)

【0199】

上記式(A1)中、Meはメチル基、Viはビニル基を示す。

【0200】

得られたポリマー(A)のフェニル基の含有比率は0モル%であった。

【0201】

(合成例2) 第2のオルガノポリシロキサン合成

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43.8g、及びメチルジエトキシシラン4.8g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(B)を得た。

【0202】

^{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。

10

20

30

40

50

【0203】

$(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.91}(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.09}$ …式(B1)

【0204】

上記式(B1)中、Meはメチル基を示す。

【0205】

得られたポリマー(B)のフェニル基の含有比率は0モル%であった。

【0206】

(合成例3)第1のオルガノポリシロキサンに類似したオルガノポリシロキサンの合成「比較例用」

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4.2g、ビニルジメチルエトキシシラン10.4g、ジメチルジメトキシシラン394g及びフェニルトリメトキシシラン119gを入れ、50℃で攪拌した。その中に、水酸化カリウム2.2gを水153g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(C)を得た。

10

【0207】

^{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。

【0208】

20

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.01}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.02}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.80}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.17}$ …式(C1)

【0209】

上記式(C1)中、Meはメチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を示す。

【0210】

得られたポリマー(C)のフェニル基の含有比率は27モル%であった。

【0211】

(合成例4)第2のオルガノポリシロキサンに類似したオルガノポリシロキサンの合成「比較例用」

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12.5g、ジメチルジメトキシシラン341g、ビニルメチルジメトキシシラン10.6g、メチルジエトキシシラン48g、及びフェニルトリメトキシシラン119gを入れ、50℃で攪拌した。その中に、塩酸2.1gと水153g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。

30

【0212】

^{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。

40

【0213】

$(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.02}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.71}(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.02}(\text{HMeSiO}_{2/2})_{0.09}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.16}$ …式(D1)

【0214】

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。

【0215】

得られたポリマー(D)のフェニル基の含有比率は27モル%であった。

【0216】

(実施例1)

50

ポリマーA (16 g)、ポリマーB (4 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 (レンズ材料全体に対して白金金属が重量単位で10 ppm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 gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用レンズ材料を得た。

【0217】

(実施例2)

ポリマーA (16 g)、ポリマーB (4 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 (レンズ材料全体に対して白金金属が重量単位で10 ppm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) 1 g、及び酸化珪素微粒子 (AEROSIL R8200、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、比表面積 $140\text{ m}^2/\text{g}$ 、日本アエロジル社製) 2 gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用レンズ材料を得た。

【0218】

(比較例1)

ポリマーC (16 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 (レンズ材料全体に対して白金金属が重量単位で10 ppm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) 2.4 gを混合し、脱泡を行い、光半導体装置用レンズ材料を得た。

【0219】

(比較例2)

ポリマーC (16 g)、ポリマーD (8 g)、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10 ppm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 η_1 (mPa・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 η_{10} (mPa・s)を測定した。

【0221】

(耐熱性試験)

実施例、比較例で得られた光半導体装置用レンズ材料を150℃で2時間加熱して硬化させ、厚さ1mmの硬化物を作製した。得られた硬化物を300℃で1時間加熱して加熱後の硬化物の黄変を目視で確認した。黄変していない場合を「○」、少し黄変している場合を「△」、著しく黄変している場合を「×」と判定した。

【0222】

(光半導体装置の作製)

ポリマーA (16 g)、ポリマーB (4 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 (封止剤全体に対して白金金属が重量単位で10 ppm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) 0.4 g、及び蛍光体粉末 (体積平均粒径 $17\text{ }\mu\text{m}$ 、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。

【0223】

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460nm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。

【0224】

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。

【0225】

（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。

【0226】

（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（「TSB-51」、ESPEC社製）を用いて、-50℃で5分間保持した後、135℃まで昇温し、135℃で5分間保持した後-50℃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。1000サイクル後に20個のサンプルを取り出した。

【0227】

実体顕微鏡（「SMZ-10」、ニコン社製）にてサンプルを観察した。20個のサンプルのレンズにそれぞれクラックが生じているか否か、又はレンズが封止剤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。

【0228】

結果を下記の表1に示す。

【0229】

【表1】

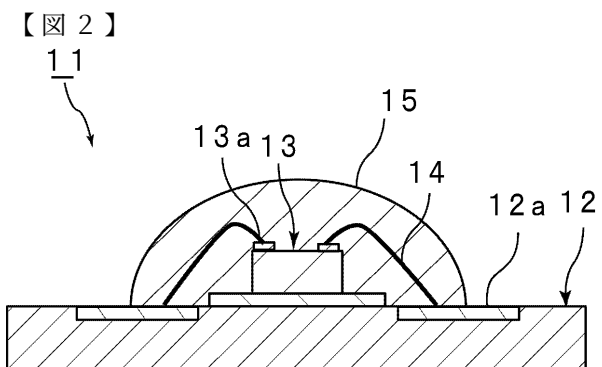
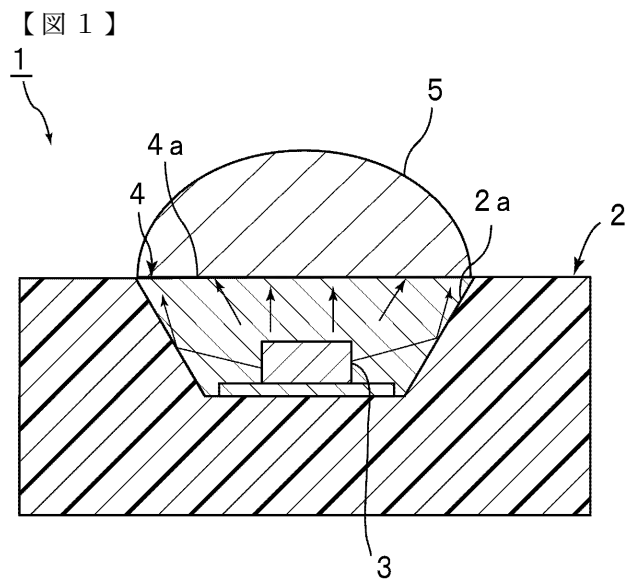
	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
25℃における1rpmでの粘度 η 1 (mPa・s)	34600	16300	36720	1600
25℃における10rpmでの粘度 η 10 (mPa・s)	11600	7640	12500	1600
粘度比 (η 1 / η 10)	3.0	2.1	2.9	1.0
耐熱性試験	○	○	×	×
レンズ形状	○	○	○	×
熱衝撃試験	1000サイクル後		0/20	6/20

【符号の説明】

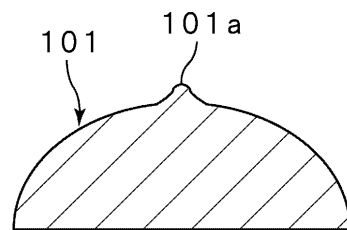
【0230】

- 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
- 5 … レンズ
- 1 1 … 光半導体装置

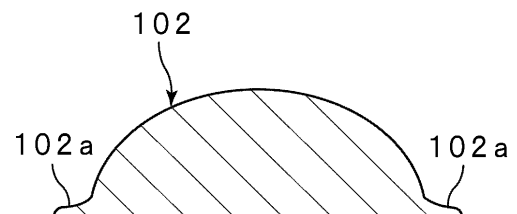
- 1 2 … 基板
- 1 2 a … 端子
- 1 3 … 光半導体素子
- 1 3 a … 電極
- 1 4 … ボンディングワイヤー
- 1 5 … レンズ



【図 3】
(a)



(b)



フロントページの続き

(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 CP04W CP13X CP14X DD077 DJ016 EX017 FB096 FB116 FB146 FD090

FD167 FD207 GQ00 GQ05

5F041 AA42 AA43 AA44 CA33 CA35 CA36 CA37 CA38 CA40 DA07

DA19 DA20 DA34 DA36 DA46 DA57 EE17 FF11