

(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2009-19105

(P2009-19105A)

(43) 公開日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 G 73/10 (2006.01)	C O 8 G 73/10	4 J O 4 3
H O 1 L 33/00 (2006.01)	H O 1 L 33/00 N	5 F O 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2007-182487 (P2007-182487)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成19年7月11日 (2007.7.11)		日東電工株式会社
			大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
		(74) 代理人	100095832
			弁理士 細田 芳徳
		(72) 発明者	片山 博之
			大阪府茨木市下穂積 1 - 1 - 2 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	原田 憲章
			大阪府茨木市下穂積 1 - 1 - 2 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリイミドからなる光半導体素子封止用樹脂

(57) 【要約】

【課題】 光透過性が高く、耐熱性に優れ、かつ、短波長光に対しても優れた耐光性を示すポリイミドからなる光半導体素子封止用樹脂、及び、該光半導体素子封止用樹脂で封止している光半導体装置を提供すること。

【解決手段】 脂肪族酸二無水物と脂肪族あるいは芳香族ジアミン化合物とを縮重合反応させて得られるポリイミド前駆体をイミド化させてなる光半導体素子封止用樹脂、及び、該光半導体素子封止用樹脂を用いて光半導体素子を封止してなる発光ダイオード装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

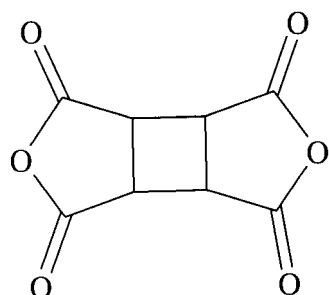
【請求項 1】

脂肪族酸二無水物と脂肪族あるいは芳香族ジアミン化合物とを縮重合反応させて得られるポリイミド前駆体をイミド化させてなる光半導体素子封止用樹脂。

【請求項 2】

脂肪族酸二無水物が式(I)：

【化 1】

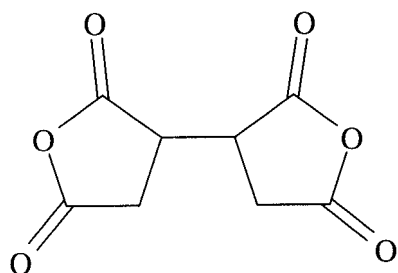


(I)

10

、式(II)：

【化 2】

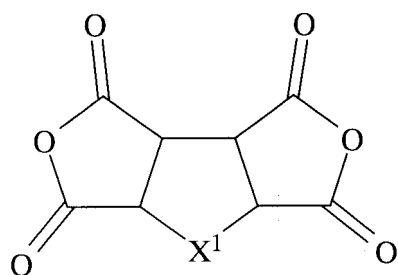


(II)

20

、式(III)：

【化 3】



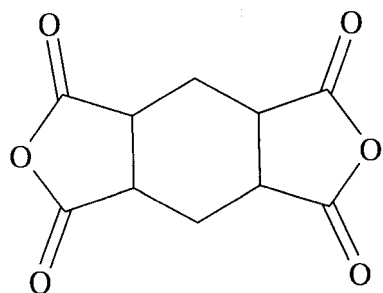
(III)

30

(式中、 X^1 は、O、S、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を示す)

、式(IV)：

【化 4】

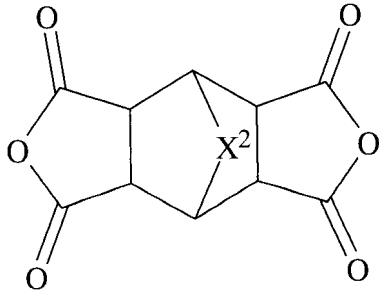


(IV)

40

、式(V)：

【化 5】

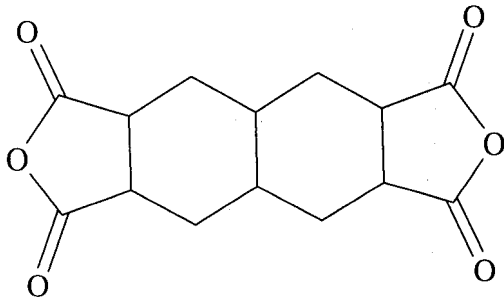


(V)

(式中、 X^2 は、O、S、又は CH_2 を示す)

、式(VI)：

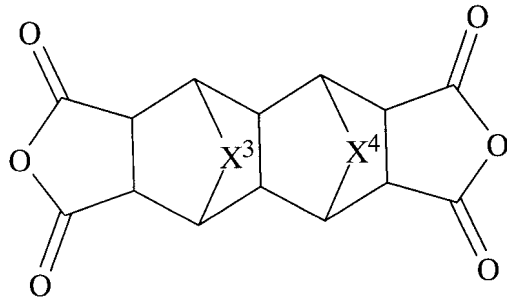
【化 6】



(VI)

、及び式(VII)：

【化 7】



(VII)

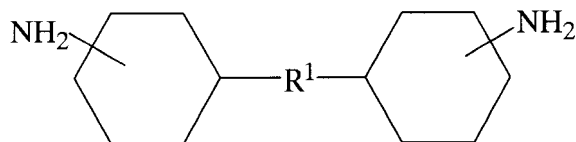
(式中、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立して、O、S、又は CH_2 を示す)

で表されるテトラカルボン酸二無水物からなる群より選択される少なくとも1つである、請求項1記載の光半導体素子封止用樹脂。

【請求項 3】

脂肪族ジアミン化合物が式(VIII)：

【化 8】



(VIII)

(式中、 R^1 は、O、S、 SO_2 、 CH_2 、 CF_2 、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を示す)

、式(IX)：

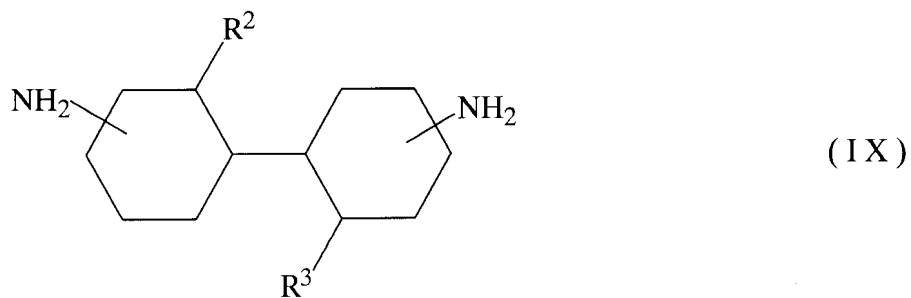
10

20

30

40

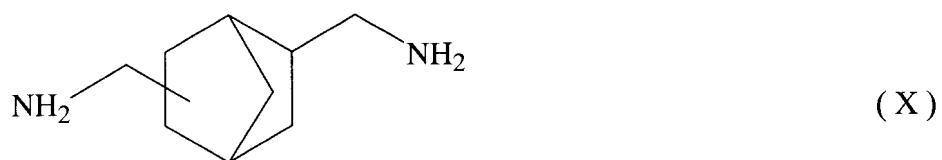
【化 9】

(式中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して H、F、 CH_3 、又は CF_3 を示す)

10

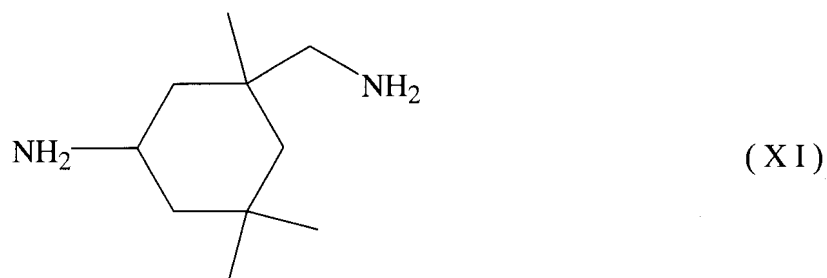
、式(X)：

【化 1 0】



、式(XI)：

【化 1 1】



20

、式(XII)：

【化 1 2】

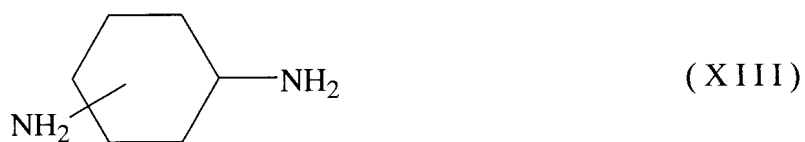


30

(式中、 n は4～18の整数を示す)

、及び式(XIII)：

【化 1 3】



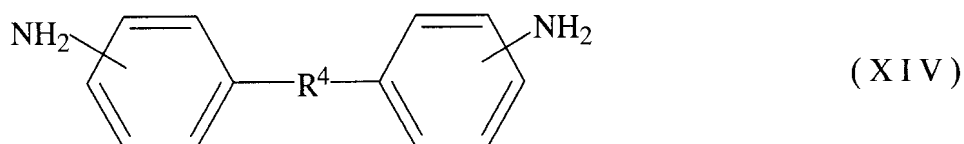
40

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1つである、請求項1又は2記載の光半導体素子封止用樹脂。

【請求項 4】

芳香族ジアミン化合物が式(XIV)：

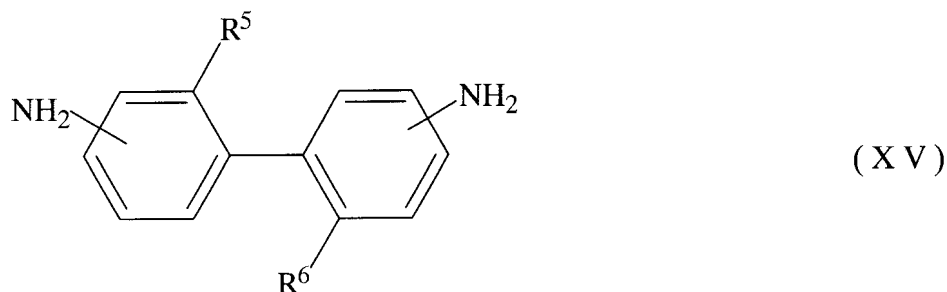
【化 1 4】



(式中、 R^4 は、O、S、 SO_2 、 CH_2 、 CF_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 又は CO を示す)

、式 (XV) :

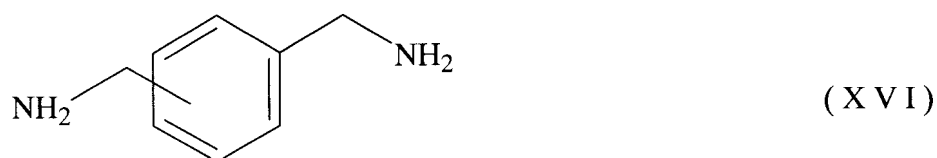
【化 1 5】



(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して H、F、 CH_3 、又は CF_3 を示す)

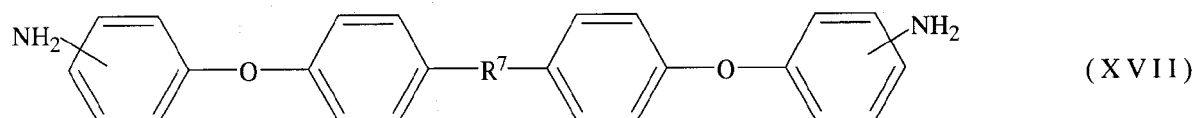
、式 (XVI) :

【化 1 6】



、及び式 (XVII) :

【化 1 7】



(式中、 R^7 は、S、 SO_2 、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を示す)

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 つである、請求項 1 又は 2 記載の光半導体素子封止用樹脂。

【請求項 5】

400nm の波長を有する入射光に対する透過率が 95% 以上である、請求項 1 ～ 4 いずれか記載の光半導体素子封止用樹脂。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 いずれか記載の光半導体素子封止用樹脂を用いて光半導体素子を封止してなる発光ダイオード装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリイミドからなる光半導体素子封止用樹脂、及び該樹脂で封止している光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、発光ダイオード (LED) の発光効率や光束が向上し、大電流化が進むに伴い、LED の短寿命化の原因となる LED 封止樹脂の劣化が問題となる。LED 封止樹脂として

10

20

30

40

50

は、一般にエポキシ樹脂が多用されているが、照明業界で昨今注目されている高出力の青色あるいは白色LEDに対しては、エネルギーの大きな短波長(例えば、350~500nm)の光が照射され、かつ注入電流密度が増大して発熱が大きくなることによって、エポキシ樹脂の劣化がより激しくなることが知られている。これに対して、樹脂の透明性、耐光性、耐熱性を向上させる目的で、脂環式エポキシ化合物からなる樹脂(特許文献1参照)や、シリコンで変性したエポキシ樹脂(特許文献2参照)が報告されている。

【0003】

また、ポリイミドがエポキシ樹脂に比べてはるかに高い耐熱性を有していることから、ポリイミドをLED素子の封止に用いる技術が提案されている。例えば、特許文献3においては、特定の芳香族酸二無水物と特定の芳香族ジアミン化合物を反応させて得られるポリイミドは、無色透明であり透明度が極めて高いものであることから、光の透過率の低下を抑制し、発光効率を向上することが可能であると報告されている。特許文献4では、ポリイミドの一般的な反応において、シロキサン化合物を併用することにより、弾性率が低く、かつ容易に加工できるポリイミドフィルムが得られることが開示されている。また、特許文献5では、酸二無水物とジアミン等の原料を反応させる際に、シリルアミド系シリル化剤を用いることにより、副生物を得ることなく速やかにポリイミドが得られることが報告されている。

【特許文献1】特開平7-309927号公報

【特許文献2】特開2006-274249号公報

【特許文献3】特開昭63-7657号公報

【特許文献4】特開2001-102500号公報

【特許文献5】特開2002-322275号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、脂環式エポキシ化合物からなる樹脂や、シリコンで変性したエポキシ樹脂は、青色あるいは白色LEDの封止樹脂としては、依然として、耐熱性が十分ではない。また、芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを反応させて得られるポリイミド(全芳香族ポリイミド)は、短波長光に対する耐久性が低くなるという課題がある。これは、ポリイミドの主鎖を構成する芳香族基の存在によって、短波長光の吸収が大きくなり、樹脂の光分解が促進されるからである。

【0005】

本発明の課題は、光透過性が高く、耐熱性に優れ、かつ、短波長光に対しても優れた耐光性を示すポリイミドからなる光半導体素子封止用樹脂、及び該樹脂で封止している光半導体装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決する為に検討を重ねた結果、脂肪族酸二無水物と脂肪族ジアミン化合物との反応物をイミド化させて得られるポリイミド(全脂肪族ポリイミド)、及び脂肪族酸二無水物と芳香族ジアミン化合物との反応物をイミド化させて得られるポリイミド(半脂肪族ポリイミド)が、光透過性が高く、耐熱性に優れたものであり、さらに、芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンとの反応物をイミド化させて得られるポリイミド(全芳香族ポリイミド)やエポキシ樹脂よりも、短波長光に対する耐光性に優れ、LEDの封止樹脂として優れた耐久性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、

〔1〕 脂肪族酸二無水物と脂肪族あるいは芳香族ジアミン化合物とを縮重合反応させて得られるポリイミド前駆体をイミド化させてなる光半導体素子封止用樹脂、ならびに

〔2〕 前記〔1〕記載の光半導体素子封止用樹脂を用いて光半導体素子を封止してなる発光ダイオード装置

10

20

30

40

50

に関する。

【発明の効果】

【0008】

本発明の光半導体素子封止用樹脂は、光透過性が高く、耐熱性に優れ、かつ、短波長光に対しても優れた耐光性を示すという優れた効果を奏する。従って、これを用いて封止した光半導体装置は、例えば、青色又は白色LED素子を搭載した装置であっても、長寿命化を達成できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

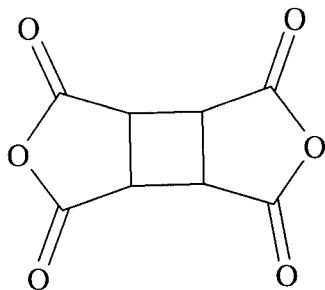
本発明の光半導体素子封止用樹脂は、脂肪族酸二無水物と脂肪族あるいは芳香族ジアミン化合物とを縮重合反応させて得られるポリイミド前駆体をイミド化させて得られるポリイミドからなることに大きな特徴を有する。なお、本明細書において、脂肪族酸二無水物と脂肪族ジアミン化合物とを反応させて得られるポリイミド前駆体を全脂肪族ポリイミド前駆体、脂肪族酸二無水物と芳香族ジアミン化合物とを反応させて得られるポリイミド前駆体を半脂肪族ポリイミド前駆体、芳香族酸二無水物と芳香族ジアミンを反応させて得られるポリイミド前駆体を全芳香族ポリイミド前駆体という。

【0010】

脂肪族酸二無水物としては、従来からポリイミド及びポリイミド前駆体の製造に用いられているものと同様の脂肪族酸二無水物が挙げられるが、透明性、耐熱性、耐光性及び汎用性の観点から、式(I)：

【0011】

【化1】



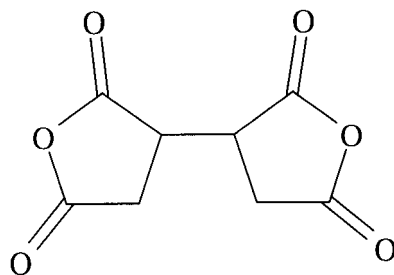
(I)

【0012】

、式(II)：

【0013】

【化2】



(II)

【0014】

、式(III)：

【0015】

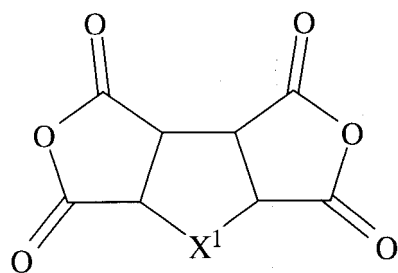
10

20

30

40

【化 3】



(III)

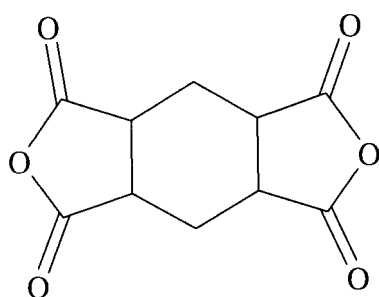
【0016】

10

(式中、 X^1 は、O、S、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を示す)
、式(IV)：

【0017】

【化 4】



(IV)

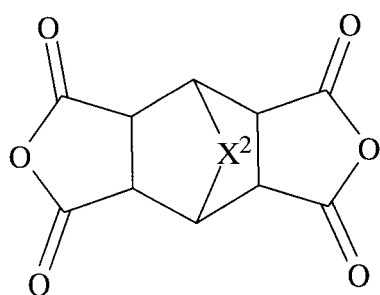
20

【0018】

、式(V)：

【0019】

【化 5】



(V)

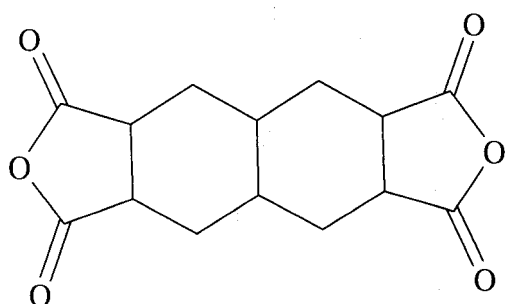
30

【0020】

(式中、 X^2 は、O、S、又は CH_2 を示す)
、式(VI)：

【0021】

【化 6】



(VI)

40

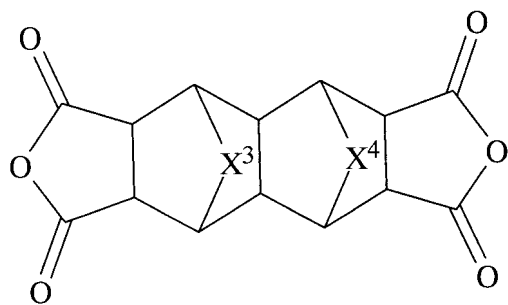
【0022】

、及び式(VII)：

【0023】

50

【化 7】



(VII)

10

【0024】

(式中、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立して、O、S、又は CH_2 を示す)
で表されるテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

【0025】

上記テトラカルボン酸二無水物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらのなかでも、本発明においては、式(I)で表される1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、式(II)で表される1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、式(III)中の X^1 が CH_2 である1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物がより好ましい。

【0026】

また、本発明の封止用樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記式(I)～(VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物以外の他の酸二無水物を含有していてもよいが、本発明の目的である高い光透過性と耐光性を得るためには、反応に供される酸二無水物中の式(I)～(VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物の総含有量は、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%であることがさらに好ましい。

20

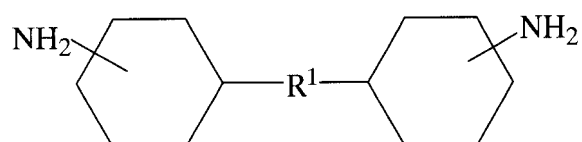
【0027】

脂肪族ジアミン化合物としては、従来からポリイミド及びポリイミド前駆体の製造に用いられているものと同様の脂肪族ジアミン化合物が挙げられるが、透明性、耐熱性、耐光性及び汎用性の観点から、式(VIII)：

30

【0028】

【化 8】



(VIII)

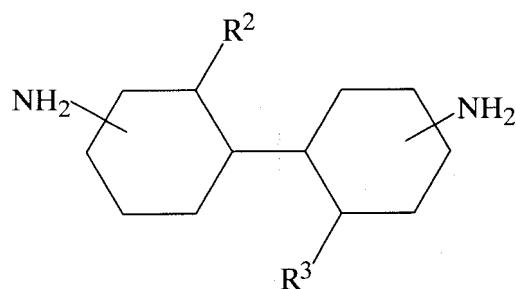
【0029】

(式中、 R^1 は、O、S、 SO_2 、 CH_2 、 CF_2 、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を示す)
、式(IX)：

40

【0030】

【化 9】



(IX)

50

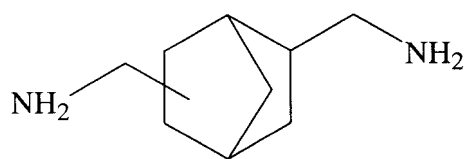
【 0 0 3 1 】

(式中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して H、F、 CH_3 、又は CF_3 を示す)

、式(X)：

【 0 0 3 2 】

【化 1 0 】



(X)

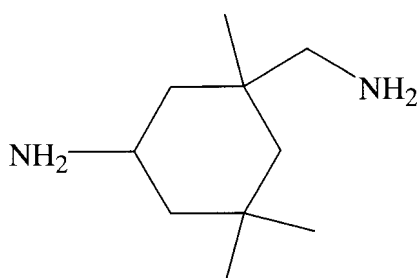
10

【 0 0 3 3 】

、式(XI)：

【 0 0 3 4 】

【化 1 1 】



(XI)

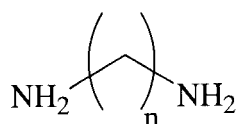
20

【 0 0 3 5 】

、式(XII)：

【 0 0 3 6 】

【化 1 2 】



(XII)

30

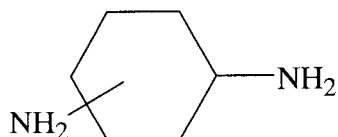
【 0 0 3 7 】

(式中、 n は4~18の整数、好ましくは4~8の整数を示す)

、及び式(XIII)：

【 0 0 3 8 】

【化 1 3 】



(XIII)

40

【 0 0 3 9 】

で表される化合物が好ましい。

【 0 0 4 0 】

上記化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらのなかでも、本発明においては、式(VIII)中の R^1 が CH_2 である4,4'-メチレンビスシクロヘキシルアミン、式(X)で表される2,5-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、式(X)で表される2,6-ビス(アミノメチル)ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン、式(XI)で表されるイソホロンジアミン、式(XIII)で表される1,4-シクロヘキサンジアミンがより好ましい。

【 0 0 4 1 】

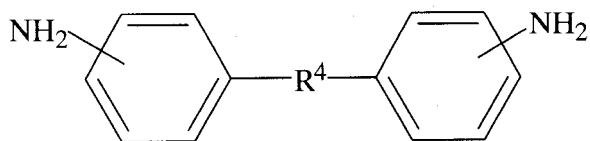
芳香族ジアミン化合物としては、従来からポリイミド及びポリイミド前駆体の製造に用

50

いられているものと同様の芳香族ジアミン化合物が挙げられるが、透明性、耐熱性、耐光性及び汎用性の観点から、式(XIV)：

【0042】

【化14】



(XIV)

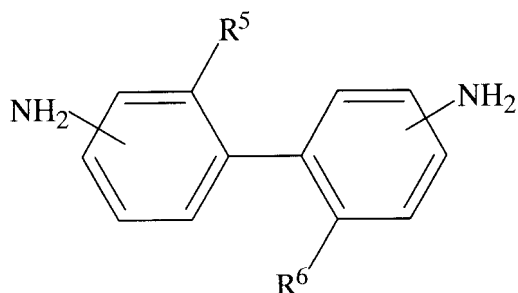
【0043】

(式中、 R^4 は、O、S、 SO_2 、 CH_2 、 CF_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 又はCOを示す)

、式(XV)：

【0044】

【化15】



(XV)

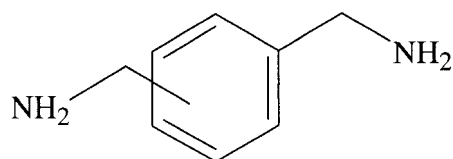
【0045】

(式中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立してH、F、 CH_3 、又は CF_3 を示す)

、式(XVI)：

【0046】

【化16】



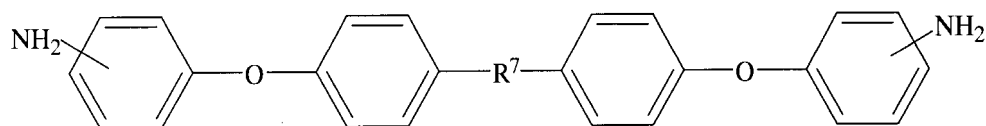
(XVI)

【0047】

、及び式(XVII)：

【0048】

【化17】



(XVII)

【0049】

(式中、 R^7 は、S、 SO_2 、 $C(CH_3)_2$ 、又は $C(CF_3)_2$ を示す)

で表される化合物が好ましい。

【0050】

上記化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができるが、これらのなかでも、本発明においては、式(XIV)中の R^4 が SO_2 であるビス(3-アミノフェニル)スルホン、式(XV)中の R^5 及び R^6 が CF_3 である2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンがより好ましい。

【0051】

10

20

30

40

50

また、本発明の封止用樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記式(VIII)～(XII I)で表される脂肪族ジアミン化合物と上記式(XIV)～(XVII)で表される芳香族ジアミン化合物以外のジアミン化合物を含有していてもよいが、本発明の目的である高い光透過性と耐光性を得るためには、反応に供されるジアミン化合物中の式(VIII)～(XIII)で表される脂肪族ジアミン化合物と式(XIV)～(XVII)で表される芳香族ジアミン化合物の総含有量は、80重量%以上が好ましく、90重量%以上がより好ましく、95重量%以上がさらに好ましく、実質的に100重量%であることがさらに好ましい。

【0052】

本発明において全脂肪族ポリイミド前駆体を合成する場合は、まず脂肪族ジアミン化合物を不活性ガス雰囲気中、有機溶媒中において0～40℃の温度でN,0-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドやN,0-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド等のシリル化剤を用いてシリル化した後、脂肪族酸二無水物を20～150℃の温度で反応させればよい。また、半脂肪族ポリイミド前駆体を合成する場合は、芳香族ジアミン化合物と脂肪族酸二無水物とを、不活性ガス雰囲気中、有機溶媒中において20～150℃の温度で縮重合反応させればよい。なお、いずれの前駆体も、反応に用いた有機溶媒の溶液として得られる。

【0053】

有機溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ピリジン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、1,4-ジオキサン等が挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0054】

式(I)～(VII)で表されるテトラカルボン酸二無水物の総モル量と、式(VIII)～(XIII)で表される脂肪族ジアミン化合物と上記式(XIV)～(XVII)で表される芳香族ジアミン化合物の総モル量の比(酸二無水物/ジアミン化合物)は、生成物の高分子量化の観点から、1.5/1.0～1.0/1.5が好ましく、1.1/1.0～1.0/1.1がより好ましい。

【0055】

ポリイミド前駆体の分子量は、1,000～100,000が好ましく、5,000～100,000がより好ましい。なお、本明細書において、ポリイミド前駆体の分子量は、ゲルろ過クロマトグラフィー(GPC)により測定される。

【0056】

ポリイミド前駆体は、塗布用の溶液にした場合、即ち、ポリイミド前駆体を15～30重量%含む溶液の25℃における粘度が200～50,000mPa・sが好ましく、500～30,000mPa・sがより好ましい。なお、本明細書において、粘度は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

【0057】

得られたポリイミド前駆体はそのまま、もしくは、シート状態でイミド化させる。なお、本明細書において、全脂肪族ポリイミド前駆体をイミド化させて得られるポリイミドを全脂肪族ポリイミド、半脂肪族ポリイミド前駆体をイミド化させて得られるポリイミドを半脂肪族ポリイミド、全芳香族ポリイミド前駆体をイミド化させて得られるポリイミドを全芳香族ポリイミドという。

【0058】

イミド化反応としては、加熱によるイミド化反応、化学反応によるイミド化反応等が挙げられるが、本発明においては、加熱によるイミド化反応を行うことが好ましい。加熱反応は、好ましくは50～400℃、より好ましくは100～300℃の温度範囲で行い、連続して行ってもよく、減圧下もしくは不活性ガス雰囲気中で行ってもよい。本発明においては、透明性確保の観点から、例えば、減圧下(好ましくは0.001～4kPa)において、100℃で1時間、150℃で1時間、200℃で3時間、240℃で3時間と連続して反応を行い、ポリイミドからなる樹脂を得ることができる。

【0059】

なお、ポリイミド前駆体をシート状態でイミド化させる場合には、例えば、前記ポリイ

10

20

30

40

50

ミド前駆体の溶液を、必要により、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒で希釈してから、表面をシリコン処理した離型シート（例えば、ポリエステルフィルム）やガラス基板等の上にキャストイング、スピンコーティング、ロールコーティングなどの方法により、適当な厚さに塗布して、前記加熱によるイミド化反応を行ってシート状に成形することができる。

【0060】

ポリイミドからなる樹脂は、光透過性が高いことから、例えば、10～500 μ m厚のシート状に成形された場合、400～700nmの波長を有する入射光に対する透過率が、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98～100%である。また、380nmの波長を有する入射光に対する透過率が、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98～100%である。なお、本明細書において、光透過性は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

10

【0061】

また、ポリイミドからなる樹脂の5%重量減少温度は、耐熱性の観点から、250℃以上が好ましく、300℃以上がより好ましい。なお、本明細書において、5%重量減少温度は、後述の実施例に記載の方法により測定される。

【0062】

かくして得られるポリイミドからなる樹脂は、光透過性が高く、耐熱性に優れるだけでなく、短波長光に対しても優れた耐光性を示すことから、例えば、青色又は白色LED素子を搭載した光半導体装置(液晶画面のバックライト、信号機、屋外の大型ディスプレイ、広告看板等)に用いられる光半導体素子封止材として好適に使用し得るものである。従って、本発明はまた、前記光半導体素子封止材を用いて光半導体素子を封止する光半導体装置を提供する。

20

【0063】

本発明の光半導体装置は、本発明の光半導体素子封止用樹脂として、イミド化させる前のポリイミド前駆体を用いて、もしくは、ポリイミド前駆体をイミド化させて得られるポリイミドを用いて、LED素子を封止することにより製造することができる。具体的には、ポリイミド前駆体を用いる場合、LED素子が搭載された基板の上に、キャストイング、スピンコーティング、ロールコーティングなどの方法により適当な厚さにポリイミド前駆体をそのまま塗布し、加熱、乾燥することにより、光半導体装置を製造することができる。また、ポリイミドを用いる場合は、例えば、LED素子が搭載された基板の上に、キャストイング、スピンコーティング、ロールコーティングなどの方法により適当な厚さに成形されたポリイミドからなるシートを積層して、ラミネータ等を用いて貼り合わせることで、光半導体装置を製造することができる。

30

【0064】

本発明の光半導体装置は、光透過性が高く、耐熱性、及び耐光性に優れる本発明のポリイミドからなる樹脂を光半導体素子封止材として含有するために、青色又は白色LED素子を搭載した光半導体装置であっても、封止材の劣化が生じることもなく、発光輝度を高い状態で長期間維持することが可能となり、好適に使用することができる。

【実施例】

40

【0065】

〔ポリイミド前駆体の粘度〕

粘度計(DV-1+、ブルックフィールド社製)を用いて、得られたポリイミド前駆体溶液をそのまま、もしくは必要によりN,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒で希釈して、ポリイミド前駆体濃度が15～30重量%となる溶液の粘度を25℃で測定を行う。

【0066】

〔ポリイミドの光透過性〕

分光光度計(U-4100、日立ハイテック社製)を用いて380nm及び400nmの入射光に対する透過率の測定を行う。

50

【0067】

〔ポリイミドの5%重量減少温度〕

熱重量／示差熱分析計(TG/DTA300、セイコー社製)を用いて、窒素気流下における5%重量減少温度を求める。

【0068】

実施例1(ポリイミド前駆体A)

4,4-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)3.29g(0.0156モル)を、N-メチル-2-ピロリドン15mLに添加して、窒素雰囲気下、0℃で溶解させた。そこに、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド4.2mLを加え、0℃で15分、さらに室温(25℃)で30分攪拌混合した。得られた無色透明溶液を再び0℃に冷却し、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物3.10g(0.0157モル)を添加し、0℃で1時間混合後、25℃で14時間攪拌して反応させ、ポリイミド前駆体A(全脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：21,900)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

10

【0069】

また、得られたポリイミド前駆体A溶液をガラス板上に、50μmの厚みになるようにアプリケーションを用いて塗布し、減圧下(1kPa)で、100℃で1時間、150℃で1時間、200℃で3時間、240℃で3時間と連続して加熱して、乾燥、硬化させてポリイミドAからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。なお、ガラス板上に塗布する際には、ポリイミド前駆体A溶液にN-メチル-2-ピロリドン11mL、N,N-ジメチルアセトアミド38mLを加えて希釈して用いた。

20

【0070】

実施例2(ポリイミド前駆体B)

2,5(2,6)-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン2.32g(0.0151モル)をN,N-ジメチルアセトアミド22mLに添加して、窒素雰囲気下、0℃で溶解させた。そこに、N,O-ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド4.1mLを加え、0℃で15分、さらに室温(25℃)で30分攪拌した。得られた無色透明溶液を再び0℃に冷却し、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物2.99g(0.0151モル)を添加し、0℃で1時間混合後、25℃で21時間攪拌して反応させ、ポリイミド前駆体B(全脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：36,300)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

【0071】

30

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体B溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドBからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0072】

実施例3(ポリイミド前駆体C)

1,4-シクロヘキサジアミン2.28g(0.0200モル)をN,N-ジメチルアセトアミド20mLに添加して、窒素雰囲気下、0℃で溶解させた。そこに、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド5.5mLを加え、0℃で15分、さらに室温(25℃)で30分攪拌した。得られた無色透明溶液を再び0℃に冷却し、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物3.96g(0.0200モル)とN,N-ジメチルアセトアミド16mLを添加し、0℃で1時間混合後、25℃で18時間攪拌して反応させ、ポリイミド前駆体C(全脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：12,500)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

40

【0073】

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体C溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドCからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0074】

実施例4(ポリイミド前駆体D)

2,5(2,6)-ビス(アミノメチル)ピシクロ[2.2.1]ヘプタン1.97g(0.0128モル)をN,N-ジメチルアセトアミド14mLに添加して、窒素雰囲気下、0℃で溶解させた。そこに、N,O-ビス(

50

トリメチルシリル)アセトアミド3.5mLを加え、0℃で15分、さらに室温(25℃)で30分攪拌した。得られた無色透明溶液を再び0℃に冷却し、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物2.50g(0.0128モル)を添加し、0℃で1時間混合後、25℃で18時間攪拌して反応させ、ポリイミド前駆体D(全脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：33,800)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

【0075】

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体D溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドDからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0076】

実施例5(ポリイミド前駆体E)

4,4'-メチレンビス(シクロヘキシル)アミン3.04g(0.0144モル)をN,N-ジメチルアセトアミド24mLに添加して、窒素雰囲気下、0℃で溶解させた。そこに、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド3.9mLを加え、0℃で15分、さらに室温(25℃)で30分攪拌した。得られた無色透明溶液を再び0℃に冷却し、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物3.04g(0.0145モル)を添加し、0℃で1時間混合後、25℃で18時間攪拌して反応させ、ポリイミド前駆体E(全脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：3,940)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

【0077】

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体E溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドEからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0078】

実施例6(ポリイミド前駆体F)

イソホロンジアミン2.81g(0.0165モル)をN,N-ジメチルアセトアミド25mLに添加して、窒素雰囲気下、0℃で溶解させた。そこに、N,O-ビス(トリメチルシリル)アセトアミド4.5mLを加え、0℃で15分、さらに室温(25℃)で30分攪拌した。得られた無色透明溶液を再び0℃に冷却し、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物3.28g(0.0165モル)を添加し、0℃で1時間混合後、25℃で18時間攪拌して反応させ、ポリイミド前駆体F(全脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：38,100)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

【0079】

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体F溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドFからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0080】

実施例7(ポリイミド前駆体G)

2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン4.04g(0.0126モル)をN,N-ジメチルアセトアミド15mLに添加して、窒素雰囲気下、25℃で溶解させた。そこに、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物2.50g(0.0126モル)を添加し、25℃で24時間攪拌し反応させ、ポリイミド前駆体G(半脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：2,750)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

【0081】

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体G溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドGからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0082】

実施例8(ポリイミド前駆体H)

ビス(3-アミノフェニル)スルホン4.00g(0.0161モル)をN,N-ジメチルアセトアミド36mLに添加して、窒素雰囲気下、25℃で溶解させた。そこに、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン

10

20

30

40

50

酸二無水物3.19g(0.0161モル)を添加し、25℃で24時間攪拌し反応させ、ポリイミド前駆体H(半脂肪族ポリイミド前駆体、分子量：3,290)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

【0083】

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体H溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドHからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0084】

比較例1(ポリイミド前駆体I)

ビス(3-アミノフェニル)スルホン4.22g(0.0170モル)をN,N-ジメチルアセトアミド18mLに添加して、窒素雰囲気下、25℃で溶解させた。そこに、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物5.00g(0.0170モル)を添加し、25℃で4日間攪拌し反応させ、ポリイミド前駆体I(全芳香族ポリイミド前駆体、分子量：4,190)溶液を得た。得られたポリイミド前駆体溶液の物性を表1に示す。

【0085】

また、ポリイミド前駆体A溶液の代わりにポリイミド前駆体I溶液を希釈せず、そのまま用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリイミドIからなるシートを得た。得られたポリイミドシートの物性を表1に示す。

【0086】

比較例2(エポキシ樹脂A)

エポキシ当量7500のビスフェノールA型のエポキシ樹脂(エピコートEP1256、ジャパンエポキシレジン社製)45重量部、エポキシ当量260の脂環型のエポキシ樹脂(EHPE3150、ダイセル化学社製)30重量部、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(硬化剤、MH-700、新日本理化社製)22重量部、及び2-メチルイミダゾール(硬化促進剤、四国化成社製)1.2重量部を、メチルエチルケトンに50重量%濃度になるように添加して、40℃で1時間攪拌することにより、塗工用のエポキシ樹脂A溶液を得た。

【0087】

得られたエポキシ樹脂Aをガラス板状に、50μmの厚みになるようにアプリケーションを用いて塗布し、常圧下(101.3kPa)150℃で30分加熱した後に、乾燥、硬化させてエポキシ樹脂シートAを得た。得られたエポキシ樹脂シートの物性を表1に示す。

【0088】

実施例9～16及び比較例3～4

次に、得られた樹脂溶液を用いて、光半導体装置を製造する。即ち、表1に示すポリイミド前駆体又はエポキシ樹脂の溶液をLED素子(C455EZ1000、発光スペクトル：420～500nm、Cree社製)が搭載されている基板に、50μmの厚みになるようにスピンコート(1500r/min、20秒)を用いて塗布し、実施例1～8及び比較例1のポリイミド前駆体については、減圧下(1kPa)で100℃で1時間、150℃で1時間、200℃で3時間、240℃で3時間と連続して加熱、比較例2のエポキシ樹脂については、常圧下(101.3kPa)150℃で30分加熱した後に、乾燥、硬化させ、実施例9～16及び比較例3～4の光半導体装置を得た。なお、実施例9で用いた樹脂は、ポリイミド前駆体A溶液にN-メチル-2-ピロリドン11mL、N,N-ジメチルアセトアミド38mLを加えて希釈したものを塗工用樹脂として用いた。

【0089】

得られたLED装置の特性を以下の試験例1の方法に従って調べた。結果を表1に示す。

【0090】

〔試験例1〕(耐光性)

各実施例及び比較例のLED装置に250mAの電流を流し、試験開始直後の輝度を瞬間マルチ測光システム(MCPD-3000、大塚電子社製)により測定した。その後、電流を流した状態で放置し、350時間経過後の輝度を同様にして測定し、下記の式に従って減衰率を算出し、耐光性を評価した。なお、減衰率が70%以上のものが耐光性が良好と判断した。

減衰率(%) = (試験開始直後の輝度 - 350時間経過後の輝度 / 試験開始直後の輝度) × 100

【0091】

【表1】

	封止用樹脂 (前駆体)	前駆体物性	シート特性			装置特性
		粘度 (mPa・s)	透過性(380nm)(%)	透過性(400nm)(%)	5%重量減少 温度(℃)	減衰率 (%)
実施例9	ポリイミド前駆体A (実施例1)	200	99.3	99.7	391	103
実施例10	ポリイミド前駆体B (実施例2)	590	99.6	99.7	392	105
実施例11	ポリイミド前駆体C (実施例3)	3750	99.5	99.6	368	111
実施例12	ポリイミド前駆体D (実施例4)	1900	97.6	98.3	408	115
実施例13	ポリイミド前駆体E (実施例5)	1180	98.4	99.0	293	95
実施例14	ポリイミド前駆体F (実施例6)	900	98.2	98.9	310	98
実施例15	ポリイミド前駆体G (実施例7)	4000	91.6	94.6	355	80
実施例16	ポリイミド前駆体H (実施例8)	1010	97.6	98.2	343	42.3
比較例3	ポリイミド前駆体I (比較例1)	25000	1.6	70.1	333	1.3
比較例4	エポキシ樹脂A (比較例2)	---	97.9	98.5	---	9.8

* 比較例4については、前駆体であるエポキシ樹脂(比較例2)溶液の粘度、エポキシ樹脂シートの5%重量減少温度の測定を行わなかった。

【0092】

以上の結果より、実施例のLED装置は比較例のLED装置に比べて減衰率が高く、耐光性に優れることが分かる。なかでも、全脂肪族ポリイミド前駆体を用いた実施例9～14は、半脂肪族ポリイミド前駆体を用いた実施例15～16に比べて、樹脂シート自身の光透過性や耐熱性も高く、低波長に対する耐光性も良好であることから、ポリイミドの主鎖を構成する芳香族基の存在量によって、光や熱が及ぼすポリイミドへの影響が大きく異なることが示唆される。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明のポリイミドからなる光半導体装置封止用樹脂は、例えば、液晶画面のバックライト、信号機、屋外の大型ディスプレイや広告看板等の半導体素子を封止するものとして好適に用いられるものである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA02 PC015 PC016 PC145 PC146 QB26 QB31 RA35 SA06 SA45
SA46 SA47 SA54 SA61 SA81 SB01 TA22 TA47 TA74 TB01
UA022 UA032 UA041 UA042 UA081 UA121 UA131 UA151 UA622 UB011
UB051 UB121 UB281 YA06 ZA51 ZA52 ZB02 ZB47
5F041 AA04 AA43 AA44 DA46