(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5751260号
(P5751260)

(45)発行日　平成27年7月22日(2015.7.22)　(24)登録日　平成27年5月29日(2015.5.29)

(51)Int.Cl.		F I	
C08L 23/20	(2006.01)	C08L	23/20
C08K 5/3492	(2006.01)	C08K	5/3492
C08K 5/01	(2006.01)	C08K	5/01
C08K 7/18	(2006.01)	C08K	7/18
C08K 7/14	(2006.01)	C08K	7/14

請求項の数 10　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2013-6084(P2013-6084)
(22)出願日　平成25年1月17日(2013.1.17)
(65)公開番号　特開2013-166926(P2013-166926A)
(43)公開日　平成25年8月29日(2013.8.29)
審査請求日　平成26年12月19日(2014.12.19)
(31)優先権主張番号　特願2012-7387(P2012-7387)
(32)優先日　平成24年1月17日(2012.1.17)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
(74)代理人　100078732
弁理士　大谷　保
(74)代理人　100119666
弁理士　平澤　賢一
(72)発明者　坂井　俊之
東京都新宿区市谷加賀町一丁目１番１号
大日本印刷株式会社内

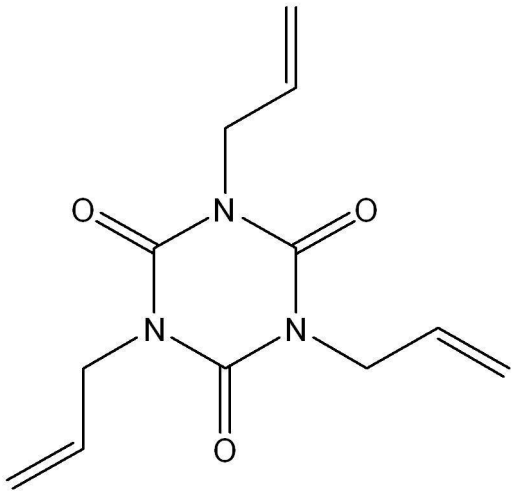
審査官　岡▲崎▼　忠

最終頁に続く

(54)【発明の名称】電子線硬化性樹脂組成物、リフレクター用樹脂フレーム、リフレクター、半導体発光装置、及び成形体の製造方法

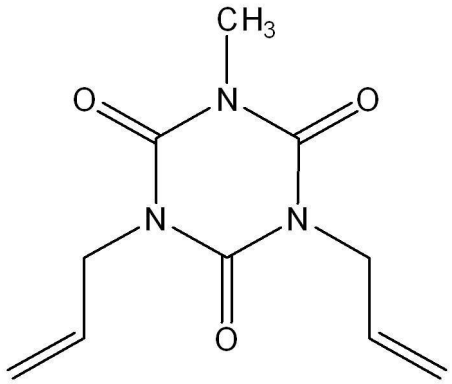
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリメチルペンテンと架橋処理剤とを含み、
前記架橋処理剤が、下記構造を示す架橋処理剤３，４及び７から選ばれる少なくとも１つである電子線硬化性樹脂組成物。
架橋処理剤３：

【化１】



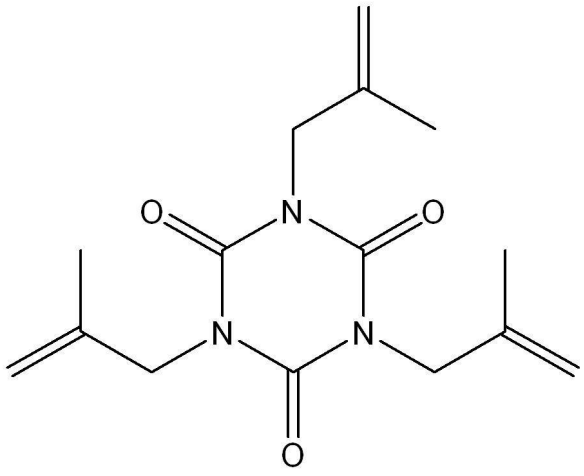
架橋処理剤４：

【化２】



架橋処理剤７：

【化３】



【請求項２】

ポリメチルペンテン１００質量部に対して前記架橋処理剤が０．１～１５質量部配合されてなる請求項１に記載の電子線硬化性樹脂組成物。

【請求項３】

白色顔料を含む請求項１又は２に記載の電子線硬化性樹脂組成物。

【請求項４】

前記白色顔料以外の無機粒子を含む請求項３に記載の電子線硬化性樹脂組成物。

【請求項５】
前記白色顔料以外の無機粒子が球状溶融シリカ粒子及び／又は異形断面ガラス繊維である請求項４に記載の電子線硬化性樹脂組成物。
【請求項６】
請求項１～５のいずれか１項に記載の電子線硬化性樹脂組成物の硬化物からなるリフレクター用樹脂フレーム。
【請求項７】
厚さが０．１～３．０ｍｍである請求項６に記載のリフレクター用樹脂フレーム。
【請求項８】
請求項１～５のいずれか１項に記載の電子線硬化性樹脂組成物の硬化物からなるリフレクター。
【請求項９】
光半導体素子と、該光半導体素子の周りに設けられ、該光半導体素子からの光を所定方向に反射させるリフレクターとを基板上に有し、
前記リフレクターの光反射面の少なくとも一部が請求項１～５のいずれか１項に記載の電子線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる半導体発光装置。
【請求項１０】
請求項１～５のいずれか１項に記載の電子線硬化性樹脂組成物に対し、射出温度２００～４００℃、金型温度２０～１００℃で射出成形する射出成形工程と、射出成形工程の前又は後に、電子線照射処理を施す電子線照射工程を含む成形体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、電子線硬化性樹脂組成物、リフレクター用樹脂フレーム、リフレクター、半導体発光装置、及び成形体の製造方法に関する。
【０００２】
従来、電子部品を基板等に実装させる方法として、所定の場所に予め半田が点着された基板上に電子部品を仮固定した後、この基板を赤外線、熱風等の手段により加熱して半田を溶融させて電子部品を固定する方法（リフロー法）が採用されている。この方法により基板表面における電子部品の実装密度を向上させることができる。
しかしながら、従来使用されてきた電子部品は耐熱性が十分とは言えず、特に赤外線加熱によるリフロー工程においては、部品表面の温度が局部的に高くなる等の問題があり、より耐熱性に優れた樹脂組成物及び電子部品が望まれていた。
【０００３】
また、半導体発光装置の一つであるＬＥＤ素子は、小型で長寿命であり、省電力性に優れることから、表示灯等の光源として広く利用されている。そして近年では、より輝度の高いＬＥＤ素子が比較的安価に製造されるようになったことから、蛍光ランプ及び白熱電球に替わる光源としての利用が検討されている。このような光源に適用する場合、大きな照度を得るために、表面実装型ＬＥＤパッケージ、即ち、アルミニウム等の金属製の基板（ＬＥＤ実装用基板）上に複数のＬＥＤ素子を配置し、各ＬＥＤ素子の周りに光を所定方向に反射させるリフレクター（反射体）を配設する方式が多用されている。
【０００４】
しかし、ＬＥＤ素子は発光時に発熱を伴うため、このような方式のＬＥＤ照明装置では、ＬＥＤ素子の発光時の温度上昇によりリフレクターが劣化してその反射率が低下することで輝度が低下し、ＬＥＤ素子の短寿命化等を招くこととなる。従って、リフレクターには耐熱性が要求されることとなる。
【０００５】
上記耐熱性の要求に応えるべく、特許文献１では、発光ダイオードのリフレクターに用いるポリマー組成物を提案し、具体的には、ポリフタルアミド、カーボンブラック、二酸化チタン、ガラス繊維、及び酸化防止剤を含むポリマー組成物を開示している。そして、

当該組成物について熱老化後の反射率を測定し、カーボンブラックを含有しないポリマー組成物に比べて、当該組成物では良好な反射率が得られ、黄変も少ないことを示している。

また、特許文献２では、光半導体素子と蛍光体等の波長変換手段とを組み合わせた光半導体装置に用いる熱硬化性光反射用樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特表２００６－５０３１６０号公報

【特許文献２】特開２００９－１４９８４５号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

しかし、特許文献２に記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物の熱老化試験は１５０℃で５００時間というより実用的な条件で検証しているが、成形時間が９０秒と熱可塑性樹脂に比べ長く、またポストキュアとして１５０℃で２時間が必要なため、生産性に問題があった。

【０００８】

特許文献１に記載のポリマー組成物の熱老化試験は１７０℃で３時間という短時間での評価であり、より長時間の実用的な条件での耐熱耐久性で良好な結果が得られるかどうかは不明である。

【０００９】

以上から、本発明は、リフロー工程において優れた耐熱性を示し、かつリフレクター等の成形体とした場合においても優れた耐熱性を発揮し得る電子線硬化性樹脂組成物、当該樹脂組成物を用いたリフレクター用樹脂フレーム、リフレクター、半導体発光装置、及び当該樹脂組成物を用いた成形方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記の発明により当該目的を達成できることを見出した。すなわち、本発明は下記の通りである。

【００１１】

［１］　ポリメチルペンテンと架橋処理剤とを含み、該架橋処理剤が、飽和もしくは不飽和の環構造を有し、少なくとも１つの環を形成する原子のうち少なくとも１つの原子が、アリル基、メタリル基、連結基を介したアリル基、及び連結基を介したメタリル基のいずれかのアリル系置換基と結合してなり、分子量が１０００以下である電子線硬化性樹脂組成物。

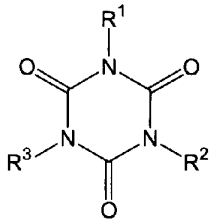
［２］　前記架橋処理剤の１つの環を形成する原子のうち少なくとも２つの原子が、それぞれ独立に、前記アリル系置換基と結合してなる［１］に記載の電子線硬化性樹脂組成物。

［３］　前記架橋処理剤の環が６員環であり当該環を形成する原子のうちの少なくとも２つの原子が、それぞれ独立に、前記アリル系置換基と結合してなり、１つのアリル系置換基が結合した原子に対して、他のアリル系置換基がメタ位の原子に結合してなる［２］に記載の電子線硬化性樹脂組成物。

【００１２】

［４］　前記架橋処理剤が下記式（１）で表される［１］～［３］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物。

【化１】



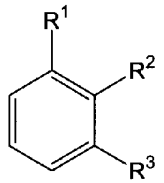
(1)

（式（１）中、Ｒ[1]～Ｒ[3]はそれぞれ独立に、アリル基、メタリル基、エステル結合を介したアリル基、及びエステル結合を介したメタリル基のいずれかのアリル系置換基である。）

【００１３】

［５］　前記架橋処理剤が下記式（２）で表される［１］～［３］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物。

【化２】



(2)

（式（２）中、Ｒ[1]～Ｒ[3]はそれぞれ独立に、アリル基、メタリル基、エステル結合を介したアリル基、及びエステル結合を介したメタリル基のいずれかのアリル系置換基である。）

【００１４】

［６］　ポリメチルペンテン１００質量部に対して前記架橋処理剤が０．１～１５質量部配合されてなる［１］～［５］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物。

［７］　白色顔料を含む［１］～［６］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物。

［８］　前記白色顔料以外の無機粒子を含む［７］に記載の電子線硬化性樹脂組成物。

［９］　前記白色顔料以外の無機粒子が球状溶融シリカ粒子及び／又は異形断面ガラス繊維である［８］に記載の電子線硬化性樹脂組成物。

［１０］　［１］～［９］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物の硬化物からなるリフレクター用樹脂フレーム。

［１１］　厚さが０．１～３．０ｍｍである［１０］に記載のリフレクター用樹脂フレーム。

［１２］　［１］～［９］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物の硬化物からなるリフレクター。

［１３］　光半導体素子と、該光半導体素子の周りに設けられ、該光半導体素子からの光を所定方向に反射させるリフレクターとを基板上に有し、前記リフレクターの光反射面の少なくとも一部が［１］～［９］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物の硬化物からなる半導体発光装置。

［１４］　［１］～［９］のいずれかに記載の電子線硬化性樹脂組成物に対し、射出温度２００～４００℃、金型温度２０～１００℃で射出成形する射出成形工程と、射出成形工程の前又は後に、電子線照射処理を施す電子線照射工程を含む成形体の製造方法。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、リフロー工程において優れた耐熱性を示し、かつリフレクター等の成形体とした場合においても優れた耐熱性を発揮し得る電子線硬化性樹脂組成物、当該樹脂組成物を用いたリフレクター用樹脂フレーム、リフレクター、半導体発光装置、及び当該樹脂組成物を用いた成形方法を提供することができる。

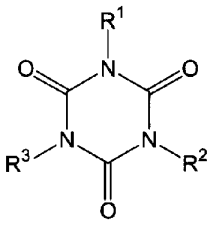
【図面の簡単な説明】
【００１６】
【図１】本発明の半導体発光装置の一例を示す概略断面図である。
【図２】本発明の半導体発光装置の一例を示す概略断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
［１．電子線硬化性樹脂組成物］
本発明の電子線硬化性樹脂組成物は、ポリメチルペンテンと特定の架橋処理剤とを含んでなる。
ポリメチルペンテンは、屈折率が１．４６とシリカ粒子の屈折率に非常に近いため、混合した際でも透過率や反射率等の光学特性の阻害を抑えることが可能である。かかる点を考慮すると、例えば、半導体発光装置のリフレクターとして使用するには好適である。
しかし、リフロー工程における耐熱性に対しては、十分でない場合があった。この問題に対し本発明では、特定の架橋処理剤をポリメチルペンテンに含有させ電子線を照射させることで、リフロー工程においても十分な耐熱性を発揮し得る樹脂組成物とすることができた。これにより、リフレクターとした際にも樹脂の融解によるリフレクターの変形を防ぐことができる。
【００１８】
ポリメチルペンテンは融点が２３２℃と高く、加工温度の２８０℃程度でも分解せずに分解温度が３００℃近辺という特性を有する。一方、このような特性を有する有機過酸化物や光重合開始剤は一般には存在しないので、有機過酸化物による架橋や紫外光による架橋は不可能である。
また、ポリメチルペンテンに対して電子線を照射（例えば、吸収線量：２００ｋＧｙ）しても架橋と同時に分子鎖の切断が進行するため、樹脂単体では有効な架橋は起こり難い。しかし、本発明に係る架橋処理剤を含有させることにより、電子線照射によって有効に架橋反応が起こるため、リフロー工程においても樹脂の溶解による変形を防ぐことができるようになる。
【００１９】
このような架橋処理剤は、飽和もしくは不飽和の環構造を有し、少なくとも１つの環を形成する原子のうち少なくとも１つの原子が、アリル基、メタリル基、連結基を介したアリル基、及び連結基を介したメタリル基のいずれかのアリル系置換基と結合してなる構造を有する。かかる構造を有する架橋処理剤を含有することで、良好な電子線硬化性を発揮し、優れた耐熱性を有する樹脂組成物とすることができる。
飽和もしくは不飽和の環構造としては、シクロ環、ヘテロ環、芳香環等が挙げられる。環構造を形成する原子の数は、３～１２であることが好ましく、５～８であることがより好ましく、６員環であることがさらに好ましい。
【００２０】
また、本発明に係る架橋処理剤の分子量は、１０００以下であり、５００以下であることが好ましく、３００以下であることがより好ましい。分子量が１０００を超えると、樹脂組成中の分散性が悪くなり、電子線を照射しても有効な架橋反応を起こすことができない。
また、環構造の数は１～３であることが好ましく、１又は２であることがより好ましく、１であることがさらに好ましい。
【００２１】
ここで、本発明に係る架橋処理剤における連結基としては、エステル結合、エーテル結合、アルキレン基、（ヘテロ）アリーレン基等が挙げられる。環を形成する原子のうちアリル系置換基と結合しない原子は、水素、酸素、窒素等が結合した状態、又は種々の置換基が結合した状態となっている。
【００２２】
本発明に係る架橋処理剤は、当該架橋処理剤の１つの環を形成する原子のうち少なくと

も２つの原子が、それぞれ独立に、アリル系置換基と結合してなることが好ましい。また環構造が６員環である場合、当該環を形成する原子のうちの少なくとも２つの原子が、それぞれ独立に、アリル系置換基と結合してなり、１つのアリル系置換基が結合した原子に対して、他のアリル系置換基がメタ位の原子に結合していることが好ましい。

さらに本発明に係る架橋処理剤は、下記式（１）又は（２）で表されることが好ましい。

【００２３】

【化３】

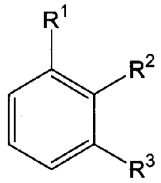


(1)

（式（１）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}はそれぞれ独立に、アリル基、メタリル基、エステル結合を介したアリル基、及びエステル結合を介したメタリル基のいずれかのアリル系置換基である。）

【００２４】

【化４】



(2)

（式（２）中、Ｒ^{1}～Ｒ^{3}はそれぞれ独立に、アリル基、メタリル基、エステル結合を介したアリル基、及びエステル結合を介したメタリル基のいずれかのアリル系置換基である。）

【００２５】

上記式（１）で表される架橋処理剤としてはトリアリルイソシアヌレート、メチルジアリルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌル酸、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート等が挙げられる。

上記式（２）で表される架橋処理剤としてはオルトフタル酸のジアリルエステル、イソフタル酸のジアリルエステル等が挙げられる。

【００２６】

本発明に係る架橋処理剤は、ポリメチルペンテン１００質量部に対して０．１～１５質量部配合されてなることが好ましく、０．５～５質量部配合されてなることがより好ましく、０．１～２．５質量部配合されてなることがさらに好ましい。０．１～１５質量部配合されてなることで、ブリードアウトすることなく架橋を効果的に進行させることができる。

【００２７】

ポリメチルペンテン樹脂としては４－メチルペンテン－１の単独重合体が好ましいが、４－メチルペンテン－１と他のα－オレフィン、例えばエチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、１－デセン、１－ドデセン、１－テトラデセン、１－オクタデセン、１－エイコセン、３－メチル－１－ブテン、３－メチル－１－ペンテン等の炭素数２ないし２０のα－オレフィンとの共重合体で、４－メチル－１－ペンテンを９０モル％以上含む４－メチルペンテン－１を主体とした共重合体でもよい。

４－メチルペンテン－１の単独重合体の分子量はゲルパーミッションクロマトグラフィ

ーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量Ｍｗが１，０００以上、特に５，０００以上が好ましい。

【００２８】

本発明の電子線硬化性樹脂組成物においては、白色顔料を含むことが好ましい。白色顔料を含むことで、リフレクター等の用途に供することができる。また、白色顔料以外の無機粒子を含むことが好ましい。この白色顔料以外の無機粒子としては、球状溶融シリカ粒子、異形断面ガラス繊維、その他のガラス繊維等が挙げられ、球状溶融シリカ粒子及び／又は異形断面ガラス繊維好ましい。このような電子線硬化性樹脂組成物は、特にリフレクター用に好適である。

【００２９】

本発明に係る白色顔料としては、酸化チタン、硫化亜鉛、酸化亜鉛、硫化バリウム、チタン酸カリウム等を単独もしくは混合して使用することが可能で、なかでも酸化チタンが好ましい。白色顔料の含有量は、ポリメチルペンテン樹脂１００質量部に対し、５～２００質量部であることが好ましく、１０～１５０質量部であることがより好ましく、２０～８０質量部であることがさらに好ましい。

【００３０】

白色顔料の平均粒径は成形性を考慮し、かつ高い反射率を得る観点から一次粒度分布において０．１０～０．５０μｍであることが好ましく、０．１０～０．４０μｍであることがより好ましく、０．２１～０．２５μｍであることがさらに好ましい。平均粒径は、レーザー光回折法による粒度分布測定における質量平均値Ｄ５０として求めることができる。

【００３１】

本発明に係る球状溶融シリカ粒子及び異形断面ガラス繊維は、通常熱可塑樹脂組成物及びエポキシ樹脂、アクリル樹脂、シリコーン樹脂のような熱硬化樹脂組成物に配合されるものを単独もしくは混合して、使用することができる。

【００３２】

ここで、「球状溶融シリカ粒子」の「球状」とは、ガラス繊維のような繊維状、凹凸差の大きな形状、厚みの薄い薄片状といった形状でなく、中心からの表面までの最大距離と最小距離とが同程度である形状をいい、具体的には、下記平均球形度が０．８以上の略球形もしく球形をいう。略球形もしく球形といった形状であることで、異方性が無く、高充填することができ、かつ金型への流動性、耐金型摩耗性等にも優れる。

【００３３】

上記平均球形度は、例えば、日本電子社製走査型電子顕微鏡「ＦＥ－ＳＥＭ、モデルＪＳＭ－６３０１Ｆ」にて撮影した粒子像を画像解析して測定することができる。すなわち、粒子の投影面積（Ａ）と周囲長（ＰＭ）を写真から測定する。周囲長（ＰＭ）に対応する真円の面積を（Ｂ）とすると、その粒子の真円度はＡ／Ｂとして表示できる。そこで、試料粒子の周囲長（ＰＭ）と同一の周囲長を持つ真円を想定すると、ＰＭ＝２πｒ、Ｂ＝πｒ^{2}であるから、Ｂ＝π×（ＰＭ／２π）^{2}となり、個々の粒子の球形度は、球形度＝Ａ／Ｂ＝Ａ×４π／（ＰＭ）^{2}として算出することができる。このようにして得られた任意の粒子２００個の球形度を求めその平均値を粉末の平均球形度とする。なお、通常の市販品で「球状（球形）」である旨が表示されているものは、平均球形度が０．８以上になっている。

【００３４】

球状溶融シリカ粒子は、例えば炉内の溶融ゾーンに形成させた火炎中に、二酸化ケイ素粉末原料（例えば珪石粉末）を粉末状態で空気等のキャリアガスに同伴させ、バーナーから噴射する工程を経て製造される。一般的には、市販品を使用することができる。

【００３５】

球状溶融シリカ粒子の体積平均粒径は耐熱性と成形性のバランスの観点から０．１～５００μｍであることが好ましく、１～２００μｍであることがより好ましく、５～１５０μｍであることがさらに好ましい。当該体積平均粒径は、レーザー光回折法による粒度分

布測定における質量平均値Ｄ５０として求めることができる。

【００３６】

また、「異形断面ガラス繊維」とは、断面の短径と長径が異なる断面形状を有する繊維をいう。樹脂流れ方向（ＭＤ）とその垂直方向（ＴＤ）にほぼ等しく補強することができるため成形物の反り防止に優れる。

本発明においては、断面の短径Ｄ１が０．５～２５μｍ、長径Ｄ２が０．６～３００μｍ、Ｄ１に対するＤ２の比Ｄ２／Ｄ１が１．２～３０である断面形状を有する平均繊維長０．７５～３００μｍのガラス繊維であることが好ましい。当該繊維径および繊維長は、ガラス繊維積層体の任意な点からランダムに所定量のガラス繊維を抜き取り、抜き取った繊維を乳鉢等で粉砕し、画像処理装置により計測することで求めることができる。

【００３７】

球状溶融シリカ粒子及び／又は異形断面ガラス繊維の含有量は、ポリメチルペンテン樹脂１００質量部に対し、１０～３００質量部であることが好ましく、３０～２００質量部であることがより好ましく、５０～１２０質量部であることがさらに好ましい。

【００３８】

本発明の電子線硬化性樹脂組成物は、既述のポリメチルペンテン樹脂及び架橋処理剤と、必要に応じて、球状溶融シリカ粒子、異形断面ガラス繊維及びその他のガラス繊維の少なくともいずれかの無機粒子と、白色顔料とを既述のような所定比で混合して作製することができる。混合方法としては、２本ロールあるいは３本ロール、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー等の撹拌機、ポリラボシステムやラボプラストミル等の溶融混練機等の公知の手段を適用することができる。これらは常温、冷却状態、加熱状態、常圧、減圧状態、加圧状態のいずれで行ってもよい。

【００３９】

なお、本発明の効果を損なわない限り、種々の添加剤を含有させることができる。例えば、樹脂組成物の性質を改善する目的で、種々のウィスカー、シリコーンパウダー、熱可塑性エラストマー、有機合成ゴム、脂肪酸エステル、グリセリン酸エステル、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の内部離型剤や、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系、イソシアヌレート系、シュウ酸アニリド系、ベンゾエート系、ヒンダートアミン系、ベンゾトリアゾール系、フェノール系等の酸化防止剤や、ヒンダードアミン系、ベンゾエート系等の光安定剤といった添加剤を配合することができる。

【００４０】

本発明の電子線硬化性樹脂組成物を用いることで、種々の成形体を成形することができ、より厚みの薄い成形体（例えば、リフレクター）を作製することもできる。

このような成形体は、本発明の成形方法により製造することが好ましい。すなわち、本発明の電子線硬化性樹脂組成物に対し、シリンダー温度２００～４００℃、金型温度２０～１００℃で射出成形する射出成形工程と、射出成形工程の前又は後に、電子線照射処理を施す電子線照射工程を含む成形方法により作製することが好ましい。

なお、成形性を損なわない限りは、電子線照射による架橋反応は成形前に行うことができる。

【００４１】

電子線の加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得る。例えば、厚みが１ｍｍ程度の成型物の場合は通常加速電圧２５０～２０００ｋＶ程度で未硬化樹脂層を硬化させることが好ましい。なお、電子線の照射においては、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、基材として電子線により劣化する基材を使用する場合には、電子線の透過深さと樹脂層の厚みが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定することにより、基材への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による基材の劣化を最小限にとどめることができる。また、電子線を照射する際の吸収線量は樹脂組成物の組成により適宜設定されるが、樹脂層の架橋密度が飽和する量が好ましく、１０～４００ｋＧｙであることが好ましく、５０～２００ｋＧｙであることがより好ましい。さらに、電子線源としては、特に制限はなく、例えばコックロフトワルトン型、バンデグラフト型

、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器を用いることができる。

【００４２】

以上のような本発明の電子線硬化性樹脂組成物は、基材上に塗布し硬化させた複合材料や電子線硬化性樹脂組成物の硬化物として種々の用途に適用することができる。例えば、耐熱性絶縁膜、耐熱性離型シート、耐熱性透明基材、太陽電池の光反射シートやＬＥＤを始めとした照明やテレビ用の光源のリフレクターとして適用することができる。

【００４３】

［２．リフレクター用樹脂フレーム］

本発明のリフレクター用樹脂フレームは既述の本発明の電子線硬化性樹脂組成物を成形した硬化物からなる。具体的には、本発明のリフレクター用樹脂をペレットとし、射出成形により所望の形状の樹脂フレームとすることで、本発明のリフレクター用樹脂フレームが製造される。リフレクター用樹脂フレームの厚さは０．１～３．０ｍｍであることが好ましく、０．１～１．０ｍｍであることがより好ましく、０．１～０．５ｍｍであることがさらに好ましい。

【００４４】

本発明の電子線硬化性樹脂組成物においては、例えば形状が異方性であるガラス繊維を用いて作製した樹脂フレームに比べてより厚みの小さい樹脂フレームを作製することができる。具体的には０．１～３．０ｍｍの厚みの樹脂フレームを作製することができる。また、このようにして成形してなる本発明のリフレクター用樹脂フレームは、厚みを小さくしても、ガラス繊維等の異方性のフィラーを含むことに起因する反りの発生がないため、形態安定性や取り扱い性にも優れる。

【００４５】

本発明のリフレクター用樹脂フレームは、これにＬＥＤチップを載せてさらに公知の封止剤により封止を行い、ダイボンディングを行なって所望の形状にすることで、半導体発光装置とすることができる。なお、本発明のリフレクター用樹脂フレームは、リフレクターとして作用するが、半導体発光装置を支える枠としても機能している。

【００４６】

なお、本発明のリフレクター用樹脂フレームにおいては球状溶融シリカ粒子を含有させることで、ポーラスなシリカ粒子を配合した場合に比べて当該フレームを製造する工程において水による発泡が抑えられるため、不良を生じるほどの微細孔が形成されることがない。従って、当該フレームを用いた製品（例えば、半導体発光素子）において、微細孔に起因した不良が生じ難くなるため、当該製品としての耐久性を向上させることができる。

【００４７】

［３．リフレクター］

本発明のリフレクターは、既述の本発明の電子線硬化性樹脂組成物を硬化した硬化物からなる。

当該リフレクターは、後述する半導体発光装置と組み合わせて用いてよいし、他の材料からなる半導体発光装置（ＬＥＤ実装用基板）と組み合わせて用いてもよい。

本発明のリフレクターは、主として、半導体発光装置のＬＥＤ素子からの光をレンズ（出光部）の方へ反射させる作用を有する。リフレクターの詳細については、本発明の半導体発光装置に適用されるリフレクター（後述するリフレクター１２）と同じであるためここでは省略する。

【００４８】

なお、本発明のリフレクターは球状溶融シリカ粒子を含有させることで、当該リフレクターを製造する工程において水による発泡が抑えられるため、不良を生じるほどの微細孔が形成されることがない。従って、当該リフレクターを用いた製品（例えば、半導体発光素子）において、微細孔に起因した不良が生じ難くなるため、当該製品としての耐久性を向上させることができる。

上記のように、球状溶融シリカ粒子を含有させた電子線硬化性樹脂組成物を用いてリフ

レクターを形成した半導体発光素子は、当該リフレクターに不良を生じるほどの微細孔が形成されることがないため、微細孔に起因した不良が生じ難くなる。そのため、当該製品としての耐久性が向上することになる。

【００４９】

［４．半導体発光装置］

本発明の半導体発光装置は、図１に例示するように、光半導体素子（例えばＬＥＤ素子）１０と、この光半導体素子１０の周りに設けられ、光半導体素子１０からの光を所定方向に反射させるリフレクター１２とを基板１４上に有してなる。そして、リフレクター１２の光反射面の少なくとも一部（図１の場合は全部）が既述の本発明のリフレクター組成物の硬化物で構成されてなる。

【００５０】

光半導体素子１０は、放射光（一般に、白色光ＬＥＤにおいてはＵＶ又は青色光）を放出する、例えば、ＡｌＧａＡｓ、ＡｌＧａＩｎＰ、ＧａＰ又はＧａＮからなる活性層を、ｎ型及びｐ型のクラッド層により挟んだダブルヘテロ構造を有する半導体チップ（発光体）であり、例えば、一辺の長さが０．５ｍｍ程度の六面体の形状をしている。そして、ワイヤーボンディング実装の形態の場合には、リード線１６を介して不図示の電極（接続端子）に接続されている。

【００５１】

リフレクター１２の形状は、レンズ１８の端部（接合部）の形状に準じており、通常、角形、円形、楕円形等の筒状又は輪状である。図１の概略断面図においては、リフレクター１２は、筒状体（輪状体）であり、リフレクター１２のすべての端面が基板１４の表面に接触、固定されている。

なお、リフレクター１２の内面は、光半導体素子１０からの光の指向性を高めるために、テーパー状に上方に広げられていてもよい（図１参照）。

また、リフレクター１２は、レンズ１８側の端部を、当該レンズ１８の形状に応じた形に加工された場合には、レンズホルダーとしても機能させることができる。

【００５２】

リフレクター１２は、図２に示すように、光反射面側だけを本発明の電子線硬化性樹脂組成物からなる光反射層１２ａとしてもよい。この場合、光反射層１２ａの厚さは、熱抵抗を低くする等の観点から、５００μｍ以下とすることが好ましく、３００μｍ以下とすることがより好ましい。光反射層１２ａが形成される部材１２ｂは、公知の耐熱性樹脂で構成することができる。

【００５３】

既述のようにリフレクター１２上にはレンズ１８が設けられているが、これは通常樹脂製であり、目的、用途等により様々な構造が採用され、着色されることもある。

【００５４】

基板１４とリフレクター１２とレンズ１８とで形成される空間部は、透明封止部であってよいし、必要により空隙部であってもよい。この空間部は、通常、透光性及び絶縁性を与える材料等が充填された透明封止部であり、ワイヤーボンディング実装において、リード線１６に直接接触することにより加わる力、及び、間接的に加わる振動、衝撃等により、光半導体素子１０との接続部、及び／又は、電極との接続部からリード線１６が外れたり、切断したり、短絡したりすることによって生じる電気的な不具合を防止することができる。また、同時に、湿気、塵埃等から光半導体素子１０を保護し、長期間に渡って信頼性を維持することができる。

【００５５】

この透光性及び絶縁性を与える材料（透明封止剤組成物）としては、通常、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これらのうち、耐熱性、耐候性、低収縮性及び耐変色性の観点から、シリコーン樹脂が好ましい。

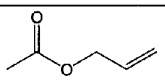
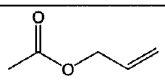
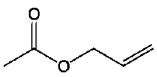
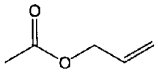
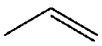
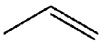
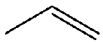
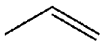
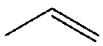
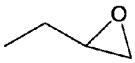
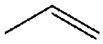
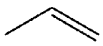
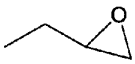
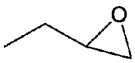
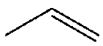
【００５６】

以下に、図１に示す半導体発光装置の製造方法の一例について説明する。
まず、上記本発明の反射材樹脂組成物を、所定形状のキャビティ空間を備える金型を用いたトランスファー成形、圧縮成形、射出成形等により、所定形状のリフレクター１２を成形する。その後、別途、準備した光半導体素子１０、電極及びリード線１６を、接着剤又は接合部材により基板１４に固定し、さらにリフレクター１２に基板１４上に固定する。次いで、基板１４及びリフレクター１２により形成された凹部に、シリコーン樹脂等を含む透明封止剤組成物を注入し、加熱、乾燥等により硬化させて透明封止部とする。その後、透明封止部上にレンズ１８を配設して、図１に示す半導体発光装置が得られる。
なお、透明封止剤組成物が未硬化の状態でレンズ１８を載置してから、組成物を硬化させてもよい。

【実施例】
【００５７】
次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。
なお、本実施例１～１５及び比較例１～１２において使用した材料は下記の通りである。
【００５８】
（Ａ）樹脂
ポリメチルペンテン樹脂　：ＴＰＸ　ＲＴ１８（三井化学（株）製、分子量：ＭＷ５０万～６０万）
シクロポリオレフィンコポリマー樹脂　：ＣＯＣ　ＡＰＬ６０１５（三井化学（株）製、ガラス転移温度１４５℃）
ポリブチレンテレフタレート樹脂：ノバデュラン　５００８（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製、固有粘度〔η〕＝０．９ｄｌ／ｇ、溶融温度２２４℃）
【００５９】
（Ｂ）架橋処理剤
架橋処理剤については下記の通りである。また、下記架橋処理剤のうち構造が特定できるものについては、下記表１－１、１－２及び化学式を以下に示す。
【００６０】
架１：ダップモノマー（オルトフタル酸のジアリルエステル）　ダイソー社製
架２：ダップ１００モノマー（イソフタル酸のジアリルエステル）　ダイソー社製
架３：ＴＡＩＣ（トリアリルイソシアヌレート）　日本化成社製
架４：ＭｅＤＡＩＣ（メチルジアリルイソシアヌレート）　四国化成社製
架５：ＤＡ－ＭＧＩＣ（ジアリルモノグリシジルイソシアヌル酸）　四国化成社製
架６：ＭＡ－ＤＧＩＣ（モノアリルジグリシジルイソシアヌレート）　四国化成社製
架７：ＴＭＡＩＣ（トリメタリルイソシアヌレート）日本化成社製
架８：ＲＩＣＯＮ１５３（ポリブタジエン）　サートマー社製
架９：ＲＩＣＯＮ１５４（ポリブタジエン）　サートマー社製
架１０：ＲＩＣＯＮ１５７（ポリブタジエン）　サートマー社製
架１１：ＴＡＩＣプレポリマー（トリアリルイソシアヌレートプレポリマー）　日本化成社製
架１２：ＴＥＰＩＣ（１，３，５－トリスグリシジルイソシアヌル酸）　日産化学社製
架１３：ＴＥＰＩＣ－ＰＡＳ（１，３，５－トリスグリシジルイソシアヌル酸と無水フタル酸の混合物）　日産化学社製
架１４：１，３，５－トリス（２－カルボキシエチル）イソシアヌル酸アクリレート
架１５：Ｍ３１５（イソシアヌル酸ＥＯ変性トリアクリレート）　東亞合成社製
架１６：ＤＰＨＡ（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）　日本化薬製
【００６１】

【表１】

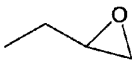
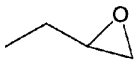
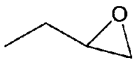
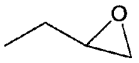
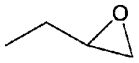
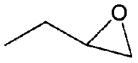
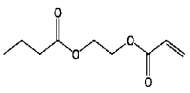
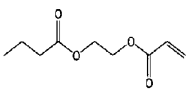
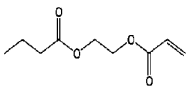
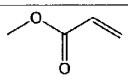
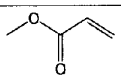
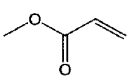
表1-1

	架橋処理剤又は架橋助剤（分子量）	構造			
		式	R^1	R^2	R^3
架橋処理剤1	ダップモノマー（ 246.3 ）	式(2)			−
架橋処理剤2	ダップ 100 モノマー（ 246.3 ）	式(2)		−	
架橋処理剤3	TAIC（ 249.3 ）	式(1)			
架橋処理剤4	MeDAIC（ 223.2 ）	式(1)	CH_3		
架橋処理剤5	DA-MGIC（ 265.3 ）	式(1)			
架橋処理剤6	MA-DGIC（ 281.3 ）	式(1)			
架橋処理剤7	TMAIC（ 291.4 ）	式(1)			

【００６２】

【表２】

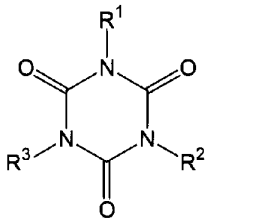
表1-2

	架橋処理剤又は架橋助剤（分子量）	構造			
		式	R^1	R^2	R^3
架橋処理剤8	RICON153（ 4,700 ）	式(3)	ポリブタジエン骨格でアリル基が多数存在		
架橋処理剤9	RICON154（ 5,200 ）	式(3)	ポリブタジエン骨格でアリル基が多数存在		
架橋処理剤10	RICON157（ 1,800 ）	式(3)	ポリブタジエン骨格でアリル基が多数存在		
架橋処理剤11	TAICプレポリマー（ 3,000 以上）	式(1)で表される環構造が多数存在			
架橋処理剤12	TEPIC（ 297 ）	式(1)			
架橋処理剤13	TEPIC－PAS	式(1)			
架橋処理剤14	CIC酸アクリレート（ 639.6 ）	式(1)			
架橋処理剤15	M315（ 423 ）	式(1)			
架橋処理剤16	DPHA（ 578 ）	式(4)	-		

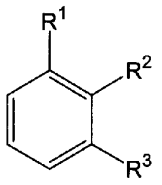
【００６３】

表１－１及び表１－２中の構造を示す式（１）～（４）は下記の通りである。

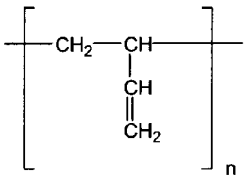
【化５】



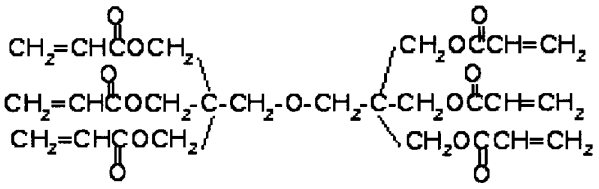
(1)



(2)



(3)



(4)

【００６４】
（Ｃ）無機粒子
異形断面ガラス繊維：ＣＳＧ３ＰＡ－８２０（日東紡（株）製、繊維長３ｍｍ）
【００６５】
（Ｄ）白色顔料
酸化チタン粒子　　：ＰＦ－６９１（石原産業（株）製　ルチル型構造　平均粒径０．２１μｍ）
【００６６】
（Ｅ）添加剤
シランカップリング剤：ＫＢＭ－３０３（信越化学（株）製）
離型剤　　：ＳＺ－２０００（堺化学（株）製）
酸化防止剤　　：ＩＲＧＡＮＯＸ１０１０（ＢＡＳＦ・ジャパン（株）製）
加工安定剤　　：ＩＲＧＡＦＯＳ１６８（ＢＡＳＦ・ジャパン（株）製）
【００６７】
［実施例１～１５、比較例１～１２］
表２、表３、表４に示すように各種材料を配合、混練し、樹脂組成物を得た。なお、混練はポリラボシステム（バッチ式２軸）で行った。
これらの組成物につき、２５０℃、３０秒、２０ＭＰａの条件で、７５０ｍｍ×７５０ｍｍ×厚さ０．２ｍｍにプレス成形し、成形体を作製した。
この成形体に、加速電圧を２５０ｋＶで所定の吸収線量にて電子線を照射した。これらの下記諸特性を評価した。結果を下記表２、表３、表４に示す。
【００６８】
（評価１）
・貯蔵弾性率
成形後の試料を、ＲＳＡIII（ＴＡ　ＩＮＳＴＲＵＭＥＮＴＳ製）により、測定温度２５～３００℃、昇温速度５℃／ｍｉｎ、Ｓｔｒａｉｎ　０．１％の条件にて測定した。２６０℃での貯蔵弾性率を下記表２及び表３に示す。

【００６９】
（評価２）
・リフロー耐熱
成形後の試料を、試料表面の最高温度が２６０℃で１０秒保持するように設定した小型窒素雰囲気リフロー装置ＲＮ－Ｓ（松下電工製）を通し、変形の有無を寸法変化率（縦方向の変化率と横方向の変化率の和）より評価した。結果を下記表４に示す。
【００７０】
（評価３）
・長期耐熱
成形後の試料を、１５０℃で２４時間、５００時間放置する前と放置した後で、波長２３０～７８０ｎｍにおける光反射率を分光光度計ＵＶ－２５５０（島津製作所製）を使用して測定した。表４には、波長４５０ｎｍの結果を示す。
【００７１】

【表３】

表2

			実施例							比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
材料配合	樹脂	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	架橋処理剤	種類	架１	架２	架３	架４	架５	架６	架７	架８	架９	架１０	架１１	架１２	架１３	架１４	架１５	架１６
		質量部	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
貯蔵弾性率/kPa	電子線吸収線量	100kGy	測定不能	128	143	158	104	測定不能	測定不能	測定不能								
		200kGy	測定不能	9	169	4	29	測定不能	測定不能	測定不能								
		400kGy	0.11	19	358	18	20	12	67	測定不能								

【００７２】

【表４】

表3

			実施例							比較例	
			8	9	10	11	12	13		10	
材料配合	樹脂	質量部	100	100	100	100	100	100		100	
	架橋処理剤	種類	架３								
		質量部	0.5	1	2	3	5	10		0	
貯蔵弾性率 /kPa	電子線吸収線量	50kGy	測定不能	22	60	80	155	213		測定不能	
		100kGy	測定不能	30	143	150	508	675		測定不能	
		200kGy	1	40	169	248	787	2270		測定不能	

【００７３】

【表５】

表4

組成(質量部)			実施例		比較例	
			14	15	11	12
材料配合	樹脂	ポリメチルペンテン TPX RT-18	100	100		
		シクロポリオレフィンコポリマー APL6015			100	
		ポリブチレンテレフタレート ノバデュラン 5008				100
	架橋処理剤	架3:TAIC(トリアリルイソシアヌレート)	2	2	2	2
	無機粒子	異形断面ガラス CSG3PA-820		60	60	60
	白色顔料	酸化チタン PF-691	45	45	45	45
	添加剤	KBM-303	1.5	1.5	1.5	1.5
		SZ-2000	0.5	0.5	0.5	0.5
		IRGANOX1010	1	1	1	1
		IRGAFOS168	0.5	0.5	0.5	0.5
	電子線吸収線量 (kGy) @加速電圧 250kV		100	100	100	100
評価結果	リフロー耐熱 MAX 260℃ 寸法変化率	縦+横	0.7%	0.1%	0.6%	0.3%
	長期耐熱 150℃ 反射率 @450nm	初期※	96%	95%	85%	94%
		24h 後	94%	92%	84%	92%
		500h 後	86%	83%	76%	82%

※「初期」とは、150℃で放置する前を意味する。

【００７４】

表２および表３より、本発明の樹脂組成物は特定の架橋処理剤の存在下で電子線照射を行うことより、高温度域でも溶融せず、貯蔵弾性率を求めることができた。これより、特定の架橋処理剤の存在下で電子線照射を行うことより、有効な架橋反応が進行することが確認された。

表３より、架橋処理剤の量、電子線照射量の増加に伴い貯蔵弾性率も増加することが確認された。これより、架橋度が架橋処理剤の量、電子線照射量に依存することが確認された。

なお、樹脂と架橋処理剤のみの樹脂組成物の場合には、架橋処理剤の量が増えるとプレス成形が困難になる傾向が見られたが、その樹脂組成物に無機粒子や白色顔料を配合することで、プレス成型できた。

また表４より、電子線照射した反射用樹脂組成物においても、リフロー試験による形状変化が著しく軽減された。また長期耐熱性に優れることが確認された。特に、樹脂の種類が異なる実施例１５、比較例１１及び比較例１２の結果を比較すると、実施例１５が寸法安定性及び長期耐熱性に最も優れていることがわかる。

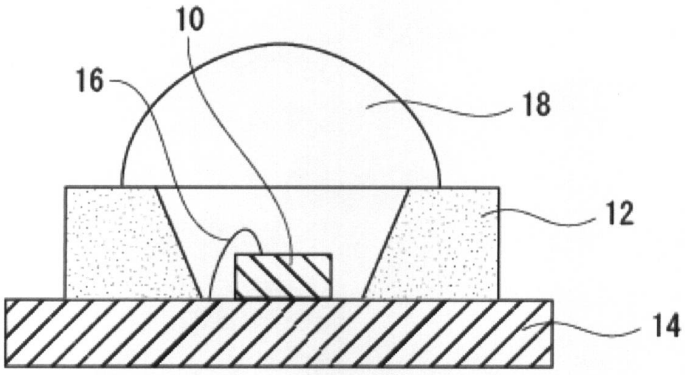
以上から、本発明の樹脂組成物は、リフレクターや半導体発光装置用の反射材に有用であるといえる。

【符号の説明】

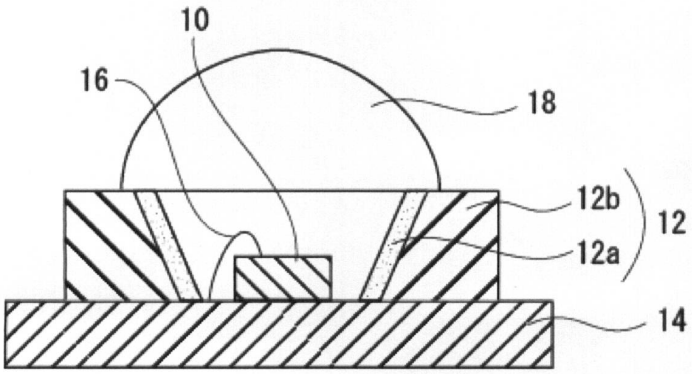
【００７５】

１０・・・光半導体素子
１２・・・リフレクター
１４・・・基板
１６・・・リード線
１８・・・レンズ

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C08J	*7/00*	*(2006.01)*	C08J	7/00	302
C08K	*5/12*	*(2006.01)*	C08J	7/00	CES
H01L	*33/60*	*(2010.01)*	C08K	5/12	
			H01L	33/00	432

(56)参考文献 特開昭６０－１３５４１５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０５４３３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０２４１０９（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－００８９７２（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２９５０４３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１１／０５５８０３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

C08L	23／00－23／36
C08J	7／00－7／18
C08K	5／00－5／59
	7／00－7／28
H01L	33／00