



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I511996 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：100103549

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08G59/40 (2006.01)

C08G59/24 (2006.01)

H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2010/02/01 日本

2010-019927

(71)申請人：戴西爾化學工業股份有限公司 (日本) DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：竹中洋登 TAKENAKA, HIROTO (JP)；巽淳郎 TATSUMI, ATSUO (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

(56)參考文獻：

US 2007/0265427A1

審查人員：王宗偉

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 24 頁

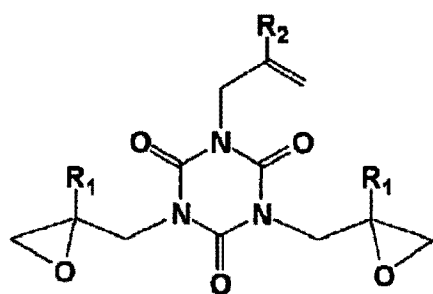
(54)名稱

硬化性環氧樹脂組成物

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

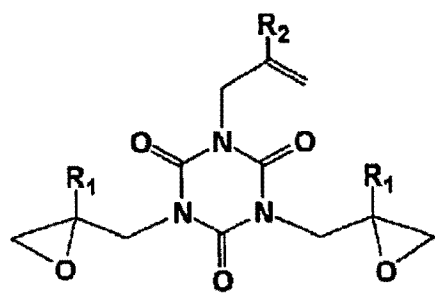
(57)摘要

本發明提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵為包括脂環式環氧化合物(A)、下式(1)[式中， R_1 及 R_2 表示氫原子或碳數 1~8 之烷基]所代表之單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)與硬化劑(C)或硬化觸媒(D)；及提供一種將該硬化性環氧樹脂組成物硬化而得之硬化物等。脂環式環氧化合物(A)之脂環環氧基較佳為環氧環己烷基。

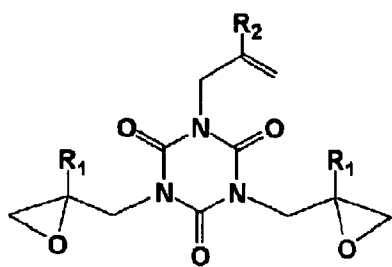


(1)

The present invention provides a curable epoxy resin composition characterized by comprising alicyclic epoxy compound (A), monoallyl diglycidyl isocyanurate compound (B) represented by following formula (1) (wherein R_1 and R_2 represent hydrogen atom or C_{1-8} alkyl group) and hardener (C) or curable catalyst (D); as well as provides a cured article obtained from curing the said curable epoxy resin composition. Preferably, the alicyclic epoxy group of the alicyclic epoxy compound (A) is cyclohexene oxide group.



(1)



(1)

發明專利說明書

PD1117397(11)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100/03549

※申請日：100.1.31

※IPC 分類：

C08G 59/40 (2006.01)

59/24 (2006.01)

H01L 33/56 (2006.01)

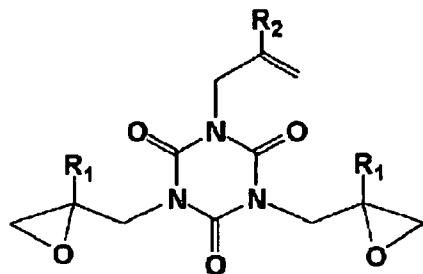
一、發明名稱：(中文/英文)

硬化性環氧樹脂組成物

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

二、中文發明摘要：

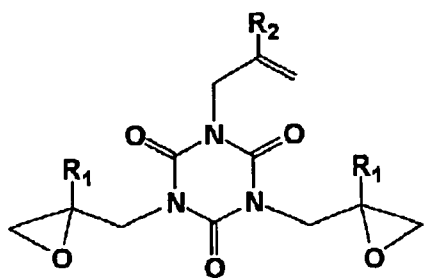
本發明提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵為包括脂環式環氧化合物(A)、下式(1)[式中， R_1 及 R_2 表示氫原子或碳數1~8之烷基]所代表之單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)與硬化劑(C)或硬化觸媒(D)；及提供一種將該硬化性環氧樹脂組成物硬化而得之硬化物等。脂環式環氧化合物(A)之脂環環氧基較佳為環氧環己烷基。



(1)

三、英文發明摘要：

The present invention provides a curable epoxy resin composition characterized by comprising alicyclic epoxy compound (A), monoallyl diglycidyl isocyanurate compound (B) represented by following formula (1) (wherein R_1 and R_2 represent hydrogen atom or C_{1-8} alkyl group) and hardener (C) or curable catalyst (D); as well as provides a cured article obtained from curing the said curable epoxy resin composition. Preferably, the alicyclic epoxy group of the alicyclic epoxy compound (A) is cyclohexene oxide group.



(1)

—

-



•

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於硬化性環氧樹脂組成物、將該硬化性環氧樹脂組成物硬化而成之硬化物、由該硬化性環氧樹脂組成物構成之光半導體密封用樹脂組成物、以及使用該硬化性環氧樹脂組成物以密封光半導體元件的光半導體裝置。本發明之硬化性環氧樹脂組成物可用來作為光半導體密封材、接著劑、電絕緣材、積層板、塗層、印墨、塗料、密封劑、光阻、複合材料、透明基材、透明薄片、透明薄膜、光學元件、光學透鏡、光學構件、光造形、電子紙、觸控面板、太陽電池基板、光學波導、導光板、全像記憶體等。

【先前技術】

近年來光半導體裝置朝高輸出化進展，在用於光半導體裝置的樹脂方面要求高耐熱性。例如，在藍色・白色用光半導體密封材，因由光半導體元件所發出的光及熱導致樹脂變黃成為問題。密封樹脂由於發生變黃，吸收由光半導體元件所發出的光且從裝置射出的光度減低。

迄今，已知使用含單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯與雙酚 A 型環氧樹脂之組成物作為耐熱性提升的手段（專利文獻 1）。然而，將此等材料用於高輸出的藍色・白色用光半導體之密封材時，因由光半導體元件所發出的光及熱致使進行著色，且本來應輸出的光被吸收至已著色的樹脂，結果有經時性裝置之光度降低的問題點。

先前技術文獻

專利文獻

專利文獻 1 特開 2000-344867 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

本發明之目的為提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其可得到發揮高耐熱性、耐光性、透明性及耐龜裂性之硬化物，例如能夠得到適合作為高輸出之藍色・白色用光半導體裝置的密封材之樹脂。

本發明之另一目的為提供一種將該硬化性環氧樹脂組成物硬化而成的發揮高耐熱性、耐光性、透明性及耐龜裂性之硬化物。

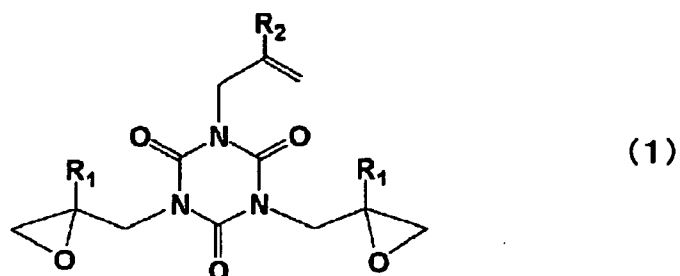
又，本發明之另一目的為提供一種由該硬化性環氧樹脂組成物所構成的發揮高耐熱性、耐光性、透明性及耐龜裂性之光半導體密封用樹脂組成物。

又，本發明之另一目的為提供一種使用該硬化性環氧樹脂組成物以密封光半導體的具有高耐熱性、耐光性、透明性及耐龜裂性之光半導體裝置。

解決課題之手段

本發明人等為了解決上述課題而進行鑽研探討，結果發現含特定構造之脂環式環氧化合物、單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯與硬化劑之硬化性環氧樹脂組成物可提供耐熱性、耐光性、透明性優異之硬化物，且作為硬化性環氧樹脂組成物使用時，可得具有高耐熱性、耐光性、透明性及耐龜裂性之光半導體裝置，而完成了本發明。

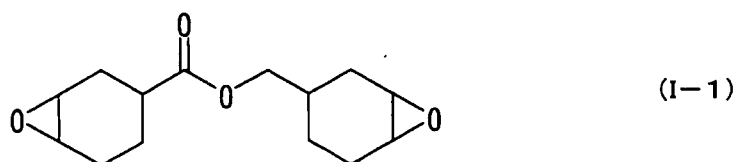
亦即，本發明提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵為包括脂環式環氧化合物(A)、下式(1)所代表之單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)與硬化劑(C)或硬化觸媒(D)，



[式中， R_1 及 R_2 表示氫原子或碳數 1~8 之烷基]。

較佳為上述脂環式環氧化合物(A)之脂環環氧基為環氧環己烷基。

又，較佳為前述脂環式環氧化合物(A)係下式(I-1)所代表之化合物，



進一步本發明之硬化性環氧樹脂組成物亦可含硬化促進劑(E)。

又，本發明提供一種將上述硬化性環氧樹脂組成物硬化而成之硬化物。

又，本發明提供一種由上述硬化性環氧樹脂組成物構成之光半導體密封用樹脂組成物。

又，本發明提供一種以上述硬化性環氧樹脂組成物密封光半導體元件而成之光半導體裝置。

發明效果

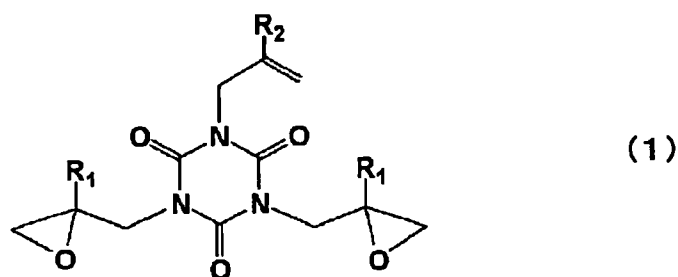
根據本發明之硬化性環氧樹脂組成物，可得耐熱性、耐光性、透明性、及耐龜裂性優異之硬化物；以及可得以該硬化物密封而成之耐熱性、耐光性、透明性、及耐龜裂性優異之半導體裝置。本發明之硬化物、光半導體裝置係耐熱性、耐光性、透明性、及耐龜裂性優異。

【實施方式】

實施發明之形態

<硬化性環氧樹脂組成物>

本發明之硬化性環氧樹脂組成物係特徵為包括脂環式環氧化合物(A)、下式(1)所代表之單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)與硬化劑(C)或硬化觸媒(D)，



[式中， R_1 及 R_2 表示氫原子或碳數 1~8 之烷基]。

本發明之硬化性環氧樹脂組成物，若需要，亦可進一步含硬化促進劑(E)。

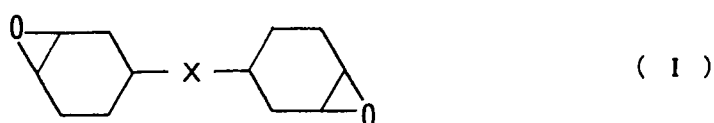
<脂環式環氧化合物(A)>

本發明所用之脂環式環氧化合物(A)係含有：(i)具有以構成脂環之相鄰的 2 個碳原子與氧原子所構成之環氧基之化合物、及(ii)在脂環上環氧基係以直接單鍵鍵結的化合物。

關於(i)具有以構成脂環之相鄰的 2 個碳原子與氧原子

所構成之環氧基(脂環環氧基)之化合物，可由周知慣用之物中任意地選擇使用。關於脂環環氧基，以環氧環己烷基為較佳。

關於(i)具有以構成脂環之相鄰的2個碳原子與氧原子所構成之環氧基之化合物，尤其由透明性、耐熱性之點而言，尤佳為下式(I)所示之脂環式環氧樹脂。



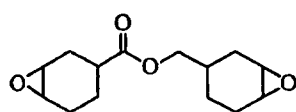
式(I)中，X表示連結基(具有1個以上之原子的2價基)，可列舉例如2價烴基、羰基、醚鍵、酯鍵、碳酸酯基、醯胺基及此等連結複數個而成之基等。

關於2價烴基，可列舉碳數1~18之直鏈狀或支鏈狀之伸烷基、2價脂環式烴基等。關於碳數1~18之直鏈狀或支鏈狀的伸烷基，可列舉例如亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等。關於2價脂環式烴基，可列舉例如1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、亞環戊基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、亞環己基等之2價環伸烷基(包括亞環烷基)等。

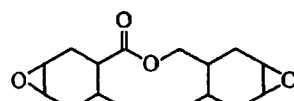
關於連結基X，以含有氧原子之連結基為較佳，具體而言，可列舉-CO-、-O-CO-O-、-COO-、-O-、-CONH-；此等基連結複數個而成之基；1或2個以上之此等基與1或2個以上之2價烴基連結而成的基等。關於2價烴基可列舉前述之基。

關於式(I)所示之脂環式環氧化合物的代表例，可列舉

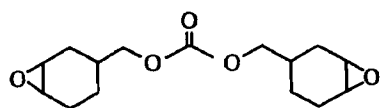
下式 (I-1)~(I-8) 所示之化合物等。亦可使用例如 Celloxide 2021P、Celloxide 2081(Daicel 化學工業製)等之市售品。另外，下式中， l 、 m 表示 1~30 之整數。R 為碳數 1~8 之伸烷基，可列舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基、伸丁基、異伸丁基、s-伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基等之直鏈狀或支鏈狀伸烷基。此等之中，以亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基等之碳數 1~3 的直鏈狀或支鏈狀伸烷基為較佳。



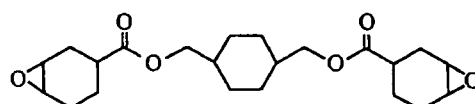
(I-1)



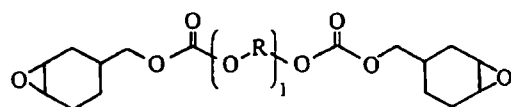
(I-2)



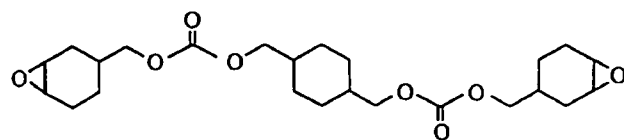
(I-3)



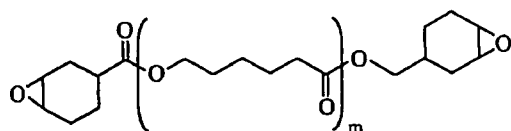
(I-4)



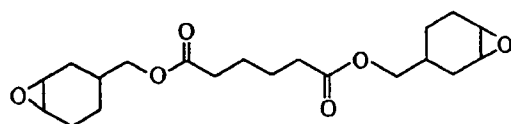
(I-5)



(I-6)

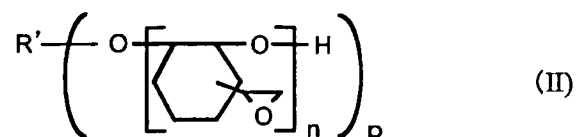


(I-7)



(I-8)

關於 (ii) 在脂環上環氧基係以直接單鍵鍵結的化合物，可列舉例如下式 (II) 所示之化合物。



式 (II) 中， R' 係從 p 元的醇去除 p 個 $-OH$ 而成的基； p 、 n 表示自然數。關於 p 元的醇 $[R'-(OH)_p]$ ，可列舉 2,2-雙(羥基甲基)-1-丁醇等之多元醇等(碳數 1~15 的醇等)。 p 以 1~6 為較佳、 n 以 1~30 為較佳。 p 為 2 以上時，各個在 () 內的基中之 n 可為相同或不同。關於上述化合物，具體而言，可列舉 2,2-雙(羥基甲基)-1-丁醇之 1,2-環氧基-4-(2-氧呋基(oxiranyl))環己烷加成物、EHPE 3150(Daicel 化學工業製)等。

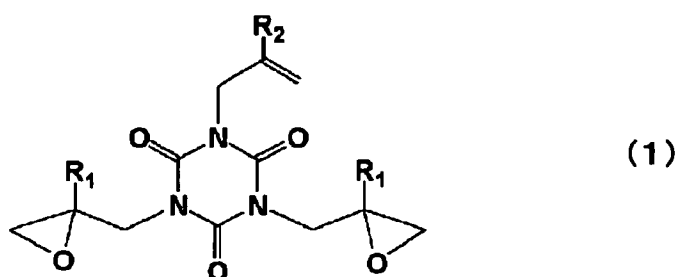
此等之脂環式環氧化合物(A)可單獨或組合 2 種類以上使用，可使用例如 Celloxide 2021P、Celloxide 2081、EHPE 3150(Daicel 化學工業製)等之市售品。關於脂環式環氧化合物(A)，特佳為上式 (I-1) 所示之 3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯、Celloxide 2021P。

脂環式環氧化合物(A)之使用量，相對於脂環式環氧化合物(A)與單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)的總量 100 重量份而言，例如為 50~90 重量份、較佳為 60~90 重量份、進一步較佳為 70~90 重量份。脂環式環氧化合物(A)的使用量小於 50 重量份，則單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)的溶解性不足、放置於室溫下容易析出；若超過 90 重量份，則製作成半導體裝置時，容易發生

龜裂。硬化性環氧樹脂組成物中脂環式環氧化合物(A)與單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)的含量總和以 30~99.9wt% 為較佳。

<單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)>

本發明所用之單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)可由下述通式(1)所表示。



惟，式中， R_1 及 R_2 表示氫原子或碳數 1~8 之烷基。

關於碳數 1~8 之烷基，可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、s-丁基、戊基、己基、庚基、辛基等之直鏈狀或支鏈狀烷基。此等之中，以甲基、乙基、丙基、異丙基等之碳數 1~3 的直鏈狀或支鏈狀烷基為較佳。特佳為 R_1 及 R_2 為氫原子。

關於單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)的代表物，可列舉單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯、1-烯丙基-3,5-(2-甲基環氧基丙基)三聚異氰酸酯、1-(2-甲基丙烯基)-3,5-二縮水甘油基三聚異氰酸酯、1-(2-甲基丙烯基)-3,5-(2-甲基環氧基丙基)三聚異氰酸酯等。

單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)在溶解於上述脂環式環氧化合物(A)的範圍內，可任意地混合，較佳為脂環式環氧化合物(A):單烯丙基二縮水甘油基三聚

異氰酸酯化合物(B)爲 50:50~90:10(重量比)。在此範圍外則不易得溶解性。

單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)亦可添加醇或酸酐等與環氧基反應之化合物，預先使其改性。

脂環式環氧化合物(A)與單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物(B)的總量，以佔環氧樹脂(具有環氧基之化合物)之總量的 80wt%以上爲較佳、特佳爲 90wt%以上。

<硬化劑(C)>

硬化劑(C)具有使具有環氧基之化合物硬化的功用。關於本發明中之硬化劑(C)，可使用作爲環氧樹脂用硬化劑周知慣用的硬化劑。關於本發明中之硬化劑(C)，其中，較佳爲在 25℃ 下爲液狀之酸酐，可列舉例如甲基四氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、十二烯基琥珀酸酐、甲基內亞甲基四氫酞酸酐等。又，例如酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基環己烯二羧酸酐等之在常溫(約 25℃)下爲固體狀的酸酐，藉由使其在常溫(約 25℃)溶解於液狀酸酐中而製成液狀混合物，則可作爲本發明中之硬化劑(C)使用。

又，在本發明中，亦可使用 RIKACID MH-700(新日本理化製)、HN-5500(日立化成製)等之市售品作爲硬化劑(C)。

關於硬化劑(C)的使用量，例如，相對於硬化性環氧樹脂組成物中所含有的全部具有環氧基之化合物 100 重量份而言，爲 50~200 重量份、較佳爲 100~145 重量份，更具體而言，上述硬化性環氧樹脂組成物中所含有之全部具有環

氧基之化合物中的每 1 當量環氧基，以成爲 0.5~1.5 當量之比例使用爲較佳。硬化劑(C)的使用量若低於 50 重量份，則效果不足，有硬化物(C)之強韌性減低的傾向，另一方面，若硬化劑(C)的使用量高於 200 重量份時，則硬化物會著色而有色相惡化的情況。

<硬化觸媒(D)>

又，在本發明中，亦可使用藉由實施紫外線照射或加熱處理而產生陽離子種且起始聚合之陽離子觸媒作爲硬化觸媒(D)。

關於藉由紫外線照射而產生陽離子種之陽離子觸媒，可列舉例如六氟銻酸鹽、五氟羥基銻酸鹽、六氟磷酸鹽、六氟砷酸鹽等，可適合使用 UVACURE1590(Daicel·Cytec 製)、CD-1010、CD-1011、CD-1012(美國 Sartomer 製)、Irgacure 264(Ciba·Japan 製)、CIT-1682(日本曹達製)等之市售品。

關於藉由實施加熱處理而產生陽離子種之陽離子觸媒，可列舉例如芳基重氮鹽、芳基鎂鹽、芳基銻鹽、芳烴-離子錯合物等，可適合使用 PP-33、CP-66、CP-77(ADEKA 製)、FC-509(3M 製)、UVE1014(G.E.製)、Sunaid SI-60L、Sunaid SI-80L、Sunaid SI-100L、Sunaid SI-110L(三新化學工業製)、CG-24-61(Ciba·Japan 製)等之市售品。再者，亦可爲鋁或鈦等之金屬與乙醯乙酸或二酮類之螯合化合物、與三苯基矽醇等之矽醇的化合物、或是鋁或鈦等之金屬與乙醯乙酸或二酮類之螯合化合物、與雙酚 S 等之苯酚類之化合物。

關於硬化觸媒(D)的使用量，例如相對於硬化性環氧樹脂組成物中所含有之全部具有環氧基的化合物 100 重量份而言，為 0.01~15 重量份、較佳為 0.01~12 重量份、特佳為 0.05~10 重量份、最佳為 0.1~10 重量份左右。藉由在此範圍內使用，可得耐熱性、耐光性、透明性優異之硬化物。

<硬化促進劑(E)>

本發明之硬化性環氧樹脂組成物亦可含硬化促進劑(E)。硬化促進劑(E)是在具有環氧基之化合物利用硬化劑硬化之際，具有促進硬化速度的機能之化合物。特別地，大多與硬化劑(C)併用。關於硬化促進劑(E)，可使用周知慣用之硬化促進劑，可列舉例如 1,8-二吡雙環[5.4.0]十一烯-7(DBU)、及其鹽(例如、苯酚鹽、辛酸鹽、p-甲苯磺酸鹽、甲酸鹽、四苯基硼酸鹽)；1,5-二吡雙環[4.3.0]壬烯-5(DBN)、及其鹽(例如、鎂鹽、銻鹽、4級銨鹽、鎢鹽)；苄基二甲基胺、2,4,6-參(二甲基胺基甲基)苯酚、N,N-二甲基環己基胺等之3級胺；2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑；磷酸酯、三苯基膦等之膦類；四苯基鎂四(p-甲苯基)硼酸鹽等之鎂化合物；辛酸錫、辛酸鋅等之有機金屬鹽；金屬螯合物等。此等係可單獨或混合2種以上使用。

又，在本發明中亦可使用 U-CAT SA506、U-CAT SA102、U-CAT 5003、U-CAT 18X、12XD(開發品)(皆為 SAN-APRO 製)、TPP-K、TPP-MK(皆為北興化學工業製)、PX-4ET(日本化學工業製)等之市售品作為硬化促進劑(E)。

關於硬化促進劑(E)的使用量，例如相對於硬化性環氧樹脂組成物中所含有之全部具有環氧基之化合物 100 重量份而言，為 0.05~5 重量份、較佳為 0.1~3 重量份、特佳為 0.2~3 重量份、最佳為 0.25~2.5 重量份左右。硬化促進劑(E)的使用量若低於 0.05 重量份，則會有硬化促進效果不足的情況，另一方面，若硬化促進劑(E)的使用量高於 5 重量份，則硬化物著色而有色相惡化的情形。

<橡膠粒子>

本發明之硬化性環氧樹脂組成物亦可含橡膠粒子。關於橡膠粒子，可列舉例如粒子狀 NBR(丙烯腈-丁二烯橡膠)、反應性末端羧基 NBR(CTBN)、無金屬 NBR、粒子狀 SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)等。橡膠粒子具有：由具橡膠彈性之核部分、與被覆該核部分之至少 1 層殼層所構成之多層構造(核殼構造)，且在表面具有羥基及/或羧基作為可與脂環式環氧樹脂反應之官能基，係平均粒徑為 10nm~500nm、最大粒徑為 50nm~1000nm 之橡膠粒子，亦可為該橡膠粒子的折射率與該硬化性環氧樹脂組成物之硬化物的折射率的差為 ± 0.02 以內的橡膠粒子。關於橡膠粒子的摻合量，可視需要加以適宜調整，例如相對於分散有橡膠粒子之環氧樹脂總量而言，為 0.5~30 重量%左右、較佳為 1~20 重量%左右。橡膠粒子的使用量若小於 0.5 重量%，則有耐龜裂性降低的傾向，另一方面，橡膠粒子的使用量若大於 30 重量%，則有耐熱性及透明性降低的傾向。

<添加劑>

本發明之該硬化性環氧樹脂組成物除了上述以外，亦可在無損本發明之效果的範圍內使用各種添加劑。作為添加劑，例如，若使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油等之具有羥基之化合物，則可使反應緩緩地進行。其他，在無損黏度、透明性之範圍內，亦可使用聚矽氧系或氟系消泡劑、調平劑、 γ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷等之矽烷偶合劑、界面活性劑、矽石、氧化鋁等之無機填充劑、阻燃劑、著色劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、離子吸附體、顏料、螢光體、脫模劑等之慣用添加劑。

<硬化物>

本發明之硬化性環氧樹脂組成物可在溫度 45~200℃、較佳為 100~190℃、進一步較佳為 100~180℃ 下，以硬化時間 30~600 分、較佳為 45~540 分、進一步較佳為 60~480 分使其硬化。硬化溫度與硬化時間若比上述範圍的下限值還低時，硬化變得不充分，相反地，若比上述範圍之上限值還高時，會有引起樹脂成分分解的情形，因此任一者皆為不宜。硬化條件係與各種條件相關，但硬化溫度高時則硬化時間短、硬化溫度低時則硬化時間長，能夠進行適宜調整。藉由使本發明之硬化性環氧樹脂組成物硬化，可得耐熱性、透明性、及耐龜裂性等之各物性優異之硬化物。

<光半導體密封用樹脂組成物>

本發明之光半導體密封用樹脂組成物係由本發明之硬化性環氧樹脂組成物構成。藉由以本發明之光半導體密封用樹脂組成物密封光半導體元件，可得耐熱性、透明性、

及耐龜裂性等之諸物性優異之光半導體裝置。

<光半導體裝置>

本發明之光半導體裝置係以本發明之硬化性環氧樹脂組成物密封光半導體元件而得。光半導體元件之密封係將用前述方法調製的硬化性環氧樹脂組成物注入既定的成形模內，且以既定條件進行加熱硬化。藉此，可得利用硬化性環氧樹脂組成物密封光半導體元件而成的光半導體裝置。硬化溫度與硬化時間可與上述相同。

本發明之硬化性環氧樹脂組成物能夠用作為光半導體密封材、接著劑、電絕緣材、積層板、塗層、印墨、塗料、密封劑、光阻、複合材料、透明基材、透明薄片、透明薄膜、光學元件、光學透鏡、光學構件、光造形、電子紙、觸控面板、太陽電池基板、光學波導、導光板、全像記憶體等。

實施例

以下根據實施例更詳細地說明本發明，惟本發明不因此等之實施例而受限定。

製造例 1

(硬化劑、硬化促進劑與添加劑之混合物，以下記載為 C 劑)

作為 C 劑，係將硬化劑(新日本理化製 RIKACID MH-700):100 重量份、硬化促進劑(SAN-APRO 製 18X):0.5 重量份、添加劑(和光純藥工業製乙二醇):1 重量份使用自公轉式(Planetary Centrifugal)攪拌裝置(THINKY Mixer AR-250 Thinky 製)予以均勻混合並脫泡，得到 C 劑。

製造例 2

(環氧樹脂)

依照表 1 所示之摻合配方(單位:重量份)，混合單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯(四國化成製 MA-DGIC)與脂環式環氧化合物(Daicel 化學工業製 Celloxide 2021P)或雙酚 A 型環氧樹脂(東都化成製 YD-128)，在 80℃ 下、攪拌 1 小時，以使單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯溶解，得到環氧樹脂(混合物)。

實施例 1~5、比較例 1~3

將製造例 2 製得之環氧樹脂與製造例 1 製得之 C 劑依照表 1 所示之摻合配方(單位:重量份)，將各成分使用自公轉式攪拌裝置(THINKY Mixer AR-250 Thinky 製)均勻混合並脫泡，得到硬化性環氧樹脂組成物。將此樹脂組成物注模於如第 1 圖所示之光半導體的引線框架(InGaN 元件、3.5mm×2.8mm)後，在 150℃ 之烘箱加熱 2 小時，而製得以硬化之樹脂密封元件而成的光半導體裝置。又，在第 1 圖中，100 為反射器(光反射用樹脂組成物)、101 為金屬配線、102 為 LED 元件、103 為連結線、104 為透明密封樹脂。

<評價>

針對實施例及比較例所得之硬化性環氧樹脂組成物以及光半導體裝置，利用以下方法進行評價試驗。

[耐熱性試驗]

用全光束測定機測定實施例及比較例所得之光半導體裝置的全光束。進一步在 60℃ 的恆溫槽內，於光半導體裝

置流通 40mA 的電流 300 小時後，測定其全光束。由下式算出光度保持率。結果如表 1 所示。

{光度保持率(%)}

= {300 小時後之全光束 (lm)} / {0 小時之全光束 (lm)} × 100

[透明性試驗]

將根據實施例及比較例之摻合配方硬化前的硬化性環氧樹脂組成物注模至既定的模型中，在烘箱加熱 110℃ · 2 小時及 150℃ · 3 小時，製作厚度 3mm 的平板。用分光光度計測定 450nm 之光線透射率。結果如表 1 所示。

[耐龜裂性試驗]

對實施例及比較例所得之光半導體裝置，用熱衝擊試驗機進行 400 個循環之熱衝擊（將 -40℃ · 15 分及 120℃ · 15 分當作 1 循環）。之後，使用數位顯微鏡 (VHX-900 Keyence 製) 觀察龜裂的長度，計測在 5 個光半導體裝置之中，具有產生的龜裂長度為 90μm 以上之光半導體裝置的個數。結果如表 1 所示。

[綜合判定]

在透明性試驗中光線透射率為 85% 以上、在耐熱性試驗中光度保持率為 90% 以上、在耐龜裂性試驗中龜裂裝置數為 0 個者當作綜合判定。其以外者為 ×。結果如表 1 所示。

[表 1]

		實施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
環氧樹脂	CEL2021P	90	80	70	60	50	100	0	0
	MA-DGIC	10	20	30	40	50	0	20	50
	YD-128	0	0	0	0	0	0	80	50
環氧硬化劑	C 劑	140	140	140	140	140	140	105	115
硬化物	光線透射率(%)	91	91	90	91	89	91	91	91
	光度保持率(%)	96	96	95	95	92	96	69	87
	龜裂裝置數(個)	0	0	0	0	0	2	0	0
綜合判定		○	○	○	○	○	×	×	×

又，在實施例及比較例所使用之成分係如以下所示。

環 氧 樹 脂

CEL2021P:3,4-環氧基環己基甲基-3',4'-環氧基環己烷羧酸酯，Daicel化學工業製

MA-DGIC:單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯，四國化成製

YD-128:雙酚A型環氧樹脂，東都化成製

C 劑

RIKACID MH-700:4-甲基六氫酞酸酐/六氫酞酸酐=70/30，新日本理化股份有限公司製

18X:硬化促進劑、SAN-APRO製

乙二醇:和光純藥工業製

試驗機器

· 樹脂硬化烘箱

Espec 公司製 GPHH-201

· 恆溫槽

Espec 公司製小型高溫室 ST-120B1

· 全光束測定機

美國 Optronic Laboratories 公司製，多分光放射測定系統 OL771

· 分光光度計

島津製作所製分光光度計 UV-2450

· 熱衝擊試驗機

Espec 公司製小型冷熱衝擊裝置 TSE-11-A

產業上之可利用性

本發明之硬化性環氧樹脂組成物由於耐熱性、耐光性、透明性、及耐龜裂性優異，因此能夠用作為光半導體密封材、接著劑、電絕緣材、積層板、塗層、印墨、塗料、密封劑、光阻、複合材料、透明基材、透明薄片、透明薄膜、光學元件、光學透鏡、光學構件、光造形、電子紙、觸控面板、太陽電池基板、光學波導、導光板、全像記憶體等。

【圖式簡單說明】

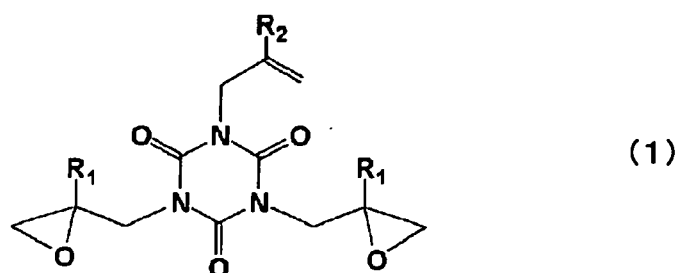
第 1 圖顯示以本發明之硬化性環氧樹脂組成物密封元件而成之光半導體裝置的一實施形態之概略圖。左側之圖(a)為斜視圖、右側之圖(b)為截面圖。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

100	反 射 器 (光 反 射 用 樹 脂 組 成 物)
10	金 屬 配 線
102	LED 元 件
103	連 結 線
104	透 明 密 封 樹 脂

七、申請專利範圍：

1. 一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵為包括脂環式環氧化合物 (A)、下式 (1) 所代表之單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物 (B)、硬化劑 (C) 與硬化促進劑 (E)，



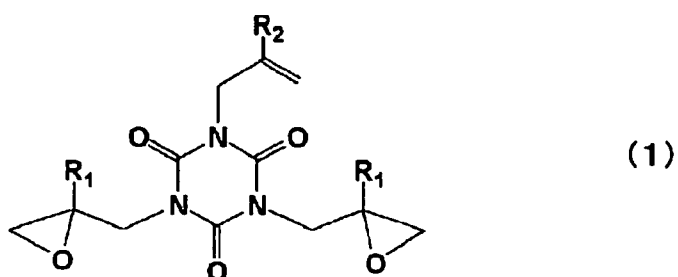
[式中， R_1 及 R_2 表示氫原子或碳數 1~8 之烷基]

該脂環式環氧化合物 (A) 為 (i) 具有以構成脂環之相鄰的 2 個碳原子與氧原子所構成之環氧基之化合物、及 / 或 (ii) 在脂環上環氧基係以直接單鍵鍵結的化合物，

該硬化劑 (C) 的使用量，相對於硬化性環氧樹脂組成物中所含有的全部具有環氧基之化合物 100 重量份而言，為 50~200 重量份，

該硬化促進劑 (E) 的使用量，相對於硬化性環氧樹脂組成物中所含有之全部具有環氧基之化合物 100 重量份而言，為 0.05~5 重量份。

2. 一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵為包括脂環式環氧化合物 (A)、下式 (1) 所代表之單烯丙基二縮水甘油基三聚異氰酸酯化合物 (B)、硬化觸媒 (D)，



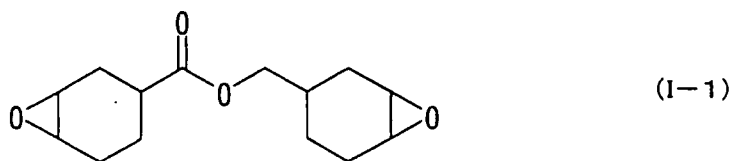
[式中， R_1 及 R_2 表示氫原子或碳數 1~8 之烷基]

該脂環式環氧化合物(A)為(i)具有以構成脂環之相鄰的 2 個碳原子與氧原子所構成之環氧基之化合物、及/或(ii)在脂環上環氧基係以直接單鍵鍵結的化合物，

該硬化觸媒(D)的使用量，相對於硬化性環氧樹脂組成物中所含有之全部具有環氧基之化合物 100 重量份而言，為 0.01~15 重量份。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之硬化性環氧樹脂組成物，其中該脂環式環氧化合物(A)之脂環環氧基係環氧環己烷基。

4.如申請專利範圍第 3 項之硬化性環氧樹脂組成物，其中該脂環式環氧化合物(A)係下式(I-1)所代表之化合物，



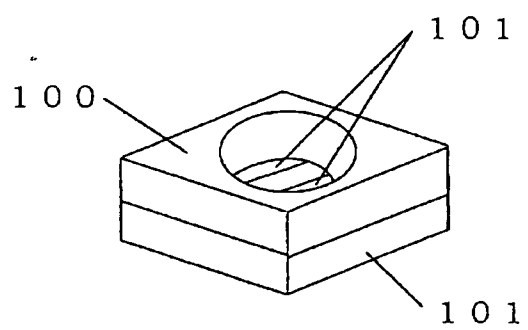
5.一種硬化物，其係將如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物硬化而得。

6.一種光半導體密封用樹脂組成物，其係由如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物所構成。

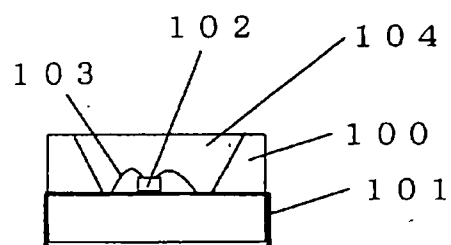
7.一種光半導體裝置，其係以如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物將光半導體元件密封而成。

八、圖式：

第 1 圖



(a)



(b)