

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5176144号
(P5176144)

(45) 発行日 平成25年4月3日 (2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月18日 (2013.1.18)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 63/00 (2006.01)

C O 8 L 63/00 C

C O 8 K 5/5415 (2006.01)

C O 8 K 5/5415

H O 1 L 23/29 (2006.01)

H O 1 L 23/30 F

H O 1 L 23/31 (2006.01)

H O 1 L 33/00 4 3 2

H O 1 L 33/60 (2010.01)

請求項の数 16 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-212690 (P2008-212690)
 (22) 出願日 平成20年8月21日 (2008.8.21)
 (65) 公開番号 特開2009-68007 (P2009-68007A)
 (43) 公開日 平成21年4月2日 (2009.4.2)
 審査請求日 平成23年8月18日 (2011.8.18)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-215903 (P2007-215903)
 (32) 優先日 平成19年8月22日 (2007.8.22)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004455
 日立化成株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (74) 代理人 100100712
 弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
 (74) 代理人 100100929
 弁理士 川又 澄雄
 (74) 代理人 100095500
 弁理士 伊藤 正和
 (74) 代理人 100101247
 弁理士 高橋 俊一
 (74) 代理人 100098327
 弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性光反射用樹脂組成物、これを用いた光半導体搭載用基板及びその製造方法、並びに光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

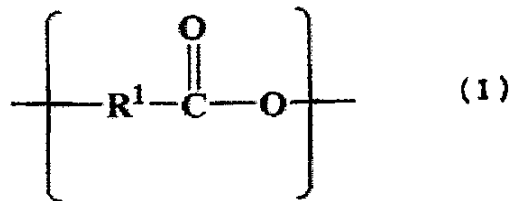
エポキシ樹脂、硬化剤、硬化触媒、無機充填剤、白色顔料、カップリング剤、及び改質剤を含有する熱硬化性光反射用樹脂組成物であって、

硬化剤が、酸無水物を含み、

白色顔料が、アルミナ及び酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含み、

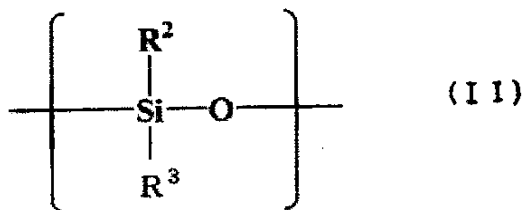
前記改質剤が、下式 (I) 及び (II) で示される構造ユニットを有する化合物であることを特徴とする熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【化 1】



(式中、R¹ は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基である。)

【化 2】



(式中、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基を有する 1 価の有機基、カルボキシル基を有する 1 価の有機基、及び炭素数 3 ~ 500 のポリアルキレンエーテル基からなる群から選ばれる。)

10

【請求項 2】

改質剤の数平均分子量 M_n が、2000 ~ 20000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 3】

改質剤の数平均分子量 M_n が、5000 ~ 10000 であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 4】

改質剤の分散度 (M_w / M_n) が、1 ~ 3 であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

20

【請求項 5】

前記式 (I) で示される構造ユニットと前記式 (I I) で示される構造ユニットとの重量比 (I) / (I I) が 3 / 7 ~ 7 / 3 であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 6】

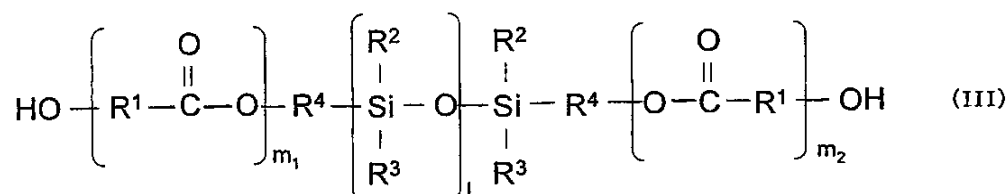
改質剤が、前記式 (I) - (I I) - (I) で示されるトリブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 7】

前記トリブロック共重合体が、下式 (I I I) で示される化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

30

【化 3】



(式中、1 は 1 ~ 200 の整数であり、 $m_1 + m_2$ は 2 ~ 400 の整数であり、 R^1 は炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基を有する 1 価の有機基、カルボキシル基を有する 1 価の有機基、及び炭素数 3 ~ 500 のポリアルキレンエーテル基からなる群から選ばれ、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基である。)

40

【請求項 8】

エポキシ樹脂 100 重量部に対して、改質剤の配合量が 1 ~ 50 重量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 9】

エポキシ樹脂 100 重量部に対して、改質剤の配合量が 5 ~ 20 重量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 10】

50

白色顔料の中心粒径が、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲にあることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 11】

無機充填剤が、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 12】

無機充填剤と白色顔料との合計配合量が、樹脂組成物全体に対して、 $10 \sim 85$ 体積%の範囲であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物を用いて構成されることを特徴とする光半導体素子搭載用基板。

【請求項 14】

光半導体素子搭載領域となる凹部が1つ以上形成されている光半導体素子搭載用基板であって、少なくとも前記凹部の内周側面が請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物を用いて構成されることを特徴とする光半導体素子搭載用基板。

【請求項 15】

光半導体素子搭載領域となる凹部が1つ以上形成されている光半導体素子搭載用基板の製造方法であって、少なくとも前記凹部の内周側面を請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物を用いて形成することを特徴とする製造方法。

【請求項 16】

請求項 14 に記載の光半導体素子搭載用基板と、前記基板における前記凹部底面に搭載された光半導体素子と、前記光半導体素子を覆うように前記凹部内に形成された蛍光体含有透明封止樹脂層とを少なくとも備えることを特徴とする光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性光反射用樹脂組成物、これを用いた光半導体搭載用基板及びその製造方法、並びに光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、LED (Light Emitting Diode : 発光ダイオード) などの光半導体素子と蛍光体とを組み合わせた光半導体装置は、高エネルギー効率及び長寿命などの利点から、屋外用ディスプレイ、携帯液晶バックライト、及び車載用途など様々な用途に適用され、その需要が拡大しつつある。これに伴って、LED デバイスの高輝度化が進み、素子の発熱量増大によるジャンクション温度の上昇、又は直接的な光エネルギーの増大による素子材料の劣化が問題視され、近年、熱劣化及び光劣化に対して耐性を有する素子材料の開発が課題となっている。

【0003】

特許文献1では、光反射率が高い熱硬化性樹脂組成物及びそのような樹脂組成物を用いて構成される光半導体素子搭載用基板を開示している。しかしながら、特許文献1で開示された光半導体素子搭載用基板を用いて光半導体装置を製造した場合、リフロー処理やんだ付けといった手法で基板に素子を加熱実装する時に、基板を構成する樹脂組成物とその他の材料との線膨張係数の差に起因する歪みによって内部応力が発生し、最終的にはクラックが生じ易い傾向がある。

【特許文献1】特開2006-140207号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

10

20

30

40

50

本発明は、上記に鑑みてなされたものであり、低弾性率でかつ耐熱性に優れ、基板実装及び光半導体装置製造における信頼性を向上することが可能であり、さらに光学特性に優れ、熱硬化後の波長 800 ~ 350 nm における光反射率が 80 % 以上となる熱硬化性光反射用樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、そのような樹脂組成物を用いて耐リフロック性及び耐はんだクラック性に優れた信頼性の高い光半導体搭載用基板及びその製造方法、並びに光半導体装置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】

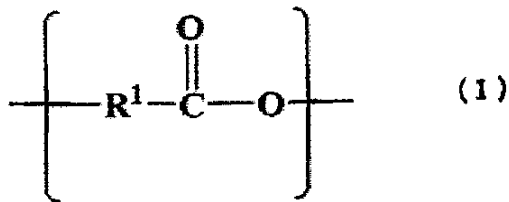
【0005】

本発明者らは、光半導体の用途に向けて熱硬化性光反射用樹脂組成物の構成材料について鋭意検討した結果、ポリオルガノシロキサン部位を有する特定の化合物が、樹脂組成物の低応力化及び高耐熱化に有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の事項に関する。

【0006】

(1) (A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化触媒、(D) 無機充填剤、(E) 白色顔料、(F) カップリング剤及び (G) 改質剤を含む熱硬化性光反射用樹脂組成物であって、上記 (G) 改質剤が下式 (I) 及び (II) で示される構造ユニットを有する化合物であることを特徴とする熱硬化性光反射用樹脂組成物。

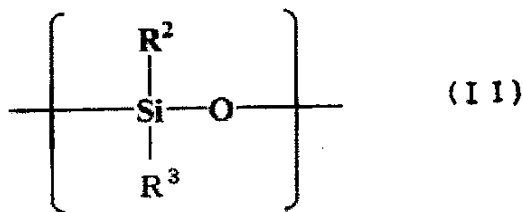
【化1】



【0007】

(式中、 R^1 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基である。)

【化2】



【0008】

(式中、 R^2 及び R^3 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基を有する 1 価の有機基、カルボキシ基を有する 1 価の有機基、及び炭素数 3 ~ 500 のポリアルキレンエーテル基からなる群から選ばれる。)

(2) (G) 改質剤の数平均分子量 M_n が、2000 ~ 20000 であることを特徴とする上記 (1) に記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0009】

(3) (G) 改質剤の数平均分子量 M_n が、5000 ~ 10000 であることを特徴とする上記 (1) に記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0010】

(4) (G) 改質剤の分散度 (M_w / M_n) が、1 ~ 3 であることを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0011】

(5) (G) 改質剤において、上式 (I) で示される構造ユニットと上式 (II) で示される構造ユニットとの重量比 (I) / (II) が、3 / 7 ~ 7 / 3 である上記 (1) ~

10

20

30

40

50

(4) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0012】

(6) (A) エポキシ樹脂 100 重量部に対して、(G) 改質剤の配合量が 1 ~ 50 重量部であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0013】

(7) (A) エポキシ樹脂 100 重量部に対して、(G) 改質剤の配合量が 5 ~ 20 重量部であることを特徴とする上記 (1) ~ (5) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

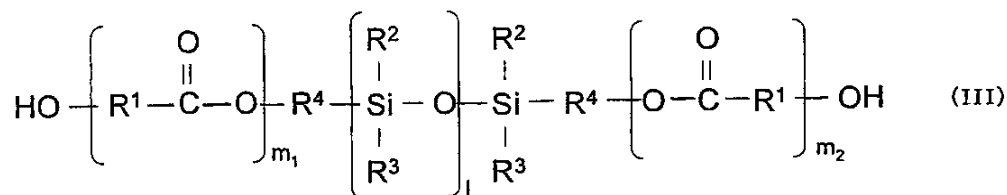
【0014】

(8) (G) 改質剤が、上式 (I) - (II) - (I) で示されるトリブロック共重合体である上記 (1) ~ (7) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0015】

(9) 上記トリブロック共重合体が、下式 (III) で示される化合物であることを特徴とする上記 (8) に記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【化3】



【0016】

(式中、1 は 1 ~ 200 の整数であり、 $m_1 + m_2$ は 2 ~ 400 の整数であり、 R^1 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基を有する 1 価の有機基、カルボキシ基を有する 1 価の有機基、及び炭素数 3 ~ 500 のポリアルキレンエーテル基からなる群から選ばれ、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基である。)

(10) (D) 無機充填剤が、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記 (1) ~ (9) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0017】

(11) (E) 白色顔料が、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、無機中空粒子からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする上記 (1) ~ (10) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0018】

(12) (E) 白色顔料の中心粒径が、0.1 ~ 50 μm の範囲にあることを特徴とする上記 (1) ~ (11) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0019】

(13) (D) 無機充填剤と (E) 白色顔料との合計配合量が、樹脂組成物全体に対して、10 ~ 85 体積% の範囲であることを特徴とする上記 (1) ~ (12) のいずれかに記載の熱硬化性光反射用樹脂組成物。

【0020】

(14) 上記 (1) ~ (13) のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を用いて構成されることを特徴とする光半導体素子搭載基板。

【0021】

(15) 光半導体素子搭載領域となる凹部が 1 つ以上形成されている光半導体素子搭載用基板であって、少なくとも上記凹部の内周側面が上記 (1) ~ (14) のいずれかに記

10

20

30

40

50

載の熱硬化性光反射用樹脂組成物を用いて構成されることを特徴とする光半導体素子搭載用基板。

【 0 0 2 2 】

(1 6) 光半導体素子搭載領域となる凹部が 1 つ以上形成されている光半導体素子搭載用基板の製造方法であって、少なくとも上記凹部の内周側面が上記 (1) ~ (1 4) のいずれかに記載の光反射用熱硬化性樹脂組成物を用いたトランスファー成形によって形成されることを特徴とする製造方法。

【 0 0 2 3 】

(1 7) 上記 (1 5) に記載の光半導体素子搭載用基板と、上記基板の凹部底面に搭載された光半導体素子と、上記光半導体素子を覆うように上記凹部内に形成された蛍光体含有透明封止樹脂層とを少なくとも備えることを特徴とする光半導体装置。

10

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明によれば、光半導体装置製造時の耐リフロークラック性、耐はんだクラック性、及び基板実装時の耐熱性に優れ、かつ硬化後の可視光から近紫外光における光反射率が高い、熱硬化性光反射用樹脂組成物を提供することが可能となる。また、そのような樹脂組成物を用いることによって、クラック割れなどの不具合が低減され、信頼性の高い光半導体搭載用基板とその製造方法、及び光半導体装置を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 5 】

20

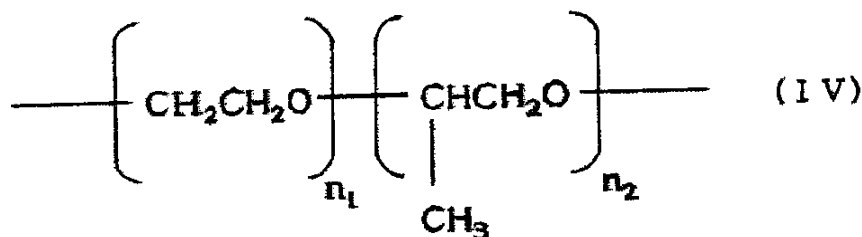
以下、発明を実施するための最良の形態について詳しく説明する。本発明の熱硬化性光反射用樹脂組成物は、(A) エポキシ樹脂、(B) 硬化剤、(C) 硬化触媒、(D) 無機充填剤、(E) 白色顔料、(F) カップリング剤、及び(G) 改質剤を必須成分とするものであり、(G) 改質剤としてポリオルガノシロキサン部位を有する特定の化合物を使用することを特徴とする。より具体的には、(G) 改質剤は、先に示した式 (I) 及び (I I) で示される各々の構造ユニットを有する化合物であることを特徴とする。

【 0 0 2 6 】

式 (I) における R^1 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であればよく、特に限定するものではないが、分散性の観点から R^1 はプロピレン基であることが好ましい。一方、式 (I I) における R^2 及び R^3 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基を有する 1 価の有機基、カルボキシル基を有する 1 価の有機基、及び炭素数 3 ~ 500 のポリアルキレンエーテル基からなる群から選択される。 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して選択され、互いに同じ基であっても、異なる基であってもよい。特に限定するものではないが、弾性率の低減効果の観点からは、 R^2 及び R^3 の少なくとも一方が、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、特にメチル基であることが好ましい。 R^2 及び R^3 の少なくとも一方がポリアルキレンエーテル基である場合、(G) 改質剤として使用する化合物は、下式 (I V) で示される構造ユニットを含むことが好ましい。

30

【化 4】



40

【 0 0 2 7 】

(式中、 n_1 及び n_2 は、20 以下の整数であることが好ましく、どちらか一方が 0 であってもよい。)

また、(G) 添加剤として使用する化合物において、式 (I) 及び (I I) で示される

50

各構造ユニットの重量比は、好ましくは (I) / (II) が 3 / 7 ~ 7 / 3、より好ましくは 4 / 6 ~ 6 / 4、最も好ましくは 5 / 5 である。この範囲を超えて式 (I) の構造ユニットが多く存在すると流動性が大きく低下する傾向にある。一方、式 (II) の構造ユニットが多く存在すると接着性が低下する傾向にある。

【0028】

本発明で使用する化合物の数平均分子量 M_n が 6000 程度の場合、式 (I) 及び (II) で示される各構造ユニットの重量比が等しければ、その化合物は、通常、白色固形である。一方、同じく化合物の M_n が 6000 程度の場合であっても、式 (I) の構造ユニットが式 (II) の構造ユニットよりも多く存在する場合には、化合物は液状である。このように各構造ユニットの重量比によって化合物の特性が変化するため、本発明では弾性率の低減、流動性、及び接着性のバランスを考慮して、適切な重量比を有する化合物を選択することが好ましい。なお、化合物における構造ユニット (I) 及び (II) の重量比は、 $^1\text{H-NMR}$ を測定し、各構造ユニットに由来のプロトンの積分値から算出することが可能である。

【0029】

本発明の一実施態様において、(G) 改質剤として使用する化合物の数平均分子量 (M_n) は、金属などの被着体に対する接着性の観点からは 2000 以上が好ましく、流動性の低下を抑制する観点からは 20000 以下であることが好ましい。弾性率低減の観点から、 M_n は、2000 ~ 20000 が好ましく、3000 ~ 15000 がより好ましく、5000 ~ 10000 が特に好ましい。

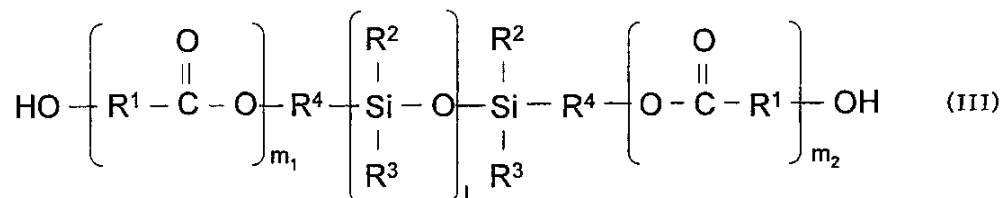
【0030】

なお、本発明で使用する用語「数平均分子量 (M_n)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) に従って標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定した値を示している。より具体的には、本発明で記載した M_n は、GPC にポンプ (株式会社日立製作所製、L-6200 型)、カラム (TSK gel - G5000HXL 及び TSK gel - G2000HXL、いずれも東ソー株式会社製、商品名)、及び検出器 (株式会社日立製作所製、L-3300RI 型) を使用し、溶離液としてテトラヒドロフランを使用し、温度 30、流量 1.0 ml/min の条件で測定した値である。

【0031】

本発明の一実施態様において、(G) 改質剤は、先に示した式 (II) の構造ユニットを介在して (I) の構造ユニットが両末端に存在するトリブロック共重合体であることが好ましい。すなわち、各構造ユニット間に結合基を介して、式 (I) - (II) - (I) として示される形式のトリブロック共重合体であることが好ましい。そのようなトリブロック共重合体の中でも、本発明では (G) 改質剤として、下式 (III) で示される化合物を好適に使用することができる。

【化5】



【0032】

式 (III) において、1 は 1 ~ 200 の整数であり、 $m_1 + m_2$ は 2 ~ 400 の整数であり、 R^1 は、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、エポキシ基を有する 1 価の有機基、カルボキシ基を有する 1 価の有機基、及び炭素数 3 ~ 500 のポリアルキレンエーテル基からなる群から選ばれ、 R^4 は炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基である。

【0033】

本発明において（Ｇ）改質剤として使用する化合物は、エポキシ樹脂及び硬化剤等の樹脂成分に対して優れた分散性を示すことが好ましい。本発明では樹脂成分中にシリコンドメイン部をより微細に分散させることによって、樹脂成分の弾性率をより効果的に低減することが可能となる。したがって、特に限定するものではないが、樹脂組成物に対する分散性の観点から、式（ⅠⅠⅠ）で示される化合物における $R^1 \sim R^4$ の炭素数は、各々単一である必要はなく、先に記載した範囲内で分布を持たせることが好ましい。

【００３４】

また、本発明において（Ｇ）改質剤として使用する化合物の分散度、すなわち、重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_z ）は、１～３であることが好ましい。化合物の分散度は１～２．５の範囲がより好ましく、１～２の範囲がさらに好ましい。ここで、 M_w 及び M_z は、先に説明したように、GPC法に従って標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定した値である。分散度は、高分子化合物の分子量分布の度合いを示すパラメータであり、その数値が１に近いほど、分子量分布が狭いことを意味する。本発明では、分散度が１に近い化合物を使用することによって、そのような化合物をエポキシ樹脂や硬化剤等の樹脂成分中に偏在することなく均一に存在させることができる。その結果、樹脂成分中にシリコンドメイン部が微細に分散したミクロ相分離構造が得られる。但し、分散度が１付近の化合物を使用した場合であっても、化合物の M_n が大きくなるに従って凝集し易くなる傾向がある。そのため、化合物は上述の範囲の分散度を有する一方で、先に説明したように適切な M_n を有することが好ましい。具体的には、接着性、流動性及び弾性率の観点と併せて、 M_n は２０００～２００００の範囲であることが好ましい。

【００３５】

本発明において（Ｇ）改質剤として使用する化合物の一実施形態として、例えば、両末端又は側鎖を水酸基変性したポリシロキサン化合物とカプロラクトン化合物との開環縮合によって得られる化合物が挙げられる。このような化合物を調製するためのエステル化反応については、公知の方法を適用することができる。両末端を水酸基変性したポリシロキサン化合物とカプロラクトン化合物とのエステル化反応によって得られる化合物の分散度は、原料として使用する各化合物が分子量分布を持たない場合、１付近となる傾向があるため、本発明で使用する改質剤として好適である。

【００３６】

このような化合物は市販品と入手することも可能である。例えば、カプロラクトン及びポリジメチルシロキサンに由来する構造ユニットを有する化合物として、ワッカー社製の商品名「SLM446200」のシリーズが挙げられ、本発明において好適に使用することができる。また、旭化成ワッカーシリコン社の開発材、開発品番「SLJ1661」及び「SLJ1731～1734」のシリーズも好適である。

【００３７】

以上説明したように、本発明による硬化性光反射用樹脂組成物は、（Ｇ）改質剤としてポリオルガノシロキサン部位を有する特定の化合物を使用することを特徴としており、（Ａ）エポキシ樹脂、（Ｂ）硬化剤、（Ｃ）硬化触媒、（Ｄ）無機充填剤、（Ｅ）白色顔料、（Ｆ）カップリング剤といったその他の成分およびその配合量は特に限定されるものではない。但し、少なくとも（Ｇ）改質剤の配合量は、（Ａ）エポキシ樹脂１００重量部に対して、１～５０重量部であることが好ましく、２～３０重量部であることがより好ましく、５～２０重量部であることが特に好ましい。（Ｇ）改質剤の配合量が上記範囲未満となると、樹脂成分に対する低応力化及び高熱耐性化の効果が発現し難くなる。また、（Ｇ）改質剤の配合量が上記範囲を超えると、樹脂組成物の流動性及び難燃性が低下する傾向がある。

【００３８】

以下、本発明の硬化性光反射用樹脂組成物を構成するその他の成分（Ａ）～（Ｆ）について簡単に説明する。

本発明で使用可能な（Ａ）エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂成形材料として一般に使用されているものであってよい。例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレ

10

20

30

40

50

ゾールノボラック型エポキシ樹脂などをはじめとするフェノール類とアルデヒド類のノボラック樹脂をエポキシ化したもの；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、アルキル置換ビスフェノールなどのジグリシジルエーテル；ジアミノジフェニルメタン、イソシアヌル酸などのポリアミンとエピクロロヒドリンの反応により得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂；オレフィン結合を過酢酸などの過酸で酸化して得られる線状脂肪族エポキシ樹脂；及び脂環族エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは、適宜何種類でも併用することができる。

【0039】

また、本発明で使用するエポキシ樹脂は、無色または例えば淡黄色の比較的着色していないものが好ましい。そのような樹脂の具体例として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジリイソシアヌレート、トリグリシジリイソシアヌレートが挙げられる。

10

【0040】

本発明で使用可能な(B)硬化剤は、特に限定されるものではなく、エポキシ樹脂と反応可能な化合物であればよいが、その分子量は、100～400程度のものが好ましい。また、硬化剤は無色または例えば淡黄色の比較的着色していないものが好ましい。そのような硬化剤の具体例として、酸無水物硬化剤、イソシアヌル酸誘導体、フェノール系硬化剤などが挙げられる。

【0041】

酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。これら化合物を単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

20

【0042】

イソシアヌル酸誘導体としては、1,3,5-トリス(1-カルボキシメチル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3-カルボキシプロピル)イソシアヌレート、1,3-ビス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレートなどが挙げられる。これらは単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

30

【0043】

フェノール系硬化剤としては、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェニルフェノール、アミノフェノールなどのフェノール類及び/又は、-ナフトール、-ナフトール、ジヒドロキシナフタレンなどのナフトール類と、ホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドなどのアルデヒド基を有する化合物とを酸性触媒下で縮合又は共縮合させて得られるノボラック型フェノール樹脂；フェノール類及び/又はナフトール類とジメトキシパラキシレン又はビス(メトキシメチル)ピフェニルとから合成されるフェノール・アラルキル樹脂；ピフェニレン型フェノール・アラルキル樹脂、ナフトール・アラルキル樹脂などのアラルキル型フェノール樹脂；フェノール類及び/又はナフトール類とジシクロペンタジエンとの共重合によって合成される、ジシクロペンタジエン型フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型ナフトールノボラック樹脂などのジシクロペンタジエン型フェノール樹脂；トリフェニルメタン型フェノール樹脂；テルペン変性フェノール樹脂；パラキシリレン及び/又はメタキシリレン変性フェノール樹脂；メラミン変性フェノール樹脂；シクロペンタジエン変性フェノール樹脂；およびこれら2種以上を共重合して得られるフェノール樹脂などが挙げられる。

40

【0044】

先に例示した硬化剤の中では、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラ

50

ヒドロ無水フタル酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、又は 1, 3, 5 - トリス (3 - カルボキシプロピル) イソシアヌレートなどを用いることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明による熱硬化性光反射樹脂組成物において、(A) エポキシ樹脂と (B) 硬化剤との配合比は、(A) エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 当量に対して、当該エポキシ基と反応可能な (B) 硬化剤中の活性基 (酸無水物基や水酸基) が 0 . 5 ~ 1 . 2 当量となるような割合であることが好ましい。0 . 6 ~ 1 . 0 当量となるような割合であることがより好ましい。上記活性基が 0 . 5 当量未満の場合には、エポキシ樹脂組成物の硬化速度が遅くなるとともに、得られる硬化物のガラス転移温度が低くなり、十分な弾性率が得られない場合がある。また、上記活性基が 1 . 2 当量を超える場合には、硬化後の強度が減少する場合がある。

10

【 0 0 4 6 】

本発明で使用可能な (C) 硬化触媒 (硬化促進剤) は、公知の化合物であってよく、特に制限はない。例えば、1, 8 - ジアザ - ビシクロ (5 , 4 , 0) ウンデセン - 7、トリエチレンジアミン、トリ - 2, 4, 6 - ジメチルアミノメチルフェノールなどの 3 級アミン類； 2 - エチル - 4 メチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾールなどのイミダゾール類； トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ - n - ブチルホスホニウム - o , o - ジエチルホスホロジチオエート、テトラ - n - ブチルホスホニウム - テトラフルオロボレート、テトラ - n - ブチルホスホニウム - テトラフェニルボレートなどのリン化合物； 4 級アンモニウム塩； 有機金属塩類及びこれらの誘導体などが挙げられる。これらは単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。これら硬化触媒の中では、3 級アミン類、イミダゾール類、又はリン化合物を用いることが好ましい。

20

【 0 0 4 7 】

(C) 硬化触媒の含有率は、(A) エポキシ樹脂に対して、0 . 0 1 ~ 8 . 0 重量%であることが好ましく、0 . 1 ~ 3 . 0 重量%であることがより好ましい。硬化触媒の含有率が、0 . 0 1 重量%未満では、十分な硬化促進効果を得られない場合がある。また硬化触媒の含有率が 8 . 0 重量%を超えると、得られる成形体に変色が見られる場合がある。

【 0 0 4 8 】

30

本発明で使用可能な (D) 無機充填材は、特に制限はなく、例えば、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウムからなる群の中から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。樹脂組成物の成型性、及び難燃性の観点から、シリカ、水酸化アルミニウム、及び水酸化マグネシウムのうちの少なくとも 2 種を組み合わせる用いることが好ましい。また、特に限定するものではないが、(E) 白色顔料とのパッキング効率を考慮すると、(D) 無機充填材として使用する化合物の中心粒径は 1 ~ 1 0 0 μm の範囲であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明で使用可能な (E) 白色顔料は、公知の化合物であってよく、特に制限はない。例えば、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、無機中空粒子などが挙げられ、これらは単独で使用しても、2 種以上を併用してもよい。熱伝導性、及び光反射特性の観点からは、アルミナを用いることが好ましい。

40

【 0 0 5 0 】

無機中空粒子としては、例えば、珪酸ソーダガラス、アルミ珪酸ガラス、硼珪酸ソーダガラス、シラスなどが挙げられる。白色顔料の中心粒径は、0 . 1 ~ 5 0 μm の範囲にあることが好ましい。この中心粒径が 0 . 1 μm 未満であると粒子が凝集しやすく分散性が悪くなる傾向があり、5 0 μm を超えると硬化物の光反射特性が十分に得られない恐れがある。

【 0 0 5 1 】

本発明による熱硬化性光反射樹脂組成物において、(D) 無機充填材と (E) 白色顔料

50

との合計配合量は、特に制限されるものではないが、樹脂組成物全体に対して、10～85体積%の範囲であることが好ましい、それらの合計配合量が10体積%未満であると硬化物の光反射特性が十分に得られない恐れがあり、85体積%を超えると樹脂組成物の成型性が悪くなり、基板の作製が困難となる可能性がある。

【0052】

本発明で使用可能な(F)カップリング剤は、特に制限はなく、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤などが挙げられる。シランカップリング剤としては、エポキシシラン系、アミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの複合系など公知の化合物であってよく、(D)無機充填材に対する表面被覆量を考慮して、使用量を適宜調整することが可能である。本発明において使用する(F)カップリング剤の種類及びその処理方法について、特に制限はないが、本発明の一実施形態ではそれらの配合量を樹脂組成物に対して5重量%以下とすることが好ましい。

10

【0053】

以上、本発明による熱硬化性光反射樹脂組成物を構成する成分について説明したが、本発明では、必要に応じて、酸化防止剤、離型剤、イオン捕捉剤などの各種添加剤を追加して用いてもよい。本発明による熱硬化性光反射用樹脂組成物は、その用途から、熱硬化後の光反射率が、波長350～800nmにおいて80%以上となることが望まれる。硬化後の光反射率が80%未満であると、光半導体装置の輝度向上に十分に寄与できない傾向がある。本発明では樹脂組成物の光反射率が90%以上となることが好ましい。

20

【0054】

本発明による熱硬化性光反射用樹脂組成物は、上記各種成分を均一に分散混合することによって調製することができ、混合手段や条件などは特に制限されない。一般的な調製方法として、ミキシングロール、押出機、ニーダー、ロール、エクストルーダーなどの装置を用いて各種成分を混練し、次いで得られた混練物を冷却及び粉碎する方法が挙げられる。混練形式についても特に限定されないが、熔融混練とすることが好ましい。熔融混練時の条件は、使用する各種成分の種類や配合量によって適宜決定すればよく、特に制限はない。

【0055】

本発明の一実施形態では、熔融混練は、例えば15～100の温度範囲で5～40分間にわたって実施することが好ましく、20～100の温度範囲で10～30分間にわたって実施することがより好ましい。熔融混練の温度が15未満であると、各種成分を十分に熔融混練することが困難であり、分散性が低下する傾向がある。一方、熔融混練を100よりも高温で実施すると、樹脂組成物の高分子量化が進行し、基板などの成形品を成形する前に樹脂組成物が硬化してしまう恐れがある。また、熔融混練の時間が5分未満であると、基板などの成形時に金型から樹脂が染み出し、バリが発生しやすい傾向があり、40分よりも長いと、樹脂組成物の高分子化が進行し、成形前に樹脂組成物が硬化してしまう恐れがある。

30

【0056】

本発明による光半導体素子搭載用基板は、先に説明した本発明による熱硬化性光反射用樹脂組成物を用いて構成することを特徴とする。具体的には、光半導体素子搭載領域となる1つ以上の凹部を有し、少なくとも上記凹部の内周側面が本発明の熱硬化性光反射用樹脂組成物から構成される基板が挙げられる。図1は、本発明の光半導体素子搭載用基板の一実施形態を示すものであり、(a)は斜視図、(b)はIb-Ib線に沿った断面図である。図1に示したように、本発明の光半導体素子搭載用基板110は、リフレクター103と、Ni/Agメッキ104及び金属配線105を含む配線パターン(リードフレーム)とが一体化され、光半導体素子搭載領域となる凹部200が形成された構造を有し、少なくとも上記凹部の内周側面は本発明の熱硬化性光反射用樹脂組成物から構成されていることを特徴とする。

40

【0057】

50

本発明の光半導体素子搭載用基板の製造方法は、特に限定されないが、例えば、本発明の熱硬化性光反射用樹脂組成物またはそのタブレット成型体をトランスファー成型によって製造することができる。より具体的には、光半導体素子搭載用基板は以下の手順に従って製造することが可能である。最初に、金属箔から打ち抜きやエッチングなどの公知の方法によって金属配線を形成する。次に、該金属配線を所定形状の金型に配置し、金型の樹脂注入口から本発明の熱硬化性光反射用樹脂組成物（タブレット成型体の溶融物）を注入する。次に、注入した樹脂組成物を、好ましくは金型温度 170 ~ 190、成形圧力 2 ~ 8 MPa で 60 ~ 120 秒にわたって硬化させた後に金型を外し、アフターキュア温度 120 ~ 180 で 1 ~ 3 時間にわたって熱硬化させる。そして、硬化した熱硬化性光反射用樹脂組成物から構成されるリフレクターに周囲を囲まれた光半導体素子搭載領域となる凹部の所定位置に、Ni / 銀メッキを施す。

10

【0058】

本発明による光半導体装置は、先に説明した本発明による光半導体素子搭載用基板と、光半導体素子搭載用基板の凹部底面に搭載される光半導体素子と、光半導体素子を覆うように凹部内に形成される蛍光体含有透明封止樹脂層とを少なくとも備えることを特徴とする。図2(a)及び(b)は、それぞれ本発明による光半導体装置の一実施形態を示す側面断面図である。より具体的には、図2に示した光半導体装置では、本発明の光半導体素子搭載用基板110の光半導体素子搭載領域となる凹部(図1の参照符号200)の底部所定位置に光半導体素子100が搭載され、該光半導体素子100と金属配線105とがボンディングワイヤ102やはんだバンプ107などの公知の方法によりNi / 銀メッキ104を介して電氣的に接続され、該光半導体素子100が公知の蛍光体106を含む透明封止樹脂101により覆われている。図3は、本発明による光半導体装置の別の実施形態を示す側面断面図である。図中、参照符号300はLED素子、301はワイヤボンダ、302は透明封止樹脂、303はリフレクター、304はリード、305は蛍光体、306はダイボンダ材、307はメタル基板を示しており、リフレクター303の少なくとも凹部表面が本発明による熱硬化性光反射用樹脂組成物から構成されている。

20

【実施例】

【0059】

以下、本発明を実施例により詳述するが、本発明はこれらに制限されるものではない。

【0060】

30

(実施例1~12)

1. 熱硬化性光反射用樹脂組成物の調製

各実施例において使用した原料は以下の通りである。

【0061】

* 1 : トリグリシジルイソシアヌレート (エポキシ当量 100、日産化学社製、商品名 T E P I C - S)

* 2 : ヘキサヒドロ無水フタル酸 (和光純薬社製)

* 3 : 日本化学工業社製、商品名 P X - 4 E T

* 4 : トリメトキシエポキシシラン (東レダウコーニング社製、商品名 A - 187)

* 5 : 脂肪酸エステル (クラリアント社製、商品名 ヘキストワックス E)

40

* 6 : 脂肪族エーテル (東洋ペトロライト社製、商品名 ユニトックス 420)

* 7 : 溶融シリカ (電気化学工業社製、商品名 F B - 301)

* 8 : 中空粒子 (住友 3 M 社製、商品名 S 60 - H S)

* 9 : アルミナ (アドマテックス社製、商品名 A O - 25R)

* 10 : 改質剤 (下記表1を参照)

改質剤として使用した化合物の詳細を下記表1に示す。表1に示した[1]~[7]の化合物は、いずれも旭化成ワッカーシリコン社の開発材であり、開発品番「S L J 1661」、又は「S L J 1731~1734」のシリーズとして入手可能である。

【表 1】

表 1

項目		改質剤						
		[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]
ユニット構成成分	ポリカプロラクトン M_{PCL}	50.0	30.2	39.8	50.0	59.7	69.4	50.0
(重量%)	ポリジメチルシロキサン M_{PDMS}	50.0	69.8	60.2	50.0	40.3	30.6	50.0
ユニット数比(m/n)		0.84	0.28	0.43	0.69	0.96	1.43	0.63
数平均分子量 M_n		4076	6205	6209	6179	6155	6175	10968
分散度 M_w/M_n		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

10

【0062】

表 1 に示した構造ユニットの成分(重量%)および重量比(m/n)は、 ^1H -NMR の測定によるプロトンの積算面積に基づいて、化合物を構成する式(I)及び(II)で示される各構造ユニットの成分、すなわちポリカプロラクトン部位(M_{PCL})、ポリジメチルシロキサン部位(M_{PDMS})について算出したものである。なお、重量比(m/n)の「m」は、先に示した式(III)における m_1 と m_2 の総和である。

【0063】

また、表 1 に示した化合物の数平均分子量(M_n)及び分散度(M_w/M_z)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法に従って標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定して得られた値である。具体的には M_n 及び M_w は、GPCにポンプ(株式会社日立製作所製、L-6200型)、カラム(TSK gel-G5000HXL及びTSK gel-G2000HXL、いずれも東ソー株式会社製、商品名)、及び検出器(株式会社日立製作所製、L-3300RI型)を使用し、溶離液としてテトラヒドロフランを使用し、温度30℃、流量1.0ml/minの条件下で測定して得られた値を参照した。

20

【0064】

上述の各種原料を下記表 2 および 3 に示す配合割合に従って配合し、ミキサーによって十分に混練し、次いでミキシングロールによって所定条件下で熔融混練することによって混練物を得た。さらに得られた混練物を冷却し、それらを粉碎することによって、実施例 1～12 の熱硬化性光反射用樹脂組成物を各々調製した。なお、各表に示した各原料の配合量の単位は全て重量部であり、「-」の記載部分は該当する原料の配合がないことを意味している。

30

【0065】

2. 熱硬化性光反射用樹脂組成物の評価

先に調製した実施例 1～12 の各熱硬化性光反射用樹脂組成物について、以下に示す各種特性試験を実施した。その結果を下記表 2 及び 3 に示す。

【0066】

(光反射率)

先に調製した各熱硬化性光反射用樹脂組成物を、成形金型温度180℃、成型圧力6.9MPa、硬化時間90秒の条件で転写成型した後、150℃で2時間にわたって後硬化することによって、厚み1.0mmの試験片を作製した。次いで、積分球型分光光度計V-750型(日本分光株式会社製)を用いて、波長400nmにおける各試験片の光反射率を測定し、さらに以下に示す評価基準に従って光反射特性を評価した。

40

【0067】

光反射特性の評価基準：

○：光波長400nmにおいて光反射率80%以上

△：光波長400nmにおいて光反射率70%以上、80%未満

×：光波長400nmにおいて光反射率70%未満

(スパイラルフロー)

50

スパイラルフローの評価方法「E M M I - 1 - 6 6」に準じ、スパイラルフロー測定用金型を用いて、先に調製した各熱硬化性光反射用樹脂組成物を所定の条件下で成形し、その際の樹脂組成物の流動距離 (c m) を測定した。

【 0 0 6 8 】

(円板フロー)

2 0 0 m m (W) × 2 0 0 m m (D) × 2 5 m m (H) の外形を有する上型と、2 0 0 m m (W) × 2 0 0 m m (D) × 1 5 m m (H) の外形を有する下型とから構成される円板フロー測定用平板金型を用い、上皿天秤で秤量した各熱硬化性光反射用樹脂組成物 5 g を 1 8 0 に加熱した下型の中心部にのせ、次いで 5 秒後に 1 8 0 に加熱した上型を閉じて圧縮成形した。成形時の条件は、荷重 7 8 N、硬化時間 9 0 秒とした。得られた成形品の長径 (m m) 及び短径 (m m) についてノギスを用いて測定し、その平均値 (m m) を円板フローとした。

10

【 0 0 6 9 】

(曲げ試験)

各熱硬化性光反射用樹脂組成物からなる 7 0 m m × 1 0 m m × 3 m m の寸法を有する試験片を作製した。次に試験片について、A & D 社製のテンシロンを用い、J I S - K - 6 9 1 1 に準拠して 3 点支持型曲げ試験を室温及び 2 6 0 の各温度で実施し、それぞれの弾性率を求めた。

【 0 0 7 0 】

(線膨張率測定)

20

各熱硬化性光反射用樹脂組成物からなる 1 9 m m × 3 m m × 3 m m の寸法を有する試験片を作製した。次にセイコーインスツルメンツ社製の熱機械的分析装置 (T M A / S S 6 0 0 0) を用い、速度 5 / m i n の条件下で測定を実施し、その結果得られた線膨張曲線の屈曲点からガラス転移温度 (T g) を求めた。さらに、T g 以下及び T g 以上における曲線のそれぞれの傾きから線膨張係数 α_1 及び α_2 を求めた。

【 0 0 7 1 】

(リフロークラック試験)

前面に銀メッキが施され、6 個のアウトーリード端子を有する銅リードフレーム上に、各熱硬化性光反射用樹脂組成物を用いて寸法 1 0 × 1 0 × 1 m m の外形を有し、かつ直径 5 m m の光半導体搭載領域 (凹部) を有する梃体パッケージを成形した。成形は、成形金型温度 1 8 0 、成型圧力 6 . 9 M P a、硬化時間 9 0 秒の条件下でトランスファー成型した後に、1 5 0 の温度で 2 時間に渡って後硬化することを行った。梃体パッケージに、2 6 0 を最高温度として 5 秒間、全リフロー時間を 9 0 秒としてリフロー処理を施し、その後、顕微鏡観察によってパッケージにおけるクラックの有無を判定した。

30

【表 2】

表 2

	項 目	実 施 例					
		1	2	3	4	5	6
配合成分	エポキシ樹脂	トリス(4-リジノール)ジエーテル (*1)	100	100	100	100	100
	硬化剤	ヘキサメチレン無水フタル酸 (*2)	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4
		(エポキシ基1当量に対する当量数)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(0.8)
	硬化触媒	テトラ- <i>n</i> -ブチルホスホニウム- <i>o</i> , <i>o</i> -ジエチルホスホニウム (*3)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
	カップリング剤	トリメチルホスフィン (*4)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	離型剤	脂肪酸エステル系 (*5)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		脂肪酸エーテル系 (*6)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	無機充填剤	熔融球状シリカ(中心粒径6 μ m) (*7)	796	796	796	796	796
		中空粒子(中心粒径27 μ m) (*8)	217	217	217	217	217
	白色顔料	アルミナ(中心粒径1 μ m) (*9)	705	705	705	705	705
	改質剤 1		15	—	—	—	—
	改質剤 2		—	15	—	—	—
	改質剤 3		—	—	15	—	—
	改質剤 4	(*10)	—	—	—	15	—
特性	改質剤 5		—	—	—	15	—
	改質剤 6		—	—	—	—	15
	改質剤 7		—	—	—	—	—
	光学反射率 (%)		○	○	○	○	○
	スパイラルフロー (cm)		190	183	190	185	180
	円板フロー (mm)		90	82	83	82	79
	曲げ弾性率	25℃ (Gpa)	19	18.7	18.4	18.5	18.2
		260℃ (Gpa)	0.7	0.6	0.8	0.6	0.8
	ガラス転移点 Tg (℃)		157	156	150	156	158
	線膨張係数	α 1 (PPM)	8.1	7.8	7.9	7.4	7.3
		α 2 (PPM)	42.1	40.9	41.5	41.1	41.2
	リフロックラック性		○	○	○	○	○

10

20

【表 3】

表 3

	項 目	実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
配合成分	エポキシ樹脂	トリス(4-リジノール)ジエーテル (*1)	100	100	100	100	100
	硬化剤	ヘキサメチレン無水フタル酸 (*2)	123.4	123.4	123.4	123.4	123
		(エポキシ基1当量に対する当量数)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(0.8)
	硬化触媒	テトラ- <i>n</i> -ブチルホスホニウム- <i>o</i> , <i>o</i> -ジエチルホスホニウム (*3)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
	カップリング剤	トリメチルホスフィン (*4)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	離型剤	脂肪酸エステル系 (*5)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		脂肪酸エーテル系 (*6)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	無機充填剤	熔融球状シリカ(中心粒径6 μ m) (*7)	796	796	796	796	796
		中空粒子(中心粒径27 μ m) (*8)	217	217	217	217	217
	白色顔料	アルミナ(中心粒径1 μ m) (*9)	705	705	705	705	705
	改質剤 1		—	—	—	—	—
	改質剤 2		—	—	—	—	—
	改質剤 3		—	—	—	—	—
	改質剤 4	(*10)	—	5	10	20	25
特性	改質剤 5		—	—	—	—	—
	改質剤 6		—	—	—	—	—
	改質剤 7		15	—	—	—	—
	光学反射率 (%)		○	○	○	○	○
	スパイラルフロー (cm)		150	207	193	179	155
	円板フロー (mm)		80	95	93	71	65
	曲げ弾性率	25℃ (Gpa)	18.3	19	18.7	18.5	18.4
		260℃ (Gpa)	0.6	1.0	0.8	0.5	0.4
	ガラス転移点 Tg (℃)		154	154	152	148	155
	線膨張係数	α 1 (PPM)	7.7	9.3	8.4	7.2	6.8
		α 2 (PPM)	41	40.2	41.7	40.3	40.5
	リフロックラック性		○	○	○	○	○

30

40

【0072】

(比較例 1 ~ 7)

下記表 4 に示す配合割合に従って各原料を配合し、先に説明した実施例 1 ~ 12 と同様にして熱硬化性光反射用樹脂組成物を調製し、さらにそれらの各種特性について評価した

50

。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 3 】

なお、比較例 1 ～ 7 で使用する原料は、改質剤として使用した化合物を除き、全て実施例 1 ～ 1 2 と同様である。改質剤として使用した化合物の詳細は以下の通りである。

改質剤 8：三菱レイヨン社製、商品名「S 2 0 0 1」。これは、コアシェル型の微粒子可撓剤として周知の化合物であり、コア部がアクリロニトリル/スチレン/ジメチルシロキサン/アクリル酸アルキルの共重合体から構成され、シェル部がポリメチルメタクリレートから構成され、平均粒径は 0 . 3 μ m である。

【 0 0 7 4 】

改質剤 9：三菱レイヨン社製、商品名「K S 5 5 3 5」。これは、コアシェル型の微粒子可撓剤として周知の化合物であり、コア部がアクリゴムから構成され、シェル部がポリメチルメタクリレートから構成され、平均粒径は 0 . 3 μ m である。

【 0 0 7 5 】

改質剤 1 0：三菱レイヨン社製、商品名「S R K 2 0 0」。これは、コアシェル型の微粒子可撓剤として周知の化合物であり、コア部がアクリロニトリル/スチレン/ジメチルシロキサン/アクリル酸アルキルの共重合体から構成され、シェル部がアクリロニトリルから構成され、平均粒径は 0 . 3 μ m である。

【 0 0 7 6 】

ポリジメチルシロキサン：信越化学社製、商品名「K R - 2 2 0 L」。

【 0 0 7 7 】

ポリカプロラクトン：ダイセル化学社製、商品名「プラクセル H 1 P」。

【表 4】

表 4

項目		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
配合成分	エポキシ樹脂	トリスグリシジルイソシアヌレート (*1)	100	100	100	100	100	100
	硬化剤	ヘキサヒドロ無水フタル酸 (*2)	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4
		(エポキシ基 1 当量に対する当量数)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(0.8)	(0.8)
	硬化触媒	テトラ- <i>n</i> -ブチルホスホニウム <i>o</i> , <i>o</i> -ジエチルホスホロジチオ エート (*3)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
	カップリング剤	トリメチルエポキシシラン (*4)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
	離型剤	脂肪酸エステル系 (*5)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		脂肪酸エーテル系 (*6)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	無機充填剤	溶融球状シリカ(中心粒径 6 μ m) (*7)	796	796	796	796	796	796
	白色顔料	中空粒子(中心粒径 27 μ m) (*8)	217	217	217	217	217	217
		アルミナ(中心粒径 1 μ m) (*9)	705	705	705	705	705	705
	改質剤 8			15				
	改質剤 9 (*10)				15			
	改質剤 10					15		
特性	ポリジメチルシロキサン						15	7.5
	ポリカプロラクトン						15	7.5
	光学反射率(%)		○	○	○	○	○	○
	スパイラルフロー(cm)		180	160	166	150	55	48
	円板フロー(mm)		90	74	78	82	50	70
	曲げ弾性率	25°C(GPa)	23	22	23	22	成形物の流動性が 低い ため 試験片得られず	
		260°C(GPa)	1.2	1.1	1.3	1.2		
	ガラス転移点T _g (°C)		158	156	153	161		
	線膨張係数	α 1 (PPM)	11.6	11.1	10.8	11.5		
		α 2 (PPM)	42.1	41.6	41.9	41.1		
	リフロックラック性		×	×	×	×		

【 0 0 7 8 】

以上、表 2 ～ 4 から分かるように、比較例 1 ～ 7 と比較して、改質剤としてポリオルガノシロキサン部位を含む特定の化合物を使用した本発明による樹脂組成物（実施例 1 ～ 1 2）は、トランスファー成形時に金型内の溶融樹脂の流動性が低下することなく、硬化後の室温及び高温（260）における曲げ弾性率が低減している。また、特定の改質剤の

添加が、ガラス転移点（ T_g ）以下の線膨張係数 1 の低減に効果的であることが分かる。さらにリフロークラック試験の結果を考慮すると、各比較例による樹脂組成物と比較して本発明による樹脂組成物の弾性率は低く、加熱実装時に発生する熱応力に対する応力緩和が容易となり、クラックの発生が抑制される傾向にあることが分かる。

【0079】

なお、本発明となる実施例 1 ～ 12 の樹脂組成物の硬化物を破壊し、その破断面を電子顕微鏡で観察したところ、明確な界面は確認できなかった。このことにより、改質剤として使用した化合物がエポキシ樹脂及び硬化剤等の樹脂成分中でミクロ相分離し、樹脂成分と相溶状態となっていることが分かる。一方、比較例 2 ～ 4 による樹脂組成物の硬化物の破断面について同様に観察したところ、明らかな界面が確認できた。このことから、比較例 3 との比較において、本発明で改質剤として使用する化合物では、カプロラクトン等に起因する部位が樹脂成分に対する親和性を高め、相溶性を向上させていることが分かる。また、比較例 2 及び 4 との比較において、化合物がポリジメリルシロキサン部位及びエステル部位を含む場合であっても、その分子量が大き過ぎると、樹脂成分との相溶性に劣ることが分かる。そもそも、比較例で使用したようなコア・シェル型の微粒子可撓剤は、テトラヒドロフラン等の汎用有機溶媒に対して不溶となるように分子量、モノマー繰り返し単位及び重合度が設計されている。そのため、それら化合物は溶解性が低く溶媒中では粒子として存在する。実際のところ、比較例 2 ～ 4 で使用した化合物はテトラヒドロフランに無色透明になる程度まで溶解せず、本明細書で記載した GPC 法によって分子量を特定することはできないが、実施例 1 ～ 12 で使用した化合物と比較して非常に大きい分子量を有すると理解することができる。このような化合物は微粒子サイズが均一であっても微粒子間で凝集しやすい現象が見られる。

【0080】

以上の結果から、本発明による熱硬化性光反射用樹脂組成物は、近紫外域の光反射率が高く、耐リフロークラック性、基板実装時の耐熱性などの製造工程における信頼性に優れたものであり、このような樹脂組成物を用いることによって信頼性の高い光半導体搭載用基板とその製造方法、及び光半導体装置を実現可能となることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0081】

【図 1】本発明による光半導体搭載用基板の一実施形態を示す図であり、（a）は斜視図、（b）は I b - I b 線に沿った断面図である。

【図 2】本発明による光半導体装置の一実施形態を示す図であり、（a）及び（b）はそれぞれ側面断面図である。

【図 3】本発明による光半導体装置の一実施形態を示す側面断面図である。

【符号の説明】

【0082】

- 100 光半導体素子
- 101 透明封止樹脂
- 102 ボンディングワイヤ
- 103 熱硬化性反射用樹脂（リフレクター）
- 104 Ni / Ag めっき
- 105 金属配線
- 106 蛍光体
- 107 はんだバンプ
- 110 光半導体素子搭載用基板
- 200 光半導体素子搭載領域
- 300 LED 素子
- 301 ワイヤボンダ
- 302 透明封止樹脂
- 303 リフレクター

10

20

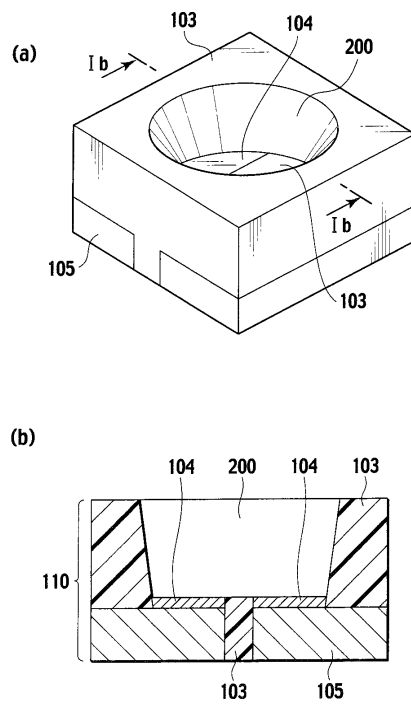
30

40

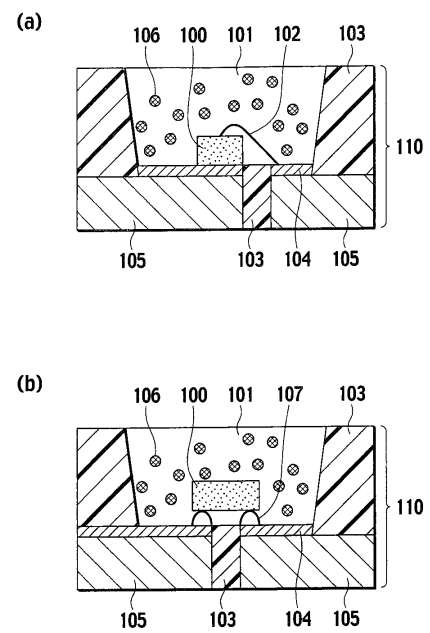
50

- 3 0 4 リード
- 3 0 5 蛍光体
- 3 0 6 ダイボンド材
- 3 0 7 メタル基板

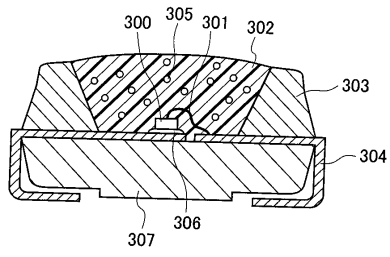
【 図 1 】



【 図 2 】



【図 3】



フロントページの続き

- (72)発明者 小谷 勇人
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 浦崎 直之
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 池澤 良一
茨城県結城市大字鹿窪1-772-1 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 山本 高士
茨城県結城市大字鹿窪1-772-1 日立化成工業株式会社内

審査官 久保 道弘

- (56)参考文献 特開平04-216855(JP,A)
特開2007-129173(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- C08L 1/00 - 101/14
 - C08K 5/00 - 5/59
 - C08G 59/00 - 59/72
 - H01L 23/29
 - CA/REGISTRY(STN)