

(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2013-159670

(P2013-159670A)

(43) 公開日 平成25年8月19日(2013.8.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 83/07 (2006.01)	C O 8 L 83/07	4 J 0 0 2
C O 8 L 83/05 (2006.01)	C O 8 L 83/05	5 F 0 4 1
C O 8 K 5/5419 (2006.01)	C O 8 K 5/5419	
C O 8 K 5/5425 (2006.01)	C O 8 K 5/5425	
H O 1 L 33/60 (2010.01)	H O 1 L 33/00 4 3 2	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2012-21279 (P2012-21279)
 (22) 出願日 平成24年2月2日(2012.2.2)

(71) 出願人 000110077
 東レ・ダウコーニング株式会社
 東京都千代田区大手町一丁目5番1号
 (72) 発明者 山▲崎▼ 亮介
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 (72) 発明者 吉武 誠
 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング株式会社内
 Fターム(参考) 4J002 CP043 CP044 CP141 CP142 DA069
 DD009 DE079 DE099 DE109 DE139
 DE149 DE239 DG049 DJ019 DJ059
 DL009 EX016 EX036 EX037 EX038
 FD019 FD099 FD159 GP00 GQ00
 5F041 AA03 DA07 DA12 DA43 DA74
 DA78

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】成形性が優れ、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高く、さらには、寸法安定性に優れ、光半導体装置用の封止材が良好に接着することのできる硬化物を形成する硬化性シリコン組成物を提供する。

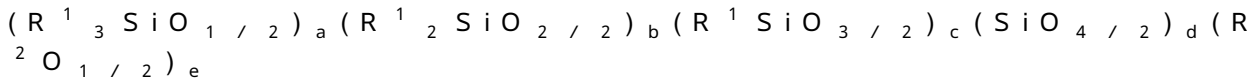
【解決手段】(A)平均単位式で表されるオルガノポリシロキサン、(B)ケイ素原子結合全有機基の30～60モル%がアルケニル基であり、ケイ素原子数が10以下のオルガノポリシロキサン(C)オルガノポリシロキサン、(D)一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が20モル%以上であるオルガノポリシロキサン、(E)ケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が20モル%未満であるオルガノポリシロキサン、(F)ヒドロシリル化反応用触媒、(G)白色顔料、および(H)無機充填材からなる硬化性シリコン組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 平均単位式：



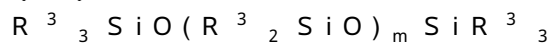
(式中、 R^1 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^1 の 30 ~ 80 モル% はフェニル基であり、全 R^1 の 5 ~ 20 モル% はアルケニル基であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 a 、 b 、 c 、 d 、および e はそれぞれ、0 a 0.3、0 b 0.7、0.3 c 0.9、0 d 0.1、0 e 0.1、かつ $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。) 10

で表されるオルガノポリシロキサン

100 質量部、

(B) ケイ素原子結合全有機基の 30 ~ 60 モル% が炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基である、ケイ素原子数が 10 以下のオルガノポリシロキサン 5 ~ 50 質量部、

(C) 一般式：



(式中、 R^3 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^3 の 30 ~ 70 モル% はフェニル基であり、全 R^3 の少なくとも 1 個はアルケニル基であり、 m は 10 ~ 100 の整数である。) 20

で表されるオルガノポリシロキサン

0 ~ 40 質量部、

(D) 一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が 20 モル% 以上であるオルガノポリシロキサン { (A) 成分 ~ (C) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.3 ~ 1.5 モルとなる量 }、

(E) 一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が 20 モル% 未満であるオルガノポリシロキサン { (A) 成分 ~ (C) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.2 ~ 0.8 モルとなる量 }、

(F) ヒドロシリル化反応用触媒 { (A) 成分 ~ (C) 成分中のアルケニル基と (D) 成分および (E) 成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するに十分な量 }、 30

(G) 白色顔料 { (A) 成分 ~ (F) 成分の合計 100 質量部に対して 25 質量部以上 }、および

(H) 白色顔料以外の無機充填材 { (A) 成分 ~ (F) 成分の合計 100 質量部に対して 40 質量部以上 }

から少なくともなり、(G) 成分と (H) 成分の合計の含有量が (A) 成分 ~ (F) 成分の合計 100 質量部に対して 300 質量部以下である硬化性シリコーン組成物。

【請求項 2】

(D) 成分が、ケイ素原子結合全有機基の 20 ~ 70 モル% がフェニル基であるオルガノポリシロキサンである、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。 40

【請求項 3】

(E) 成分が、ケイ素原子結合全有機基の 90 モル% 以上がメチル基であるオルガノポリシロキサンである、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 4】

(A) 成分 ~ (C) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、(D) 成分および (E) 成分中のケイ素原子結合水素原子の合計が 0.5 ~ 2.0 モルである、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成物。

【請求項 5】

25 における粘度が 5 ~ 200 Pa・s である、請求項 1 記載の硬化性シリコーン組成 50

物。

【請求項 6】

硬化して、タイプ D デュロメータ硬さが 60 以上であり、曲げ強度が 5 MPa 以上である硬化物を形成する、請求項 1 記載の硬化性シリコン組成物。

【請求項 7】

硬化して、全光線反射率が 80 % 以上である硬化物を形成する、請求項 1 記載の硬化性シリコン組成物。

【請求項 8】

硬化して、25 ~ 200 の範囲内での平均線膨張率が 200 ppm / 以下である硬化物を形成する、請求項 1 記載の硬化性シリコン組成物。

10

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の硬化性シリコン組成物を硬化してなる硬化物。

【請求項 10】

光半導体素子、該素子から発光される光を反射するための光反射材、前記素子を封止し、該光反射材と接している封止材からなる光半導体装置であって、前記光反射材が請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項記載の硬化性シリコン組成物の硬化物により形成されている光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、硬化性シリコン組成物、その硬化物、およびその硬化物を光反射材とする光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロシリル化反応により硬化する硬化性シリコン組成物は、フォトカブラー、発光ダイオード、固体撮像素子等の光半導体装置における光半導体素子の保護剤、コーティング剤、レンズ成形材料、光反射材料等として使用されている。その中で、光反射材料として使用される組成物としては、例えば、ビニル基およびアリル基のいずれか一方と、水素原子が、直接ケイ素原子に結合してなる構造を有する熱硬化型付加反応性シリコン樹脂、硬化触媒としての白金系触媒、および白色顔料からなる光半導体素子収納用実装パッケージ用樹脂組成物（特許文献 1 参照）、重量平均分子量（Mw）が 30,000 以上であるビニル基含有オルガノポリシロキサン、一分子中にケイ素結合水素原子を少なくとも 2 個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、白色顔料、白色顔料以外の無機充填剤、白金金属系触媒、および反応制御剤からなる、硬化後の可視光平均反射率が 80 % 以上である付加硬化型シリコン樹脂組成物（特許文献 2 参照）が挙げられる。

30

【0003】

これらの組成物は、トランスファー成形、射出成形、あるいは圧縮成形において、金型充填性が低かったり、ボイドやバリが発生しやすかったり、金型離型性が悪いという課題があり、さらには、硬化速度が遅く、成形操作の作業性が悪いという課題もある。また、これらの組成物を硬化して得られる硬化物は、熱や光による変色が少ないという利点があるものの、線膨張率が大きかったり、高温での機械的強度が低いという課題や、光反射率が不十分で、熱や光による機械的強度の低下が大きく、さらには、これらの組成物により、光半導体装置における光反射材を形成し、光半導体素子を封止材で被覆した場合、該光反射材に対する封止材の接着性が低いという課題がある。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2009 - 21394 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 140550 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

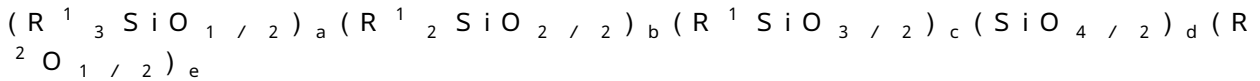
本発明は、成形性に優れ、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高く、さらには、寸法安定性に優れる硬化物を形成する硬化性シリコン組成物、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高い硬化物、および封止材が光反射材に良好に接着している光半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の硬化性シリコン組成物は、

(A) 平均単位式：



(式中、 R^1 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^1 の 30 ~ 80 モル% はフェニル基であり、全 R^1 の 5 ~ 20 モル% はアルケニル基であり、 R^2 は水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基であり、a、b、c、d、および e はそれぞれ、 $0 \leq a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0 \leq c \leq 0.3$ 、 $0 \leq d \leq 0.9$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 、かつ $a + b + c + d = 1$ を満たす数である。)

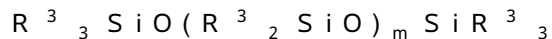
で表されるオルガノポリシロキサン

100 質量部、

(B) ケイ素原子結合全有機基の 30 ~ 60 モル% が炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基である、ケイ素原子数が 10 以下のオルガノポリシロキサン

5 ~ 50 質量部、

(C) 一般式：



(式中、 R^3 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基であり、ただし、全 R^3 の 30 ~ 70 モル% はフェニル基であり、全 R^3 の少なくとも 1 個はアルケニル基であり、m は 10 ~ 100 の整数である。)

で表されるオルガノポリシロキサン

0 ~ 40 質量部、

(D) 一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が 20 モル% 以上であるオルガノポリシロキサン { (A) 成分 ~ (C) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.3 ~ 1.5 モルとなる量 }、

(E) 一分子中に 2 個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が 20 モル% 未満であるオルガノポリシロキサン { (A) 成分 ~ (C) 成分中のアルケニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.2 ~ 0.8 モルとなる量 }、

(F) ヒドロシリル化反応用触媒 { (A) 成分 ~ (C) 成分中のアルケニル基と (D) 成分および (E) 成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するに十分な量 }、

(G) 白色顔料 { (A) 成分 ~ (F) 成分の合計 100 質量部に対して 25 質量部以上 }、および

(H) 白色顔料以外の無機充填材 { (A) 成分 ~ (F) 成分の合計 100 質量部に対して 40 質量部以上 }

から少なくともなり、(G) 成分と (H) 成分の合計の含有量が (A) 成分 ~ (F) 成分の合計 100 質量部に対して 300 質量部以下であることを特徴とする。

【0007】

また、本発明の硬化物は、上記の硬化性シリコン組成物を硬化してなることを特徴とする。

【0008】

さらに、本発明の光半導体装置は、光半導体素子、該素子から発光される光を反射する

10

20

30

40

50

ための光反射材、前記素子を封止し、該光反射材と接している封止材からなり、前記光反射材が上記の硬化性シリコン組成物の硬化物により形成されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の硬化性シリコン組成物は、成形性に優れ、硬化して、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高く、さらには、寸法安定性に優れる硬化物を形成するという特徴がある。また、本発明の硬化物は、熱や光による機械的強度の低下や変色が少なく、光反射率が高いという特徴がある。さらに、本発明の光半導体装置は、封止材が光反射材に対して良好に接着しているという特徴がある。

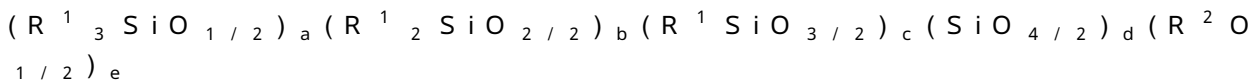
【発明を実施するための形態】

10

【0010】

はじめに、本発明の硬化性シリコン組成物を詳細に説明する。

(A)成分は、本組成物の主成分であり、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンである。

【0011】

式中、 R^1 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数1～6のアルキル基、もしくは炭素原子数2～6のアルケニル基である。 R^1 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。 R^1 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示される。なお、式中、全 R^1 の内、フェニル基の含有量は30～80モル%の範囲内であり、好ましくは、40～70モル%の範囲内である。これは、フェニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の高温での硬さが良好であるからである。また、式中、全 R^1 の内、アルケニル基の含有量は5～20モル%の範囲内である。これは、アルケニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。

20

【0012】

また、式中、 R^2 は水素原子または炭素原子数1～6のアルキル基である。 R^2 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が例示される。

30

【0013】

また、式中、 a は、一般式： $R^1_3 SiO_{1/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 < a < 0.3$ 、好ましくは、 $0 < a < 0.25$ を満たす数である。これは、 a が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。また、式中、 b は、一般式： $R^1_2 SiO_{2/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 < b < 0.7$ 、好ましくは、 $0 < b < 0.6$ を満たす数である。これは、 b が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。また、 c は、一般式： $R^1 SiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0.3 < c < 0.9$ 、好ましくは、 $0.35 < c < 0.85$ を満たす数である。これは、 c が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が低下するからである。また、 d は、一般式： $SiO_{4/2}$ で表されるシロキサン単位の割合を示す数であり、 $0 < d < 0.1$ を満たす数である。これは、 d が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。また、 e は、一般式： $R^2 O_{1/2}$ で表される単位の割合を示す数であり、 $0 < e < 0.1$ を満たす数である。これは、 e が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の室温での硬さが良好であるからである。なお、式中、 a 、 b 、 c 、および d の合計は1である。

40

50

【 0 0 1 4 】

(B) 成分は、本組成物の取扱作業性を向上させ、得られる硬化物の硬さを調整するための成分であり、ケイ素原子結合全有機基の 3 0 ~ 6 0 モル % が炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基である、ケイ素原子数が 1 0 以下のオルガノポリシロキサンである。(B) 成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示される。また、(B) 成分中のアルケニル基以外のケイ素原子結合有機基は特に限定されないが、メチル基、フェニル基が例示され、好ましくは、メチル基である。また、ケイ素原子結合全有機基の 3 0 ~ 6 0 モル % が炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基である。これは、アルケニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の硬さが良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。さらに、ケイ素原子数が 1 0 以下であるが、これは、ケイ素原子数が 1 0 以下であると、組成物の粘度が良好であるからである。

10

【 0 0 1 5 】

このような (B) 成分としては、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、テトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン、メチルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン、およびフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シランが例示される。

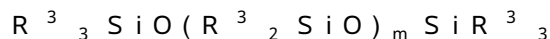
【 0 0 1 6 】

本組成物において、(B) 成分の含有量は、(A) 成分 1 0 0 質量部に対して 5 ~ 5 0 質量部の範囲内となる量であり、好ましくは、5 ~ 4 0 質量部の範囲内となる量である。これは、(B) 成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、組成物の粘度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。

20

【 0 0 1 7 】

(C) 成分は、本組成物の粘度を調整し、得られる硬化物の硬さと機械的強度を調整するための任意成分であり、一般式：



で表されるオルガノポリシロキサンである。

【 0 0 1 8 】

式中、 R^3 は、同じかまたは異なる、フェニル基、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基、もしくは炭素原子数 2 ~ 6 のアルケニル基である。 R^3 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。 R^3 のアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基が例示される。なお、式中、全 R^3 の内、フェニル基の含有量は 3 0 ~ 7 0 モル % の範囲内であり、好ましくは、4 0 ~ 6 0 モル % の範囲内である。これは、フェニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以上であると、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。また、式中、 R^3 の少なくとも 1 個はアルケニル基である。これは、アルケニル基を有すると、本成分が硬化反応に取り込まれるからである。

30

【 0 0 1 9 】

また、式中、 m は 1 0 ~ 1 0 0 の範囲内の整数であり、好ましくは、1 0 ~ 5 0 の範囲内の整数である。これは、 m が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好であるからである。

40

【 0 0 2 0 】

本組成物において、(C) 成分の含有量は、(A) 成分 1 0 0 質量部に対して 0 ~ 4 0 質量部の範囲内となる量であり、好ましくは、0 ~ 2 0 重量部の範囲内となる量である。これは、(C) 成分の含有量が上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。

【 0 0 2 1 】

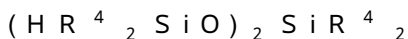
50

(D)成分は、本組成物の第一の架橋剤であり、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が20モル%以上であるオルガノポリシロキサンである。(D)成分中のケイ素原子結合水素原子は一分子中に2個以上であるが、これは、硬化のための架橋が十分であり、得られる硬化物の硬さが良好である。また、(D)成分中のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基が例示され、好ましくは、フェニル基、または炭素原子数1～6のアルキル基である。(D)成分中のケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量は20モル%以上であり、好ましくは、20～70モル%である。これは、フェニル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の高温での機械的強度が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物の機械的強度が良好であるからである。

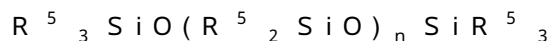
10

【0022】

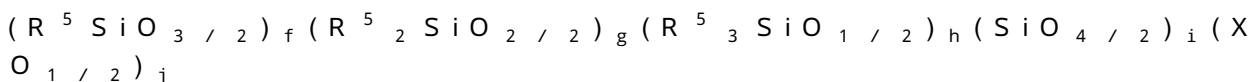
このような(D)成分としては、一般式：



で表されるオルガノトリシロキサン、一般式：



で表される直鎖状のオルガノポリシロキサン、平均単位式：



で表される分岐鎖状のオルガノポリシロキサンが例示される。

20

【0023】

式中、 R^4 は、同じかまたは異なる、フェニル基、もしくは炭素原子数1～6のアルキル基である。 R^4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。なお、全 R^4 の内、フェニル基の含有量は20モル%以上であり、好ましくは、20～70モル%の範囲内である。

【0024】

また、式中、 R^5 は、同じかまたは異なる、水素原子、フェニル基、もしくは炭素原子数1～6のアルキル基であり、式中、少なくとも2個の R^5 は水素原子である。 R^5 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が例示される。なお、水素原子を除く全 R^5 の内、フェニル基の含有量は20モル%以上であり、好ましくは、20～70モル%の範囲内である。

30

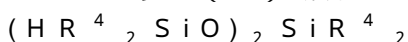
【0025】

また、式中、 n は5～1,000の範囲内の整数である。また、式中、 f は正数であり、 g は0又は正数であり、 h は0又は正数であり、 i は0又は正数であり、 j は0又は正数であり、かつ、 g/f は0～10の範囲内の数であり、 h/f は0～5の範囲内の数であり、 $i/(f+g+h+i)$ は0～0.3の範囲内の数であり、 $j/(f+g+h+i)$ は0～0.4の範囲内の数である。

40

【0026】

このような(D)成分において、そのすべてまたは主成分が、一般式：



で表されるオルガノトリシロキサンであることが好ましい。このオルガノトリシロキサンは、(D)成分中、少なくとも50質量%であることが好ましい。

【0027】

本組成物において、(D)成分の含有量は、(A)成分～(C)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.3～1.5モルの範囲内

50

となる量であり、好ましくは、0.5 ~ 1.2モルの範囲内となる量である。これは、(D)成分の含有量が上記範囲内であると、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。

【0028】

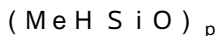
(E)成分は、本組成物の第二の架橋剤であり、一分子中に2個以上のケイ素原子結合水素原子を有し、ケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量が20モル%未満であるオルガノポリシロキサンである。(E)成分中のケイ素原子結合水素原子は一分子中に2個以上であるが、これは、硬化のための架橋が十分であり、得られる硬化物の硬さが良好である。また、(E)成分中のケイ素原子結合全有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等の脂肪族不飽和結合を有さない一価炭化水素基が例示され、好ましくは、フェニル基、または炭素原子数1~6のアルキル基である。(E)成分中のケイ素原子結合全有機基に対するフェニル基の含有量は20モル%未満であり、好ましくは、10モル%以下であり、特に好ましくは、(E)成分中のケイ素原子結合全有機基の90モル%以上がメチル基である。これは、フェニル基の含有量が上記上限未満、特に、メチル基の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる硬化物の各種基材への接着性が良好であり、また硬化物に対する光半導体装置用の封止材の接着性が良好であるからである。

10

【0029】

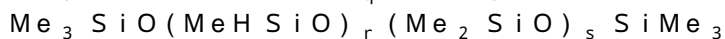
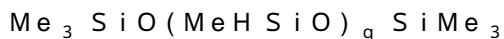
このような(E)成分としては、式：

20



(式中、Meはメチル基を表わし、pは4~8の整数である)

で表される環状オルガノポリシロキサン、一般式：



(式中、Meはメチル基を表わし、qは5以上の整数、r、sはそれぞれ5以上の整数であるが、rはsと同じかそれ以上である)

で表される直鎖状のオルガノポリシロキサンが例示される。

【0030】

本組成物において、(E)成分の含有量は、(A)成分~(C)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.2~0.8モルの範囲内となる量であり、好ましくは、0.3~0.7モルの範囲内となる量である。これは、(E)成分の含有量が上記範囲内であると、得られる硬化物に対する光半導体装置用の封止材の接着性が良好となるからである。

30

【0031】

本組成物において、(D)成分および(E)成分の合計の含有量は、(A)成分~(C)成分中のアルケニル基の合計1モルに対して、好ましくは、(D)成分および(E)成分中のケイ素原子結合水素原子の合計が0.5~2.0モルの範囲内となる量であり、特に好ましくは、0.5~1.5モルの範囲内となる量である。これは、(D)成分および(E)成分の合計の含有量が上記範囲内であると、得られる硬化物の硬さが良好であるからである。

40

【0032】

(F)成分は、(A)成分~(C)成分中のアルケニル基と(D)成分および(E)成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するためのヒドロシリル化反应用触媒である。(F)成分としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒が好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体が例示され、特に、白金-アルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-

50

テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金 - アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンが好ましい。また、この白金 - アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させることができることから、この錯体に1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジアリル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン、1, 3 - ジビニル - 1, 3 - ジメチル - 1, 3 - ジフェニルジシロキサン、1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラフェニルジシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加することが好ましく、特に、アルケニルシロキサンを添加することが好ましい。

10

20

30

40

50

【0033】

本組成物において、(F)成分の含有量は、(A)成分～(C)成分中のアルケニル基と(D)成分および(E)成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応を促進するのに十分な量であれば特に限定されないが、好ましくは、本組成物に対して、本成分中の金属原子が質量単位で0.01～500ppmの範囲内となる量であることが好ましく、さらには、0.01～100ppmの範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.01～50ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(F)成分の含有量が上記範囲の下限以上であると、得られる組成物の硬化が良好であり、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる硬化物に着色を生じ難いからである。

【0034】

(G)成分は、本発明の組成物および硬化物を白色に着色し、光反射率を高めるための白色顔料である。(G)成分としては、酸化チタン、アルミナ、酸化亜鉛、酸化ジルコン、酸化マグネシウムなどの金属酸化物、硫酸バリウム、硫酸亜鉛が例示され、特に、酸化チタンまたは酸化亜鉛が好ましい。

【0035】

(G)成分の平均粒径や形状は限定されないが、平均粒径は0.05～10.0μmの範囲内であることが好ましく、さらには、0.1～5.0μmの範囲内であることが好ましい。白色顔料は、樹脂や無機充填剤との相溶性、分散性を高めるため、シランカップリング剤、シリカ、アルミナ等で表面処理したものを使用することができる。

【0036】

本組成物において、(G)成分の含有量は、(A)成分～(F)成分の合計100質量部に対して25質量部以上であり、好ましくは、30質量部以上である。これは、(G)成分の含有量が上記下限以上であると、得られる硬化物の光反射率が良好であるからである。

【0037】

(H)成分は、本発明の硬化物の線膨張率を小さくし、寸法安定性を改善し、組成物の粘度を適度に保つための白色顔料以外の無機充填材である。(H)成分の無機充填材としては、球状シリカ、非球状シリカ、ガラスファイバー、マイカ、炭酸カルシウムが例示される。球状シリカとしては、乾式シリカ、湿式シリカ、溶融シリカ、爆燃シリカが例示される。球状シリカとしては、石英粉末、ガラスビーズが例示される。ガラスファイバーとしては、チョップドガラスファイバー、ミルドガラスファイバーが例示される。

【0038】

(H)成分の無機充填材の平均粒径は限定されないが、球状の場合は、0.1～20μmの範囲内であることが好ましく、さらには、0.5～10μmの範囲内であることが好ましい。ファイバー状の場合は、ファイバー径が1～50μmの範囲内であることが好ましく、さらには、5～20μmの範囲内であることが好ましく、ファイバー長が5～500μmの範囲内であることが好ましく、さらには、10～300μmの範囲内であること

が好ましい。

【0039】

本組成物において、(H)成分の含有量は、(A)成分～(F)成分の合計100質量部に対して40質量部以上であり、好ましくは、50質量部以上である。(H)成分の含有量が上記下限以上であると、得られる硬化物の線膨張率が低く、寸法安定性が良好であるからである。

【0040】

本組成物において、(G)成分と(H)成分の合計の含有量は、(A)成分～(F)成分の合計100質量部に対して300質量部以下であり、好ましくは、250質量部以下である。(G)成分と(H)成分の合計の含有量が上記上限以下であると、得られる組成物の粘度が良好であるからである。

10

【0041】

本組成物は、上記(A)成分～(H)成分から少なくともなるが、その他任意の成分として、1-エチニル-1-シクロヘキサノール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。この反応抑制剤の含有量は限定されないが、本組成物に対して、質量単位で1～5,000ppmの範囲内であることが好ましい。

20

【0042】

また、本組成物には、硬化途上で接触している基材への接着性を更に向上させるために接着促進剤を含有することが好ましい。この接着促進剤としては、トリアルコキシシロキシ基（例えば、トリメトキシシロキシ基、トリエトキシシロキシ基）もしくはトリアルコキシシリルアルキル基（例えば、トリメトキシシリルエチル基、トリエトキシシリルエチル基）と、ヒドロシリル基もしくはアルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基）を有するオルガノシラン、またはケイ素原子数4～20程度の直鎖状構造、分岐状構造又は環状構造のオルガノシロキサンオリゴマー；トリアルコキシシロキシ基もしくはトリアルコキシシリルアルキル基とメタクリロキシアルキル基（例えば、3-メタクリロキシプロピル基）を有するオルガノシラン、またはケイ素原子数4～20程度の直鎖状構造、分岐状構造又は環状構造のオルガノシロキサンオリゴマー；トリアルコキシシロキシ基もしくはトリアルコキシシリルアルキル基とエポキシ基結合アルキル基（例えば、3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基）を有するオルガノシランまたはケイ素原子数4～20程度の直鎖状構造、分岐状構造又は環状構造のオルガノシロキサンオリゴマー；アミノアルキルトリアルコキシシランとエポキシ基結合アルキルトリアルコキシシランの反応物、エポキシ基含有エチルポリシリケートが挙げられ、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ヒドロジェントリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランと3-アミノプロピルトリエトキシシランの反応物、シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマーと3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの縮合反応物、シラノール基封鎖メチルビニルシロキサンオリゴマーと3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランの縮合反応物、トリス(3-トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレートが挙げられる。

30

40

【0043】

さらに、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、ポ

50

リメタクリレート樹脂やシリコン樹脂等の有機樹脂微粉末；カルナバワックス、ステアリン酸金属塩、メチルシリコンオイル等の離型剤；耐熱剤、難燃性付与剤、溶剤等を含

有してもよい。

【0044】

本組成物の25における粘度は特に限定されないが、好ましくは5～200 Pa・sの範囲内であり、さらに好ましくは5～120 Pa・sの範囲内であり、特に好ましくは10～80 Pa・sの範囲内である。これは、粘度が上記範囲の下限以上であると、得られる成形時にバリの発生が抑制され、一方、上記範囲の上限以下であると、得られる組成物の取扱作業性が良好であるからである。

【0045】

本組成物の硬化物の硬さは特に限定されないが、JIS K 7215-1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプDデュロメータ硬さが60以上であることが好ましく、さらには、65以上であることが好ましく、特に、70以上であることが好ましい。これは、硬度が上記下限以上であると、硬化物の寸法安定性が向上し、硬化物の変形が起こり難くなるためである。また、本組成物の硬化物の曲げ強さは特に限定されないが、JIS K 6911-1995「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に規定の曲げ強さが5 MPa以上であることが好ましく、さらには、7 MPa以上であることが好ましく、特に、10 MPa以上であることが好ましい。これは、曲げ強さが上記下限以上であると、硬化物の機械的強度が良好で、クラックなどを起こし難くなるからである。

【0046】

本組成物の硬化物の反射率は特に限定されないが、JIS K 7375：2008「プラスチック-全光線透過率及び全光線反射率の求め方」に規定の方法により測定した全光線反射率が80%以上であることが好ましく、特に、90%以上であることが好ましい。また、本組成物の硬化物の線膨張率は特に限定されないが、JIS K 7197-1991「プラスチックの熱機械分析による線膨張率の試験方法」に規定の方法により測定した線膨張率が25～200の温度範囲での平均値として、200 ppm/以下であることが好ましく、特に、150 ppm/以下であることが好ましい。

【0047】

本組成物は室温もしくは加熱により硬化反応が進行するが、迅速に硬化させるためには加熱することが好ましい。この加熱温度としては、50～200の範囲内であることが好ましく、100～150の範囲内であることがさらに好ましい。本組成物の成形方法としては、例えば、トランスファー成形、射出成形、圧縮成形がある。

【0048】

次に、本発明の硬化物について詳細に説明する。

本発明の硬化物は、上記組成物を硬化してなるものである。本発明の硬化物は上記のような特性を有するものが好ましい。

【0049】

次に、本発明の光半導体装置について詳細に説明する。

本発明の光半導体装置は、光半導体素子、該素子から発光される光を反射するための光反射材、前記素子を封止し、該光反射材と接している封止材からなり、前記光反射材が上記の硬化性シリコン組成物の硬化物により形成されていることを特徴とする。このような光半導体装置としては、発光ダイオード(LED)が例示される。この光半導体装置において、光反射材は、光半導体装置の枠材(パッケージング材)としても機能している。

【0050】

本半導体装置の一例である表面実装型LEDの断面図を図1に示した。図1で示されるLEDは、光半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンディングによりダイボンディングされ、この光半導体素子1とリードフレーム2、3とがボンディングワイヤ4、4'によりワイヤボンディングされている。この光半導体素子1の上部を除く周囲には、上記の硬化性シリコン組成物により形成される硬化物からなる光反射材5を有し、この光反射材

10

20

30

40

50

5 の内側の光半導体素子 1 は封止材 6 により封止されている。この封止材としては、シリコン系、エポキシ系のものが例示され、好ましくは、シリコン系のものである。このシリコン系の封止材料としては、例えば、東レ・ダウコーニング株式会社製のメチルシリコン系封止材（製品名：OE-6370HF、EG-6301、OE-6351、OE-6336）および東レ・ダウコーニング株式会社製のフェニルメチルシリコン系封止材（製品名：OE-6630、OE-6635、OE-6665、OE-6550）が挙げられる。

【0051】

図 1 で示される表面実装型 LED を製造する方法としては、（1）硬化性シリコン組成物をトランスファー成形または圧縮成形により、リードフレーム 2、3 と一体化した光反射材 5 を形成する工程、（2）リードフレーム 2 上にダイボンダ材により光半導体素子 1 をダイボンディングする工程、（3）光半導体素子 1 とリードフレーム 2、3 をボンディングワイヤ 4、4' によりワイヤボンディングする工程、（4）光半導体素子 1 を封止材 6 に封止する工程からなる方法が例示される。

【実施例】

【0052】

本発明の硬化性シリコン組成物、その硬化物、および光半導体装置を実施例により詳細に説明する。実施例中の粘度は 25 における値である。また、式中の Me、Ph、および Vi は、それぞれメチル基、フェニル基、およびビニル基を表している。なお、硬化物の特性を次のようにして測定した。

【0053】

〔硬さ〕

硬化物の硬さを、JIS K 7215-1986「プラスチックのデュロメータ硬さ試験方法」に規定のタイプ D デュロメータにより測定した。

【0054】

〔曲げ強さ〕

硬化物の曲げ強さを、JIS K 6911-1995「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に規定の方法により測定した。

【0055】

〔全光線反射率〕

硬化物の全光線反射率を、JIS K 7375:2008「プラスチック - 全光線透過率及び全光線反射率の求め方」に規定の方法により測定した。

【0056】

〔線膨張率〕

25 ~ 200 の範囲内での硬化物の平均線膨張率を、JIS K 7197-1991「プラスチックの熱機械分析による線膨張率の試験方法」に規定の方法により測定した。

【0057】

また、光半導体装置において、光反射材に対する封止材の接着性を次のようにして評価した。

【0058】

〔光反射材に対する封止材の接着性〕

硬化性シリコン組成物を用いて、120 でトランスファー成形により、銀メッキリードフレーム上に光反射材からなるケースを形成した後、各ケースのキャビティに封止材料を充填し、150 で 2 時間加熱硬化させて、図 1 に示される光半導体装置を 20 個作製した。なお、封止材料として、東レ・ダウコーニング株式会社製のメチルシリコン系封止材（製品名：OE-6370HF）および東レ・ダウコーニング株式会社製のフェニルメチルシリコン系封止材（製品名：OE-6630）を使用した。この光半導体装置を 260、30 秒間の半田リフロー試験をした後、レッドインク試験により、光反射材に対する封止材の接着状態を観察した。すなわち、レッドインク液（パイロットコーポレーション製の INK-350-R）に半導体装置を 24 時間浸漬した後、光半導体装置を

10

20

30

40

50

水で洗浄し、光反射材と封止材の接触界面にインクが浸透しているかどうかを目視で確認した。

【0059】

[実施例 1]

平均単位式：

$(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.15}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{HO}_{1/2})_{0.04}$

で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100 質量部、式：

$(\text{MeViSiO})_4$

で表される 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン 25 質量部、式：

$(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

で表される 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン 50 質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよび 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.81 モルとなる量）、式：

$(\text{MeHSiO})_4$

で表される 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン 6 質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよび 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.25 モルとなる量）、白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンの 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で 3.5 ppm となる量）、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で 200 ppm となる量）、平均一次粒子径 0.2 μm の酸化チタン（堺化学工業製の SX - 3103）100 質量部、平均粒子径 5 μm の破碎石英粉末（龍森製のクリスタライト VX - 52）135 質量部、および平均粒子径 15 μm の球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS - 202）110 質量部を混合して、粘度が 32 Pa・s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

【0060】

この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 78、曲げ強度が 9.3 MPa、全光線反射率が 94.7%、線膨張率が 115 ppm/ であった。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかった。また、封止材料として、OE - 6370 HF、OE - 6630 のいずれを用いた光半導体装置においても、光反射材に対する封止材の剥離は観察されなかった。

【0061】

[実施例 2]

平均単位式：

$(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.25}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{HO}_{1/2})_{0.04}$

で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100 質量部、式：

$(\text{ViMe}_2\text{SiO})_3\text{SiPh}$

で表されるフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン 37.5 質量部、式：

$(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

で表される 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン 80 質量部 { 上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.89 モルとなる量 }、式：

$\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{1.2}\text{SiMe}_3$

で表わされるポリシロキサン 10 質量部 { 上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.37 モルとなる量 }、白金の 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサンの 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (本組成物に対して白金金属が質量単位で 3.5 ppm となる量)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 200 ppm となる量)、平均一次粒子径 0.24 μm の酸化チタン (石原産業製のタイペーク R - 630) 80 質量部、平均粒子径 5 μm の破碎石英粉末 (林化成製の MIN - U - SIL #5) 65 質量部、および平均粒子径 30 μm の球状シリカ (電気化学工業製の FB - 570) 135 質量部を混合して、粘度が 9.2 Pa・s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

10

【0062】

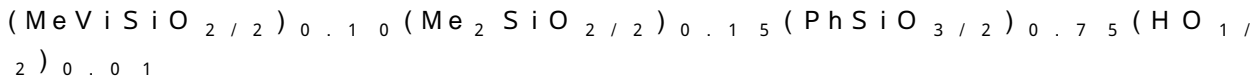
この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 80、曲げ強度が 21 MPa、全光線反射率が 94.5%、線膨張率が 94 ppm/ であった。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかった。また、封止材料として、OE - 6370 HF、OE - 6630 のいずれを用いた光半導体装置においても、光反射材に対する封止材の剥離は観察されなかった。

【0063】

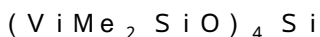
[実施例 3]

20

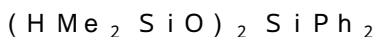
平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100 質量部、式：

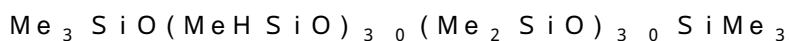


で表されるテトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン 37.5 質量部、式：



で表される 1,1,5,5 - テトラメチル - 3,3 - ジフェニルトリスシロキサン 70 質量部 { 上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびテトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.84 モルとなる量 }、式：

30



で表わされるポリシロキサン 15 質量部 { 上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびテトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.31 モルとなる量 }、白金の 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサンの 1,3 - ジビニル - 1,1,3,3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (本組成物に対して白金金属が質量単位で 3.5 ppm となる量)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 200 ppm となる量)、平均一次粒子径 0.24 μm の酸化チタン (石原産業製のタイペーク R - 630) 80 質量部、平均カット長 20 μm、平均ファイバー径 3 μm のミルドガラスファイバー (旭ファイバーグラス製の MF03JB1 - 20) 65 質量部、および平均粒子径 15 μm の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS - 202) 135 質量部を混合して、粘度が 7.7 Pa・s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

40

【0064】

この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 77、曲げ強度が 8.3 MPa、全光線反射率が 94.6%、線膨張率が 123 ppm/ であった。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかった。また、封止材料として、OE - 6370 HF を用いた光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離は観察されなかったが、封止材料として、OE - 6630 を用いた光半導体装置では、20 個中 2

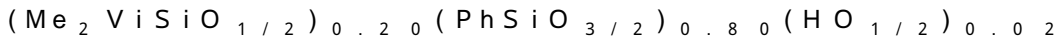
50

個の光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察された。

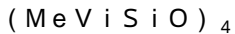
【0065】

[実施例4]

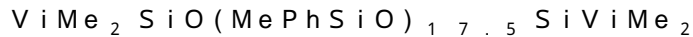
平均単位式：



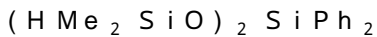
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100質量部、式：



で表される1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン 8質量部、式：



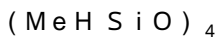
で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 20質量部、式：



で表される1,1,5,5-テトラメチル-3,3-ジフェニルトリシロキサン 30質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.66モルとなる量）、平均単位式：



で表されるケイ素原子結合水素原子含有メチルフェニルポリシロキサン 2.5重量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.06モルとなる量）、式：



で表される1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 3.5質量部（上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.50モルとなる量）、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンの1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン溶液（本組成物に対して白金金属が質量単位で5ppmとなる量）、1-エチニル-1-シクロヘキサノール（本組成物に対して質量単位で250ppmとなる量）、平均一次粒子径0.2μmの酸化チタン（堺化学工業製のSX-3103） 110質量部、平均粒子径5μmの破碎石英粉末（山森土本鉱業所製のシルシックスAB-500） 100質量部、および平均粒子径15μmの球状シリカ（新日鉄マテリアルズ マイクロン社製のHS-202） 180質量部を混合して、粘度が89Pa・sである硬化性シリコーン組成物を調製した。

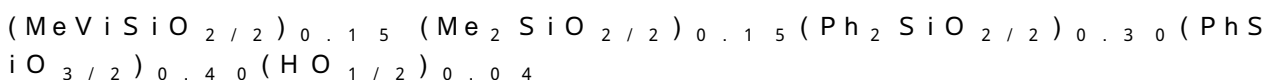
【0066】

この組成物を150℃で2時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプDデュロメータ硬さが85、曲げ強度が19MPa、全光線反射率が95.6%、線膨張率が76ppm/℃であった。この組成物を用いて図1で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかった。また、封止材料として、OE-6370HF、OE-6630のいずれを用いた光半導体装置においても、光反射材に対する封止材の剥離は観察されなかった。

【0067】

[比較例1]

平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100質量部、式：

50

(MeVSiO)₄

で表される 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン 25 質量部、式：

(HMe₂SiO)₂SiPh₂

で表される 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン 56 質量部 (上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよび 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.91 モルとなる量)、白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンの 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (本組成物に対して白金金属が質量単位で 3.5 ppm となる量)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 200 ppm となる量)、平均一次粒子径 0.2 μm の酸化チタン (堺化学工業製の SX - 3103) 100 質量部、平均粒子径 5 μm の破碎石英粉末 (龍森製のクリスタライト VX - 52) 135 質量部、および平均粒子径 15 μm の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS - 202) 110 質量部を混合して、粘度が 39 Pa・s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

【0068】

この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 75、曲げ強度が 7.0 MPa、全光線反射率が 94.5%、線膨張率が 121 ppm/ であった。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかった。また、封止材料として、OE - 6370 HF を用いた光半導体装置では、20 個中 5 個の光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察され、封止材料として、OE - 6630 を用いた光半導体装置では、20 個すべての光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察された。

【0069】

[比較例 2]

平均単位式：

(MeVSiO_{2/2})_{0.25}(Ph₂SiO_{2/2})_{0.3}(PhSiO_{3/2})_{0.45}(HO_{1/2})_{0.04}

で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100 質量部、式：

(ViMe₂SiO)₃SiPh

で表されるフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン 37.5 質量部、式：

(HMe₂SiO)₂SiPh₂

で表される 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン 87 質量部 {上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.97 モルとなる量}、平均単位式：

(Me₂HSiO_{1/2})_{0.6}(PhSiO_{3/2})_{0.4}

で表されるケイ素原子結合水素原子含有メチルフェニルポリシロキサン 10 重量部 {上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびフェニルトリス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.12 モルとなる量}、白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンの 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (本組成物に対して白金金属が質量単位で 3.5 ppm となる量)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 200 ppm となる量)、平均一次粒子径 0.24 μm の酸化チタン (石原産業製のタイペーク R - 630) 80 質量部、平均粒子径 5 μm の破碎石英粉末 (林化成製の MIN - U - SIL #5) 65 質量部、および平均粒子径 30 μm の球状シリカ (電気化学工業製の FB - 570) 135 質量部を混合して、粘度が 9.4 Pa・s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

【 0 0 7 0 】

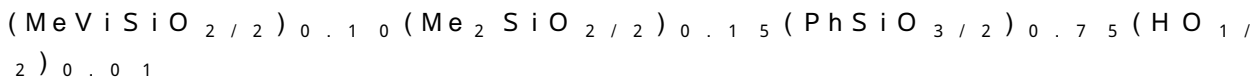
この組成物を 1 5 0 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 8 0、曲げ強度が 2 1 M P a、全光線反射率が 9 4.5 %、線膨張率が 9 4 p p m / であつた。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかつた。また、封止材料として、O E - 6 3 7 0 H F を用いた光半導体装置では、2 0 個中 7 個の光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察され、封止材料として、O E - 6 6 3 0 を用いた光半導体装置では、2 0 個すべての光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察された。

【 0 0 7 1 】

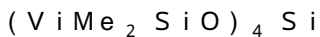
10

[比較例 3]

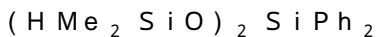
平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 1 0 0 質量部、式：



で表されるテトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン 3 7.5 質量部、式：



で表される 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン 7 0 質量部 { 上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびテトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.8 4 モルとなる量 }、式：



で表わされるポリシロキサン 2 5 質量部 { 上記のメチルビニルフェニルポリシロキサンおよびテトラキス(ジメチルビニルシロキシ)シラン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.3 2 モルとなる量 }、白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンの 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (本組成物に対して白金金属が質量単位で 3.5 p p m となる量)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 2 0 0 p p m となる量)、平均一次粒子径 0.2 4 μ m の酸化チタン (石原産業製のタイペーク R - 6 3 0) 8 0 質量部、平均カット長 2 0 μ m、平均ファイバー径 3 μ m のミルドガラスファイバー (旭ファイバーグラス製の M F 0 3 J B 1 - 2 0) 6 5 質量部、および平均粒子径 1 5 μ m の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の H S - 2 0 2) 1 3 5 質量部を混合して、粘度が 7.5 P a · s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

20

30

【 0 0 7 2 】

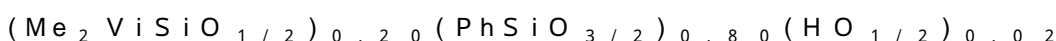
この組成物を 1 5 0 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 7 5、曲げ強度が 7.6 M P a、全光線反射率が 9 4.5 %、線膨張率が 1 2 0 p p m / であつた。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかつたが、部分的にクラックが観察された。また、封止材料として、O E - 6 3 7 0 H F を用いた光半導体装置では、2 0 個中 3 個の光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察され、封止材料として、O E - 6 6 3 0 を用いた光半導体装置では、2 0 個中 1 7 個の光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察された。

40

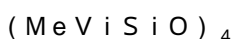
【 0 0 7 3 】

[比較例 4]

平均単位式：



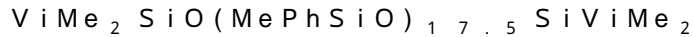
で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 1 0 0 質量部、式：



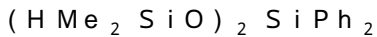
で表される 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキ

50

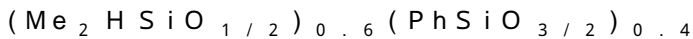
サン 8 質量部、式：



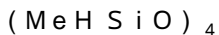
で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 20 質量部、式：



で表される 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン 40 質量部 (上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.88 モルとなる量)、平均単位式：



で表されるケイ素原子結合水素原子含有メチルフェニルポリシロキサン 5 重量部 (上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.12 モルとなる量)、式：



で表される 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン 1.0 質量部 (上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.14 モルとなる量)、白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンの 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (本組成物に対して白金金属が質量単位で 5 ppm となる量)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 250 ppm となる量)、平均一次粒子径 0.2 μm の酸化チタン (堺化学工業製の SX - 3103) 110 質量部、平均粒子径 5 μm の破碎石英粉末 (山森土本鉱業所製のシルシックス AB - 500) 100 質量部、および平均粒子径 15 μm の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS - 202) 250 質量部を混合して、粘度が 97 Pa・s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

【0074】

この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 85、曲げ強度が 19 MPa、全光線反射率が 95.5%、線膨張率が 75 ppm/ であった。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかった。また、封止材料として、OE - 6370 HF を用いた光半導体装置では、20 個中 7 個の光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察され、封止材料として、OE - 6630 を用いた光半導体装置では、20 個すべての光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察された。

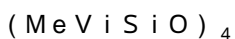
【0075】

[比較例 5]

平均単位式：



で表されるメチルビニルフェニルポリシロキサン 100 質量部、式：



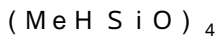
で表される 1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン 8 質量部、式：



で表されるジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン 20 質量部、式：



で表される 1, 1, 5, 5 - テトラメチル - 3, 3 - ジフェニルトリシロキサン 20 質量部 (上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.66 モルとなる量)、式：



で表される 1, 3, 5, 7 - テトラメチルシクロテトラシロキサン 6 質量部 (上記のメチルビニルフェニルポリシロキサン、1, 3, 5, 7 - テトラメチル - 1, 3, 5, 7 - テトラビニルシクロテトラシロキサン、およびジメチルビニルシロキシ末端ポリメチルフェニルシロキサン中のビニル基の合計 1 モルに対し、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 0.88 モルとなる量)、白金の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンの 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (本組成物に対して白金金属が質量単位で 5 ppm となる量)、1 - エチニル - 1 - シクロヘキサノール (本組成物に対して質量単位で 250 ppm となる量)、平均一次粒子径 0.2 μm の酸化チタン (堺化学工業製の SX - 3103) 110 質量部、平均粒子径 5 μm の破碎石英粉末 (山森土本鉱業所製のシルシックス AB - 500) 100 質量部、および平均粒子径 15 μm の球状シリカ (新日鉄マテリアルズ マイクロン社製の HS - 202) 250 質量部を混合して、粘度が 80 Pa・s である硬化性シリコーン組成物を調製した。

【0076】

この組成物を 150 で 2 時間加熱して硬化物を形成した。この硬化物は、タイプ D デュロメータ硬さが 90、曲げ強度が 8.2 MPa、全光線反射率が 95.3%、線膨張率が 70 ppm/ であった。この組成物を用いて図 1 で示される光半導体装置を製造した。この光半導体装置に、バリやボイドは観察されなかったが、部分的にクラックが観察された。また、封止材料として、OE - 6370 HF を用いた光半導体装置では、光反射材に対する封止材の剥離が観察されなかったが、封止材料として、OE - 6630 を用いた光半導体装置では、20 個中 6 個の光半導体装置において、光反射材に対する封止材の剥離が観察された。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の硬化性シリコーン組成物は、成形性が良好であり、熱や光による機械的強度の低下や変色を生じにくい硬化物を形成し、この硬化物に対する光半導体装置用の封止材の接着性が良好であるので、発光ダイオードの白色枠材の形成材料として好適である。

【図面の簡単な説明】

【0078】

【図 1】本発明の光半導体装置の一例である LED の断面図である。

【符号の説明】

【0079】

- 1 光半導体素子
- 2 リードフレーム
- 3 リードフレーム
- 4、4' ボンディングワイヤ
- 5 シリコーン硬化物からなる光反射材
- 6 封止材

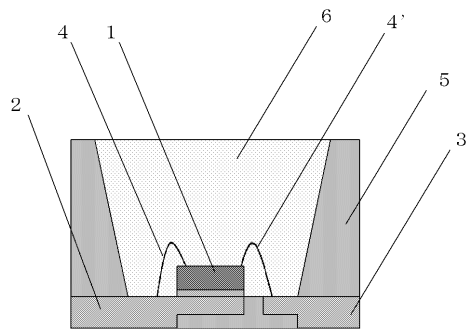
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<i>H 0 1 L 33/56</i>	<i>(2010.01)</i>	H 0 1 L 33/00	4 2 4	