I634145

(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 I634145 B**

(45)公告日： 中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102101769 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 01 月 17 日

(51)Int. Cl.： *C08K3/34 (2006.01)* *C08K5/3477 (2006.01)*
C08K7/14 (2006.01) *C08L23/20 (2006.01)*
H01L23/29 (2006.01) *H01L33/60 (2010.01)*

(30)優先權：2012/01/17 日本 2012-007387

(71)申請人：大日本印刷股份有限公司 (日本) DAI NIPPON PRINTING CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：坂井俊之 SAKAI, TOSHIYUKI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

JP S59-59712A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：2 共 34 頁

(54)名稱

電子線硬化性樹脂組成物、反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置及成形體之製造方法
ELECTRON RAY CURABLE RESIN COMPOSITION, RESIN FRAME FOR REFLECTOR, REFLECTOR, SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE AND PROCESS FOR MANUFACTURING MOLDED ARTICLE

(57)摘要

電子線硬化性樹脂組成物，其係包含聚甲基戊烯(polymethylpentene)與交聯處理劑，該交聯處理劑係具有飽和或不飽和之環結構，而形成至少 1 個環之原子中的至少 1 個原子係與烯丙基(allyl group)、甲基烯丙基(methallyl group)、隔著連結基之烯丙基、及隔著連結基之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基相鍵結而成，且分子量為 1000 以下；及，使用該樹脂組成物之反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置；以及使用該樹脂組成物之成形方法。

An electron ray curable resin composition with molecular weight of 1000 or less, comprises polymethylpentene and a crosslinking treating agent wherein the crosslinking treating agent has a saturated or unsaturated ring structure, at least one of the atoms forming at least one of the rings being bonded with a substituent group of any of an allyl group, a methallyl group, an allyl group through a connecting group and a methallyl group through a connecting group; and a resin frame for reflector, a reflector and a semiconductor light-emitting device using the resin composition; and a molding method using the resin composition.

發明專利說明書

【發明名稱】(中文/英文)

電子線硬化性樹脂組成物、反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置及成形體之製造方法
ELECTRON RAY CURABLE RESIN COMPOSITION, RESIN FRAME FOR REFLECTOR, REFLECTOR, SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE AND PROCESS FOR MANUFACTURING MOLDED ARTICLE

【技術領域】

【0001】 本發明關於電子線硬化性樹脂組成物、反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置及成形體之製造方法。

【先前技術】

【0002】 以往，作爲在基板等上安裝電子零件之方法，係採用在既定的地點預先焊有焊料之基板上，暫時固定電子零件後，藉由紅外線、熱風等之手段加熱此基板而使焊料熔融，以固定電子零件之方法(迴焊法)。藉由此方法，可提高基板表面的電子零件之安裝密度。

然而，以往使用之電子零件係耐熱性不能說是充分，尤其在藉由紅外線加熱之迴焊步驟中，有零件表面的溫度局部地變高等之問題，而期待耐熱性更優異的樹脂組成物及電子零件。

【0003】 又，係爲半導體發光裝置之一的 LED 元件，由於小型且長壽命，省電力性優異，而廣泛利用作爲指示燈等之光源。而且近年來，由於可比較便宜地製造亮

度更高的 LED 元件，遂有檢討作爲代替螢光燈及白熱電燈泡之光源的利用。適用於如此的光源時，爲了得到大的亮度，多使用表面安裝型 LED 封裝，即爲在鋁等的金屬製基板(LED 安裝用基板)上配置複數的 LED 元件，在各 LED 元件之周圍配設使光反射至既定方向之反射體(反射體)的方式。

【0004】 但是，由於 LED 元件係在發光時伴隨發熱之故，如此的方式之 LED 照明裝置，由於 LED 元件之發光時的溫度上升而反射體劣化，由於其反射率降低而亮度降低，招致 LED 元件之短壽命化等。因此，對於反射體要求耐熱性。

【0005】 爲了回應上述耐熱性之要求，專利文獻 1 中提案使用於發光二極體的反射體之聚合物組成物，具體地係揭示含有聚苯二甲醯胺、碳黑、二氧化鈦、玻璃纖維及抗氧化劑之聚合物組成物。而且，對於該組成物測定熱老化後的反射率，與不含有碳黑的聚合物組成物相比，係顯示於該組成物得到良好的反射率，黃變亦少。

又，專利文獻 2 中揭示熱硬化性光反射用樹脂組成物，其用於組合有光半導體元件與螢光體等之波長轉換手段的光半導體裝置。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻 1：特表 2006-503160 號公報

專利文獻 2：特開 2009-149845 號公報

【發明內容】

【0007】 **發明所欲解決的問題**

但是，專利文獻 2 中記載的熱硬化性光反射用樹脂組成物之熱老化試驗雖然在 150℃以 500 小時之更實用的條件下驗證，但成形時間爲 90 秒而比熱塑性樹脂長，又由於作爲後固化係需要在 150℃歷 2 小時之故，生產性有問題。

【0008】 專利文獻 1 中記載的聚合物組成物之熱老化試驗係在 170℃以 3 小時之短時間的評價，在更長時間的實用條件下之耐熱耐久性是否可得到良好的結果爲不明。

【0009】 根據以上，本發明之目的在於提供於迴焊步驟中顯示優異的耐熱性，而且於作爲反射體等的成形體時亦可發揮優異的耐熱性之電子線硬化性樹脂組成物、使用該樹脂組成物之反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置、及使用該樹脂組成物之成形方法。

解決問題的手段

【0010】 本發明者爲了達成上述目的，重複專心致力地研究之結果，發現藉由下述之發明可達成該目的。即，本發明係如下述。

【0011】 [1]一種電子線硬化性樹脂組成物，其包含聚甲基戊烯及交聯處理劑；

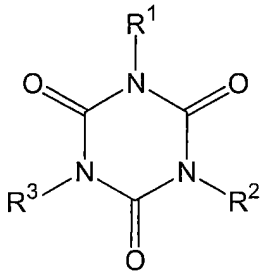
該交聯處理劑係具有飽和或不飽和之環結構，形成至少 1 個環之原子中之至少 1 個原子係與烯丙基、甲基烯丙基、隔著連結基之烯丙基、及隔著連結基之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基相鍵結，且分子量爲 1000 以

下。

[2]如[1]記載之電子線硬化性樹脂組成物，其中形成前述交聯處理劑之1個環之原子中之至少2個原子係分別獨立與該烯丙基系取代基相鍵結。

[3]如[2]記載之電子線硬化性樹脂組成物，其中前述交聯處理劑之環係6員環，形成該環之原子中之至少2個原子係分別獨立與前述烯丙基系取代基相鍵結，且相對於其中1個烯丙基系取代基所鍵結之原子，其他烯丙基系取代基係與間位原子相鍵結。

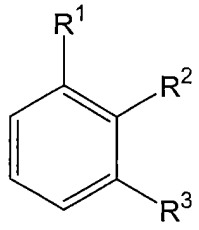
【0012】 [4]如[1]~[3]中任一項記載之電子線硬化性樹脂組成物，其中前述交聯處理劑係由下式(1)所示者，



(1)

(式(1)中，R^1~R^3分別獨立爲烯丙基、甲基烯丙基、隔著酯鍵結之烯丙基、及隔著酯鍵結之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基)。

【0013】 [5]如[1]~[3]中任一項記載之電子線硬化性樹脂組成物，其中前述交聯處理劑係由下式(2)所示者，



(2)

(式(2)中，R^1~R^3分別獨立爲烯丙基、甲基烯丙基、隔著酯鍵結之烯丙基、及隔著酯鍵結之甲基烯丙基之任一烯

丙基系取代基)。

【0014】 [6]如[1]~[5]中任一項記載之電子線硬化性樹脂組成物，其中相對於100質量份之聚甲基戊烯，混合有0.1~15質量份之前述交聯處理劑。

[7]如[1]~[6]中任一項記載之電子線硬化性樹脂組成物，其包含白色顏料。

[8]如[7]記載之電子線硬化性樹脂組成物，其包含該白色顏料以外之無機粒子。

[9]如[8]記載之電子線硬化性樹脂組成物，其中該白色顏料以外之無機粒子爲球狀熔融二氧化矽粒子及/或異形斷面玻璃纖維。

[10]一種反射體用樹脂框架，其包含如[1]~[9]中任一項之電子線硬化性樹脂組成物的硬化物而成。

[11]如[10]記載之反射體用樹脂框架，其厚度爲0.1~3.0mm。

[12]一種反射體，其包含如[1]~[9]中任一項之電子線硬化性樹脂組成物之硬化物而成。

[13]一種半導體發光裝置，其於基板上具有光半導體元件及反射體；該反射體係設置於該光半導體元件之周圍，且將來自該光半導體元件之光反射至既定方向；該反射體之光反射面之至少一部分係包含如[1]~[9]中任一項之電子線硬化性樹脂組成物之硬化物而成。

[14]一種成形體之製造方法，其包含對於如[1]~[9]項中任一項之電子線硬化性樹脂組成物，於射出溫度200~400℃、模具溫度 20~100℃下予以射出成形之射出

成形步驟；以及於射出成形步驟之前或後，施加電子線照射處理之電子線照射步驟。

發明的效果

【0015】 根據本發明，可提供於迴焊步驟中顯示優異的耐熱性，而且於作爲反射體等的成形體時亦可發揮優異的耐熱性之電子線硬化性樹脂組成物、使用該樹脂組成物之反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置、及使用該樹脂組成物之成形方法。

【圖式簡單說明】

【0016】

第 1 圖係顯示本發明的半導體發光裝置之一例之示意斷面圖。

第 2 圖係顯示本發明的半導體發光裝置之一例之示意斷面圖。

【實施方式】

【0017】 實施發明的形態

[1.電子線硬化性樹脂組成物]

本發明的電子線硬化性樹脂組成物係含有聚甲基戊烯與特定的交聯處理劑而成。

聚甲基戊烯由於折射率爲 1.46 而非常接近二氧化矽粒子之折射率之故，即使於混合時，也可抑制透過率或反射率等之光學特性的阻礙。若考慮該點，則適合例如作爲半導體發光裝置的反射體使用。

但是，對於迴焊步驟中的耐熱性，有不充分之情況。對於此問題，本發明係藉由在聚甲基戊烯中含有特定的

交聯處理劑，照射電子線，而能夠得到即使在迴焊步驟中也可發揮充分的耐熱性之樹脂組成物。藉此，於作爲反射體時，亦可防止因樹脂之熔解的反射體之變形。

【0018】聚甲基戊烯係熔點係高爲 232℃，即使在加工溫度的 280℃左右也不分解，具有分解溫度爲 300℃附近之特性。另一方面，由於具有如此特性的有機過氧化物或光聚合引發劑一般不存在，係不可能藉由有機過氧化物之交聯或藉由紫外光之交聯。

又，即使對於聚甲基戊烯照射電子線(例如吸收線量：200kGy)，也由於在與交聯之同時進行分子鏈之切斷，於樹脂單體係難以發生有效的交聯。但是，藉由使含有本發明之交聯處理劑，而以電子線照射有效地發生交聯反應之故，係成爲即使於迴焊步驟中，也可防止因樹脂之熔解所致的變形。

【0019】如此的交聯處理劑，係具有飽和或不飽和之環結構，具有形成至少 1 個環之原子中之至少 1 個原子係與烯丙基、甲基烯丙基、隔著連結基之烯丙基、及隔著連結基之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基相鍵結而成之結構。藉由含有具有該結構的交聯處理劑，可發揮良好的電子線硬化性，成爲具有優異的耐熱性之樹脂組成物。

作爲飽和或不飽和之環結構，可舉出環狀環、雜環、芳香環等。形成環結構的原子之數目較佳爲 3~12，更佳爲 5~8，尤佳爲 6 員環。

【0020】又，本發明的交聯處理劑之分子量爲 1000

以下，較佳爲 500 以下，更佳爲 300 以下。分子量若超過 1000，則樹脂組成中的分散性變差，即使照射電子線，也無法發生有效的交聯反應。

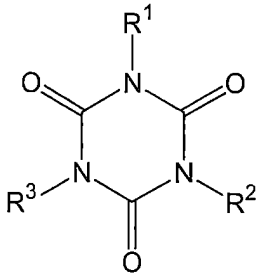
另外，環結構之數目較佳爲 1~3，更佳爲 1 或 2，尤佳爲 1。

【0021】此處，作爲本發明的交聯處理劑中之連結基，可舉出酯鍵結、醚鍵結、伸烷基、(雜)伸芳基等。形成環之原子之中不與烯丙基系取代基相鍵結的原子，係成爲氫、氧、氮等鍵結之狀態，或各種的取代基鍵結之狀態。

【0022】本發明的交聯處理劑較佳爲，形成該交聯處理劑之 1 個環之原子中至少 2 個原子係分別獨立與烯丙基系取代基相鍵結而成。又，當環結構爲 6 員環時，較佳爲形成該環之原子中之至少 2 個原子，係分別獨立與烯丙基系取代基相鍵結而成，且相對 1 個烯丙基系取代基所鍵結之原子，其他烯丙基系取代基係與間位原子相鍵結。

再者，本發明之交聯處理劑較佳爲以下述式(1)或(2)所表示。

【0023】

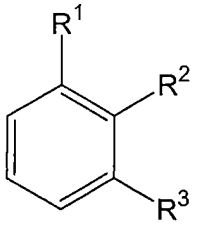


(1)

(式(1)中，R^1~R^3 分別獨立爲烯丙基、甲基烯丙基、隔著

酯鍵結之烯丙基、及隔著酯鍵結之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基)。

【0024】



(2)

(式(2)中，R^1~R^3分別獨立爲烯丙基、甲基烯丙基、隔著酯鍵結之烯丙基、及隔著酯鍵結之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基)。

【0025】作爲上述式(1)所示的交聯處理劑，可舉出異三聚氰酸三烯丙基酯、異三聚氰酸甲基二烯丙基酯、二烯丙基單環氧丙基異三聚氰酸、異三聚氰酸單烯丙基二環氧丙基酯、異三聚氰酸三甲基烯丙基酯等。

作爲上述式(2)所示的交聯處理劑，可舉出鄰苯二甲酸的二烯丙基酯、間苯二甲酸的二烯丙基酯等。

【0026】本發明的交聯處理劑，較佳爲相對於100質量份之聚甲基戊烯，係混合有0.1~15質量份，更佳爲混合有0.5~5質量份，尤佳爲混合有0.1~2.5質量份。藉由混合0.1~15質量份，可不滲出而有效地進行交聯。

【0027】作爲聚甲基戊烯樹脂，較佳爲4-甲基戊烯-1之均聚物，但亦可爲4-甲基戊烯-1與其他α-烯烴，例如乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十八烯、1-二十烯、3-甲基-1-丁烯、3-甲基-1-戊烯等之碳數2至20的α-烯烴之共聚物，亦可爲以含有4-甲基-1-戊烯90莫耳%以上之4-甲

基戊烯-1為主體之共聚物。

4-甲基戊烯-1的均聚物之分子量以凝膠滲透層析術所測定的聚苯乙烯換算之重量平均分子量 Mw 較佳為1,000以上，特佳為5,000以上。

【0028】於本發明的電子線硬化性樹脂組成物中，較佳為含有白色顏料。藉由含有白色顏料，可供反射體等之用途。又，較佳為含有白色顏料以外之無機粒子。作為此白色顏料以外之無機粒子，可舉出球狀熔融二氧化矽粒子、異形斷面玻璃纖維、其他玻璃纖維等，較佳為球狀熔融二氧化矽粒子及/或異形斷面玻璃纖維。如此的電子線硬化性樹脂組成物係特別適合反射體用。

【0029】作為本發明的白色顏料，可單獨或混合使用氧化鈦、硫化鋅、氧化鋅、硫化鋇、鈦酸鉀等，其中又較佳為氧化鈦。相對於100質量份之聚甲基戊烯樹脂，白色顏料之含量較佳為5~200質量份，更佳為10~150質量份，尤佳為20~80質量份。

【0030】白色顏料之平均粒徑，考慮成形性且從得到高反射率之觀點來看，於一次粒度分布中較佳為0.10~0.50μm，更佳為0.10~0.40μm，尤佳為0.21~0.25μm。可將平均粒徑作為雷射光繞射法的粒度分布測定中之質量平均值D50而求得。

【0031】本發明的球狀熔融二氧化矽粒子及異形斷面玻璃纖維，係可單獨或混合通常混合在熱塑樹脂組成物及如環氧樹脂、丙烯酸樹脂、聚矽氧樹脂之熱硬化樹脂組成物中者而使用。

【0032】此處所謂的「球狀熔融二氧化矽粒子」之「球狀」，不是指如玻璃纖維之纖維狀、凹凸差大的形狀、厚度薄的薄片狀等之形狀，而是指由中心至表面爲止的最大距離與最小距離爲相同程度之形狀，具體地是指下述平均球形度爲 0.8 以上之略球形或球形。由於是略球形或球形等之形狀，而沒有各向異性，可高充填，而且對模具的流動性、耐模具磨耗性等亦優異。

【0033】上述平均球形度可藉由例如將以日本電子公司製掃描型電子顯微鏡「FE-SEM, 型 JSM-6301F」所拍攝的粒子影像予以圖像解析而測定。即，由照片來測定粒子的投影面積(A)與周圍長度(PM)。對應於周圍長度(PM)的真圓之面積若爲(B)，則該粒子的真圓度係可以 A/B 表示。那麼，若設想具有與試料粒子的周圍長度(PM)相同之周圍長度的真圓，由 $PM=2\pi r$、$B=\pi r^2$，則 $B=\pi\times(PM/2\pi)^2$，而可將各個粒子的球形度作爲球形度＝$A/B=A\times 4\pi/(PM)^2$ 算出。求得如此而得之任意粒子 200 個的球形度，將其平均值當作粉末的平均球形度。再者，通常的市售品中標示有「球狀(球形)」之意旨者，平均球形度爲 0.8 以上。

【0034】球狀熔融二氧化矽粒子，係經過例如於爐內的熔融區所形成的火焰中，使二氧化矽粉末原料(例如矽石粉末)以粉末狀態和空氣等的載體氣體一同自燃燒器噴射之步驟而製造。一般而言可使用市售品。

【0035】球狀熔融二氧化矽粒子的體積平均粒徑，從耐熱性與成形性之平衡的觀點來看，較佳爲

0.1~500μm，更佳爲 1~200μm，尤佳爲 5~150μm。可將該體積平均粒徑作爲雷射光繞射法的粒度分布測定中之質量平均值 D50 而求得。

【0036】 又，所謂的「異形斷面玻璃纖維」，就是指具有斷面的短徑與長徑不同之斷面形狀的纖維。由於可在樹脂流動方向(MD)與其垂直方向(TD)大致相等地補強之故，於成形物的翹曲防止方面優異。

於本發明中，較佳爲具有斷面的短徑 D1 爲 0.5~25μm，長徑 D2 爲 0.6~300μm，D2 對 D1 之比 D2/D1 爲 1.2~30 的斷面形狀之平均纖維長度 0.75~300μm 之玻璃纖維。該纖維直徑及纖維長度係可自玻璃纖維積層體之任意點隨機地抽出指定量的玻璃纖維，用乳鉢等將所抽出的纖維粉碎，藉由影像處理裝置來計測而求得。

【0037】 球狀熔融二氧化矽粒子及/或異形斷面玻璃纖維之含量，係相對於 100 質量份之聚甲基戊烯樹脂，較佳爲 10~300 質量份，更佳爲 30~200 質量份，尤佳爲 50~120 質量份。

【0038】 本發明的電子線硬化性樹脂組成物，係可將前述的聚甲基戊烯樹脂及交聯處理劑；與視需要的球狀熔融二氧化矽粒子、異形斷面玻璃纖維及其他玻璃纖維之至少任一的無機粒子；與白色顏料以如前述的規定比混合而製作。作爲混合方法，可適用二輥或三輥、均質機、行星式混合機等之攪拌機、聚合實驗系統或實驗用煉塑機等之熔融混煉機等周知的手段。此等係以常溫、冷卻狀態、加熱狀態、常壓、減壓狀態、加壓狀態之任

一者亦可進行。

【0039】再者，只要不損害本發明的效果，則可以含有各種的添加劑。例如，以改善樹脂組成物的性質爲目的，可混合各種的晶鬚、聚矽氧粉末、熱塑性彈性體、有機合成橡膠、脂肪酸酯、甘油酸酯、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等之內部脫模劑，或二苯甲酮系、水楊酸系、氰基丙烯酸酯系、異三聚氰酸酯系、苯胺草酸酯系、苯甲酸酯系、受阻胺系、苯并三唑系、酚系等之抗氧化劑、或受阻胺系、苯甲酸酯系等之光安定劑等的添加劑。

【0040】藉由使用本發明的電子線硬化性樹脂組成物，可使各種的成形體成形，而可製作厚度更薄的成形體(例如反射體)。

如此的成形體較佳爲藉由本發明的成形方法來製造。即，較佳爲藉由含有對於本發明的電子線硬化性樹脂組成物，以料筒溫度 200~400℃、模具溫度 20~100℃予以射出成形之射出成形步驟，與在射出成形步驟之前或後，施加電子線照射處理之電子線照射步驟的成形方法來製作。

再者，只要不損害成形性，則藉由電子線照射的交聯反應係可在成形前進行。

【0041】關於電子線之加速電壓，可按照所用的樹脂或層之厚度來適宜選定。例如，於厚度爲 1mm 左右的成型物時，通常較佳爲以 250~2000kV 左右的加速電壓使未硬化樹脂層硬化。再者，於電子線之照射中，由於加速電壓愈高則穿透能力愈增加之故，當使用因電子線而

劣化的基材作爲基材時，藉由如使電子線之穿透深度與樹脂層之厚度成爲實質上相等而選定加速電壓，可抑制對基材的多餘電子線之照射，可將因過剩電子線的基材之劣化止於最小限度。又，照射電子線時的吸收線量係依照樹脂組成物的組成來適宜設定，但較佳爲樹脂層的交聯密度飽和之量，較佳爲 10~400kGy，更佳爲 50~200kGy。再者，作爲電子線源，並沒有特別的限制，可使用例如考克洛夫特-沃頓(Cockcroft-Walton)型、范德格雷夫(Vande Graaf)型、共振變壓器型、絕緣芯變壓器型，或直線型、高頻高壓加速器(dynamitron)型、高頻型等之各種電子線加速器。

【0042】 如以上的本發明之電子線硬化性樹脂組成物，係可適用於作爲塗布在基材上使其硬化之複合材料或電子線硬化性樹脂組成物之硬化物的各種用途。例如，可適用作爲耐熱性絕緣膜、耐熱性脫模片、耐熱性透明基材、太陽電池的光反射片或以 LED 爲首的照明或電視用的光源之反射體。

【0043】 [2.反射體用樹脂框架]

本發明的反射體用樹脂框架係包含將前述本發明的電子線硬化性樹脂組成物成形的硬化物。具體地，係使本發明的反射體用樹脂成爲丸粒，藉由射出成形而成爲所欲形狀的樹脂框架而製造本發明的反射體用樹脂框架。反射體用樹脂框架之厚度較佳爲 0.1~3.0mm，更佳爲 0.1~1.0mm，尤佳爲 0.1~0.5mm。

【0044】 對於本發明的電子線硬化性樹脂組成物來

說，例如係可製作相較於使用形狀爲各向異性的玻璃纖維而製作的樹脂框架，厚度更小的樹脂框架。具體地，可製作 0.1~3.0mm 之厚度的樹脂框架。又，如此而成形的本發明之反射體用樹脂框架，由於即便是減小厚度，也不發生起因於含有玻璃纖維等的各向異性之填料的翹曲之故，形態安定性及操作性亦優異。

【0045】本發明的反射體用樹脂框架，係藉由在其上載置 LED 晶片，再以周知的密封劑來密封，進行晶粒接合片結法成爲所欲的形狀，而可成爲半導體發光裝置。再者，本發明的反射體用樹脂框架係作爲反射體作用，但亦發揮作爲支撐半導體發光裝置之外框的機能。

【0046】再者，對於本發明的反射體用樹脂框架而言，係藉由含有球狀熔融二氧化矽粒子，而相較於摻合有多孔的二氧化矽粒子之情況，由在製造該框架的步驟中抑制水所致的發泡之故，不形成會造成不良之程度的微細孔。因此，於使用該框架的製品(例如半導體發光元件)中，由於不易發生起因於微細孔所造成的不良之故，而可提高作爲該製品的耐久性。

【0047】[3.反射體]

本發明的反射體，係包含將前述本發明的電子線硬化性樹脂組成物硬化的硬化物。

該反射體係可與後述的半導體發光裝置組合使用，亦可與包含其他材料之半導體發光裝置(LED 安裝用基板)組合使用。

本發明的反射體，主要係具有使來自半導體發光裝

置的 LED 元件之光朝透鏡(出光部)的方向反射之作用。關於反射體的詳細內容，由於係與適用於本發明之半導體發光裝置的反射體(後述的反射體 12)相同之故，在此省略。

【0048】 再者，本發明的反射體由於含有球狀熔融二氧化矽粒子，而在製造該反射體之步驟中抑制水所致的發泡之故，不形成會造成不良之程度的微細孔。因此，於使用該反射體之製品(例如半導體發光元件)中，由於不易發生起因於微細孔的不良之故，可提高作爲該製品的耐久性。

如上述，使用含有球狀熔融二氧化矽粒子的電子線硬化性樹脂組成物而形成有反射體之半導體發光元件，由在該反射體不形成會造成不良之程度的微細孔之故，而不易發生起因於微細孔的不良。因此，提高作爲該製品的耐久性。

【0049】 [4.半導體發光裝置]

本發明的半導體發光裝置，係如第 1 圖所例示，於基板 14 上具有光半導體元件(例如 LED 元件)10，與設置於此光半導體元件 10 之周圍且使來自光半導體元件 10 之光反射至既定方向之反射體 12。而且，反射體 12 的光反射面之至少一部分(第 1 圖的情況爲全部)係由前述本發明的反射體組成物之硬化物所構成。

【0050】 光半導體元件 10 係具有發出輻射光(一般地對於白色光 LED 而言爲 UV 或藍色光)之，例如將包含 AlGaAs、AlGaInP、GaP 或 GaN 的活性層藉由 n 型及 p

型的包覆層夾住之雙異質結構的半導體晶片(發光體)，例如爲一邊的長度爲 0.5mm 左右之六面體的形狀。而且，於線接合安裝的形態時，經由引線 16 連接至未圖示的電極(連接端子)。

【0051】反射體 12 的形狀係配合透鏡 18 的端部(接合部)之形狀，通常爲矩形、圓形、橢圓形等之筒狀或輪狀。於第 1 圖之示意斷面圖中，反射體 12 爲筒狀體(輪狀體)，反射體 12 的全部的端面係接觸、固定於基板 14 的表面。

再者，反射體 12 的內面，爲了提高來自光半導體元件 10 的光之指向性，亦可在上方擴大成錐體狀(參照第 1 圖)。

又，反射體 12，在將透鏡 18 側的端部加工成對應於該透鏡 18 之形狀時，係亦可發揮作爲透鏡托架之機能。

【0052】反射體 12 係如第 2 圖所示，亦可僅使光反射面側爲包含本發明的電子線硬化性樹脂組成物之光反射層 12a。此時，光反射層 12a 之厚度，從減低熱阻等之觀點來看，較佳爲 500μm 以下，更佳爲 300μm 以下。形成光反射層 12a 之構件 12b 係可由周知的耐熱性樹脂構成。

【0053】如前述，在反射體 12 上係設置透鏡 18，但此通常爲樹脂製，按照目的、用途等採用各式各樣的結構，亦有被著色之情形。

【0054】由基板 14、反射體 12 與透鏡 18 所形成之空

間部，係可爲透明密封部，依需要亦可爲空隙部。此空間部通常爲填充有賦予透光性及絕緣性之材料等的透明密封部，可防止於線接合安裝中由於因與引線 16 直接接觸而施加的力量，及間接地施加之振動、衝擊等，使引線 16 自與光半導體元件 10 之連接部及/或與電極的連接部脫離、切斷或短路而發生之電氣的不良狀況。又，同時自濕氣、塵埃等保護光半導體元件 10，而可長期間維持可靠性。

【0055】作爲此賦予透光性及絕緣性之材料(透明密封劑組成物)，通常可舉出聚矽氧樹脂、環氧聚矽氧樹脂、環氧系樹脂、丙烯酸系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚碳酸酯樹脂等。此等之中，從耐熱性、耐候性、低收縮性及耐變色性之觀點來看，較佳爲聚矽氧樹脂。

【0056】以下，說明第 1 圖中所示的半導體發光裝置之製造方法之一例。

首先，藉由使用具備指定形狀的模腔空間之模具的轉移成形、壓縮成形、射出成形等，將上述本發明的反射材樹脂組成物成形爲指定形狀的反射體 12。然後，藉由黏著劑或接合構件，將另途準備的光半導體元件 10、電極及引線 16 固定於基板 14，再將反射體 12 固定於基板 14 上。接著，在由基板 14 及反射體 12 所形成之凹部，注入含有聚矽氧樹脂等的透明密封劑組成物，藉由加熱、乾燥等使其硬化而成爲透明密封部。然後，在透明密封部上配設透鏡 18，而得到第 1 圖所示之半導體發光裝置。

再者，亦可於透明密封劑組成物未硬化之狀態載置透鏡 18 後，使組成物硬化。

[實施例]

【0057】其次，藉由實施例來更詳細說明本發明，惟本發明不因此等例而受任何限定。

再者，於本實施例 1~15 及比較例 1~12 中使用的材料係如下述。

【0058】(A)樹脂

聚甲基戊烯樹脂：TPX RT18(三井化學(股)製，分子量：MW50 萬~60 萬)

環聚烯烴共聚物樹脂：COC APL6015(三井化學(股)製，玻璃轉移溫度 145℃)

聚對苯二甲酸丁二酯樹脂：Novaduran 5008(三菱工程塑膠(股)製，固有黏度[η]=0.9dl/g，熔融溫度 224℃)

【0059】(B)交聯處理劑

交聯處理劑係如下述。又，關於下述交聯處理劑中結構可特定者，將下述表 1-1、1-2 及化學式顯示於以下。

【0060】交 1：DAP 單體(鄰苯二甲酸的二烯丙基酯) DAISO 公司製

交 2：DAP100 單體(間苯二甲酸的二烯丙基酯) DAISO 公司製

交 3：TAIC(異三聚氰酸三烯丙基酯) 日本化成公司製

交 4：MeDAIC(異三聚氰酸甲基二烯丙基酯) 四國化成公司製

交 5：DA-MGIC(二烯丙基單環氧丙基異三聚氰酸) 四國化成公司製

交 6：MA-DGIC(異三聚氰酸單烯丙基二環氧丙基酯) 四國化成公司製

交 7：TMAIC(異三聚氰酸三甲基烯丙基酯) 日本化成公司製

交 8：RICON153(聚丁二烯) SARTOMER 公司製

交 9：RICON154(聚丁二烯) SARTOMER 公司製

交 10：RICON157(聚丁二烯) SARTOMER 公司製

交 11：TAIC 預聚物(異三聚氰酸三烯丙基酯預聚物) 日本化成公司製

交 12：TEPIC(1,3,5-參環氧丙基異三聚氰酸) 日產化學公司製

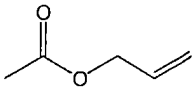
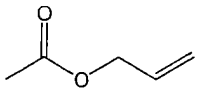
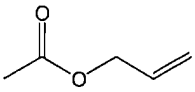
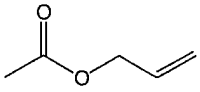
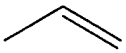
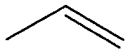
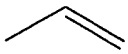
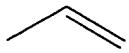
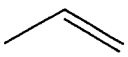
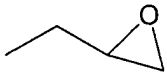
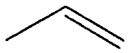
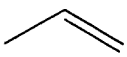
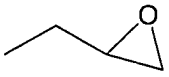
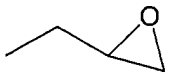
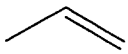
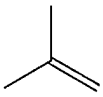
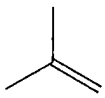
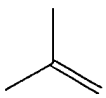
交 13：TEPIC-PAS(1,3,5-參環氧丙基異三聚氰酸與苯二甲酸酐之混合物) 日產化學公司製

交 14：丙烯酸 1,3,5-參(2-羧基乙基)異三聚氰酸酯

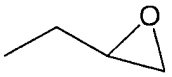
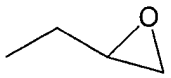
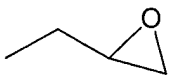
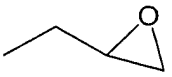
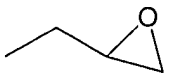
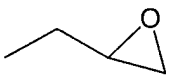
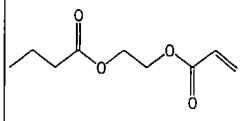
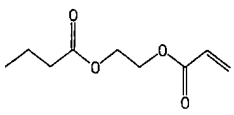
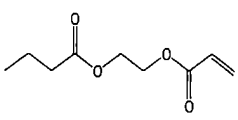
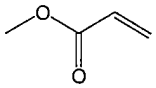
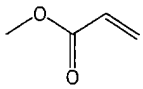
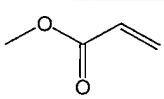
交 15：M315(異三聚氰酸 EO 改性三丙烯酸酯) 東亞合成公司製

交 16：DPHA(二季戊四醇六丙烯酸酯) 日本化藥製

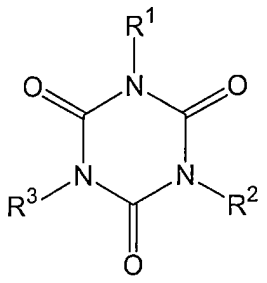
【0061】 [表 1-1]

	交聯處理劑或交聯助劑(分子量)	結構			
		式	R^1	R^2	R^3
交聯處理劑 1	DAP 單體 (246.3)	式 (2)			—
交聯處理劑 2	DAP100 單體 (246.3)	式 (2)		—	
交聯處理劑 3	TAIC (249.3)	式 (1)			
交聯處理劑 4	MeDAIC (223.2)	式 (1)	CH_3		
交聯處理劑 5	DA-MGIC (265.3)	式 (1)			
交聯處理劑 6	MA-DGIC (281.3)	式 (1)			
交聯處理劑 7	TMAIC (291.4)	式 (1)			

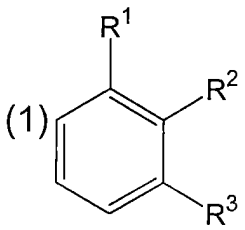
【0062】 [表 1-2]

	交聯處理劑或交聯助劑(分子量)	結構			
		式	R^1	R^2	R^3
交聯處理劑 8	RICON153 (4,700)	式 (3)	於聚丁二烯骨架存在多數烯丙基		
交聯處理劑 9	RICON154 (5,200)	式 (3)	於聚丁二烯骨架存在多數烯丙基		
交聯處理劑 10	RICON157 (1,800)	式 (3)	於聚丁二烯骨架存在多數烯丙基		
交聯處理劑 11	TAIC 預聚物 (3,000 以上)	存在多數式(1)所示的環結構			
交聯處理劑 12	TEPIC (297)	式 (1)			
交聯處理劑 13	TEPIC-PAS	式 (1)			
交聯處理劑 14	丙烯酸 CIC 酸酯 (639.6)	式 (1)			
交聯處理劑 15	M315 (423)	式 (1)			
交聯處理劑 16	DPHA (578)	式 (4)	-		

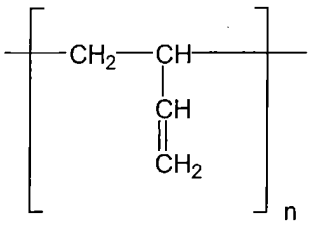
【0063】 表示表 1-1 及表 1-2 中之結構的式(1)~(4)係如下述。



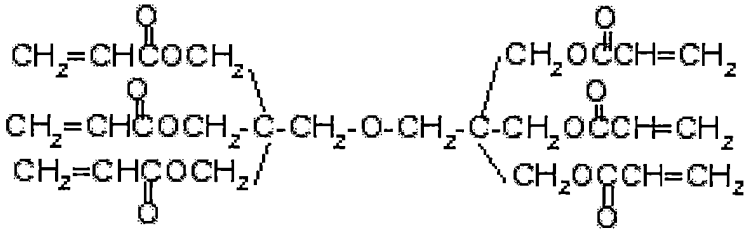
(1)



(2)



(3)



(4)

【0064】 (C)無機粒子

異形斷面玻璃纖維：CSG3PA-820(日東紡(股)製，纖維長度 3mm)

【0065】 (D)白色顏料

氧化鈦粒子：PF-691(石原產業(股)製　金紅石型結構 平均粒徑 0.21μm)

【0066】 (E)添加劑

矽烷偶合劑：KBM-303(信越化學(股)製)

脫模劑：SZ-2000(堺化學(股)製)

抗氧化劑：IRGANOX1010(BASF・日本(股)製)

加工安定劑：IRGAFOS168(BASF・日本(股)製)

【0067】[實施例 1~15、比較例 1~12]

如表 2、表 3、表 4 所示地混合、混煉各種材料，得到樹脂組成物。再者，混煉係以聚合實驗系統(分批式 2 軸)進行。

對此等的組成物，以 250℃、30 秒、20MPa 之條件，加壓成形爲 750mm×750mm×厚度 0.2mm，而製作成形體。

使加速電壓爲 250Kv，以指定的吸收線量，對於此成形體照射電子線。評價此等的下述諸特性。將結果示於下述表 2、表 3、表 4。

【0068】(評價 1)

・儲存彈性模數

藉由 RSAIII(TA INSTRUMENTS 製)，以測定溫度 25~300℃、升溫速度 5℃/min、Strain 0.1%之條件，測定成形後的試料。將在 260℃的儲存彈性模數示於下述表 2 及表 3。

【0069】(評價 2)

・迴焊耐熱

使成形後的試料通過設定爲如試料表面的最高溫度係在 260℃保持 10 秒的小型氮氣氛迴焊裝置 RN-S(松下電工製)，藉由尺寸變化率(縱向的變化率與橫向的變化率之和)來評價有無變形。將結果示於下述表 4。

【0070】(評價 3)

・長期耐熱

將成形後的試料在於 150℃24 小時、500 小時放置

前與放置後，使用分光光度計 UV-2550(島津製作所製)來測定在波長 230~780nm 的光反射率。將波長 450nm 之結果示於表 4。

【0071】［表 2］

			實施例							比較例								
			1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9
混合材料	樹脂	質量份	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	交聯處理劑	種類	交 1	交 2	交 3	交 4	交 5	交 6	交 7	交 8	交 9	交 10	交 11	交 12	交 13	交 14	交 15	交 16
		質量份	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
儲存彈性模數 /kPa	電子線吸收線量	100kGy	無法測定	128	143	158	104	無法測定	無法測定	無法測定								
		200kGy	無法測定	9	169	4	29	無法測定	無法測定	無法測定								
		400kGy	0.11	19	358	18	20	12	67	無法測定								

【0072】［表 3］

			實施例						比較例
			8	9	10	11	12	13	10
混合材料	樹脂	質量份	100	100	100	100	100	100	100
	交聯處理劑	種類	交 3						
		質量份	0.5	1	2	3	5	10	0
儲存彈性模數/kPa	電子線吸收線量	50kGy	無法測定	22	60	80	155	213	無法測定
		100kGy	無法測定	30	143	150	508	675	無法測定
		200kGy	1	40	169	248	787	2270	無法測定

【0073】 [表 4]

組成(質量份)				實施例		比較例	
				14	15	11	12
混合材料	樹脂	聚甲基戊烯 TPX RT-18		100	100		
		環聚烯烴共聚物 APL6015				100	
		聚對苯二甲酸丁二酯 Novaduran 5008					100
	交聯處理劑	交 3 TAIC(異三聚氰酸三烯丙基酯)		2	2	2	2
	無機粒子	異形斷面玻璃 CSG3PA-820			60	60	60
	白色顏料	氧化鈦 PF-691		45	45	45	45
	添加劑	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
電子線吸收線量(kGy) @加速電壓 250kV				100	100	100	100
評價結果	迴焊耐熱 MAX 260℃ 尺寸變化率		縱+橫	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」係意味在 150℃ 放置之前。

【0074】由表 2 及表 3，本發明的樹脂組成物藉由在特定的交聯處理劑之存在下進行電子線照射，而即便高溫度範圍也不熔融，能夠求得儲存彈性模數。由此可確認藉由在特定的交聯處理劑之存在下進行電子線照射，而有效的交聯反應係進行。

由表 3 可確認隨著交聯處理劑的量、電子線照射量之增加，儲存彈性模數亦增加。由此可確認交聯度係與交聯處理劑的量、電子線照射量相關。

再者，於僅爲樹脂與交聯處理劑的樹脂組成物之情況，若交聯處理劑的量增加，則可見到加壓成形係變困難之傾向，但藉由在該樹脂組成物中混合無機粒子或白色顏料，而能夠加壓成型。

又，由表 4 可確認於經電子線照射的反射用樹脂組成物中，因迴焊試驗的形狀變化亦顯著減輕。另外，可確認長期耐熱性優異。特別地，若比較樹脂的種類不同之實施例 15、比較例 11 及比較例 12 之結果，則得知實施例 15 係尺寸安定性及長期耐熱性最優異。

由以上，可說本發明的樹脂組成物係有用於反射體或半導體發光裝置用之反射材。

【符號說明】

【0075】

10	光半導體元件
12	反射體
14	基板
16	引線
18	透鏡

公告本

I634145

發明摘要

※ 申請案號：102101769

※ 申請日：102.1.17　　※IPC 分類：

C08K	3/34	(2006.1)
C08K	5/3477	(2006.1)
C08K	7/14	(2006.1)
C08L	23/20	(2006.1)
H01L	23/29	(2006.1)
H01L	33/60	(2006.1)

【發明名稱】(中文/英文)

電子線硬化性樹脂組成物、反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置及成形體之製造方法

ELECTRON RAY CURABLE RESIN COMPOSITION, RESIN FRAME FOR REFLECTOR, REFLECTOR, SEMICONDUCTOR LIGHT-EMITTING DEVICE AND PROCESS FOR MANUFACTURING MOLDED ARTICLE

【中文】

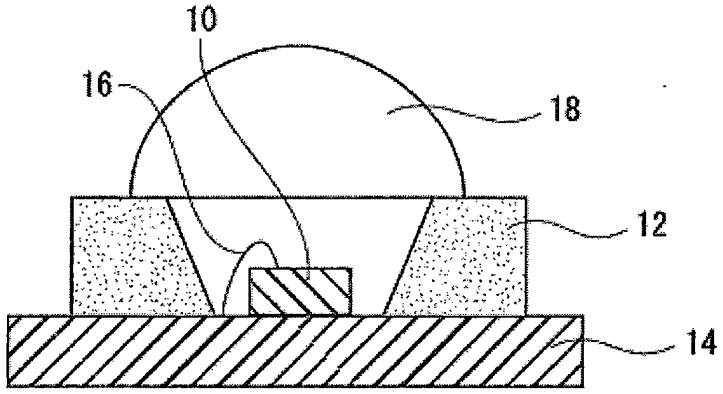
電子線硬化性樹脂組成物，其係包含聚甲基戊烯(polymethylpentene)與交聯處理劑，該交聯處理劑係具有飽和或不飽和之環結構，而形成至少 1 個環之原子中的至少 1 個原子係與烯丙基(allyl group)、甲基烯丙基(methallyl group)、隔著連結基之烯丙基、及隔著連結基之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基相鍵結而成，且分子量爲 1000 以下；及，使用該樹脂組成物之反射體用樹脂框架、反射體、半導體發光裝置；以及使用該樹脂組成物之成形方法。

【英文】

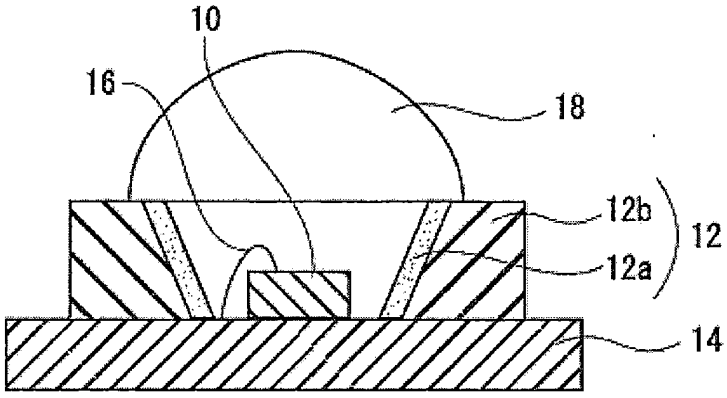
An electron ray curable resin composition with molecular weight of 1000 or less, comprises polymethylpentene and a crosslinking treating agent wherein the crosslinking treating agent has a saturated or unsaturated ring structure, at least one of the atoms forming at least one of the rings being bonded with a substituent group of any of an allyl group, a methallyl group, an allyl group through a connecting group and a methallyl group through a connecting group; and a resin frame for reflector, a reflector and a semiconductor light-emitting device using the resin composition; and a molding method using the resin composition.

公告本

圖式



第 1 圖



第 2 圖

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無 。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

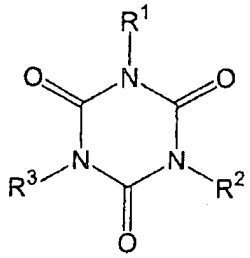
無。

修正本
(2018年6月13日)

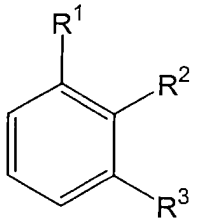
申請專利範圍

1.一種反射體用電子線硬化性樹脂組成物，其包含聚甲基戊烯(polymethylpentene)、交聯處理劑、白色顏料及該白色顏料以外之無機粒子；

該交聯處理劑係以下式(1)或式(2)所示且分子量爲1000以下的交聯處理劑，



(1)



(2)

式(1)及式(2)中，R^1~R^3分別獨立爲烯丙基、甲基烯丙基、隔著酯鍵結之烯丙基、及隔著酯鍵結之甲基烯丙基之任一烯丙基系取代基。

2.如申請專利範圍第1項之反射體用電子線硬化性樹脂組成物，其中相對於100質量份之聚甲基戊烯，混合有0.1~15質量份之該交聯處理劑。

3.如申請專利範圍第1或2項之反射體用電子線硬化性樹脂組成物，其中該白色顏料以外之無機粒子爲球狀熔融二氧化矽粒子及/或異形斷面玻璃纖維。

4.如申請專利範圍第1或2項之反射體用電子線硬化性樹脂組成物，其中該交聯處理劑係選自包含鄰苯二甲酸的二烯丙基酯、間苯二甲酸的二烯丙基酯、異三聚

氰酸三烯丙基酯、異三聚氰酸甲基二烯丙基酯、二烯丙基單環氧丙基異三聚氰酸、異三聚氰酸單烯丙基二環氧丙基酯、及異三聚氰酸三甲基烯丙基酯之群組中的至少一種。

5.一種反射體用樹脂框架，其包含如申請專利範圍第1至4項中任一項之反射體用電子線硬化性樹脂組成物的硬化物而成。

6.如申請專利範圍第5項之反射體用樹脂框架，其厚度爲0.1~3.0mm。

7.一種反射體，其包含如申請專利範圍第1至4項中任一項之反射體用電子線硬化性樹脂組成物之硬化物而成。

8.一種半導體發光裝置，其於基板上具有光半導體元件及反射體；該反射體係設置於該光半導體元件之周圍，且將來自該光半導體元件之光反射至既定方向；

該反射體之光反射面之至少一部分係包含如申請專利範圍第1至4項中任一項之反射體用電子線硬化性樹脂組成物之硬化物而成。

9.一種成形體之製造方法，其包含對於如申請專利範圍第1至4項中任一項之反射體用電子線硬化性樹脂組成物，於射出溫度200~400℃、模具溫度20~100℃下予以射出成形之射出成形步驟；以及於射出成形步驟之前或後，施加電子線照射處理之電子線照射步驟。