

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4322949号
(P4322949)

(45) 発行日 平成21年9月2日(2009.9.2)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 59/32	(2006.01)	C08G 59/32
C08G 77/50	(2006.01)	C08G 77/50
H01L 23/29	(2006.01)	H01L 23/30 F
H01L 23/31	(2006.01)	H01L 21/52 E
H01L 21/52	(2006.01)	H01L 33/00 N

請求項の数 16 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-540996 (P2007-540996)
 (86) (22) 出願日 平成18年10月18日 (2006.10.18)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/320711
 (87) 国際公開番号 WO2007/046399
 (87) 国際公開日 平成19年4月26日 (2007.4.26)
 審査請求日 平成20年11月10日 (2008.11.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-303292 (P2005-303292)
 (32) 優先日 平成17年10月18日 (2005.10.18)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000000033
 旭化成株式会社
 大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
 (73) 特許権者 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100121083
 弁理士 青木 宏義
 (72) 発明者 山本 久尚
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (72) 発明者 松田 隆之
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 (72) 発明者 高橋 秀明
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
 最終頁に続く

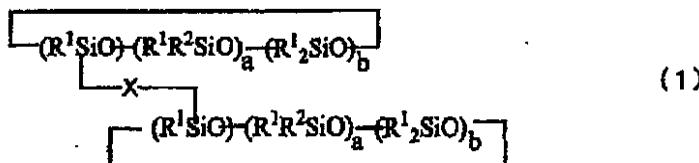
(54) 【発明の名称】熱硬化性樹脂組成物及び光半導体封止材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

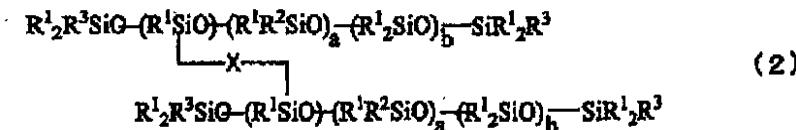
(A) 下記一般式(1)で示される化合物及び/又は一般式(2)で示される化合物を含有するオルガノポリシロキサン、

【化1】



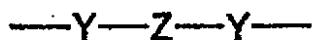
10

【化2】

[式中 R¹ はそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基、 R² はエポキシ基含有有機基、 R³ は R¹ 又は R² を示し、 a はそれぞれ独立に 2 以上の整数、 b はそれぞれ独立に 0 以上の整数を示す。また、 X は一般式(3)で表される基]

20

【化3】



(3)

(式中 Y は炭素数 1 ~ 6 の二価炭化水素基を示し、 Z は下記式 (4) で表される基

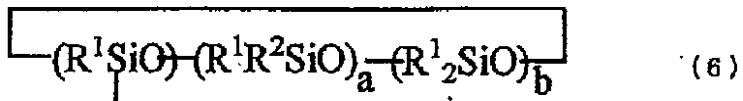
【化4】

(式中 R¹ はそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基、 c 10 は 0 以上の整数を示す。また、 n は 0 、又は 1 を示し、 d は 0 以上の整数を示す。 Q は一般式 (5) で示される基

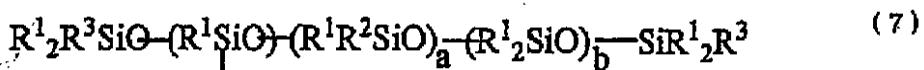
【化5】

(式中 P₀ は -O- 結合、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基、置換又は非置換のジメチルシロキシ基のうちいずれかを示し、 P₁ 20 はメチル基、トリメチルシリル基、下記式 (6) 、 (7) で示される構造のうちいずれかを示す。)

【化6】



【化7】

(式中の R¹ 、 R² 、 R³ 、 a 、 b は式 (1) 、式 (2) と同じ内容を示す。))))] 30 を必須成分とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

式 (4) 中の d が 0 である請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

(A) 上記一般式 (1) で示される化合物及び / 又は一般式 (2) で示される化合物を含有するオルガノポリシロキサン 100 重量部

(B) 酸無水物 10 ~ 200 重量部 40

(C) 硬化促進剤 0 ~ 10 重量部

を必須成分とする請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

(B) 成分の酸無水物が、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルナジック酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも一つである請求項 3 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

(C) 成分の硬化促進剤が、イミダゾール化合物、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、及び有機ホスフィン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一である請求項 3 又は 4 に記載の熱硬化性樹脂組成物。 50

【請求項 6】

(A) 成分のオルガノポリシロキサン 100重量部

(D) カチオン重合触媒 0.001重量部～10重量部

を必須成分とする請求項1から5のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

(D) 前記カチオン重合触媒が熱硬化性カチオン重合触媒である請求項6に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンのエポキシ価が0.050(当量/100g)以上0.500以下である請求項1から7のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。 10

【請求項 9】

一般式(1)及び(2)におけるaが2以上10以下である請求項1から8のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

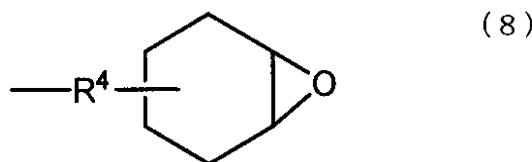
【請求項 10】

一般式(3)におけるYが炭素数1～4の二価炭化水素基である請求項1から9のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 11】

R^2 が下記一般式(8)で示される基である請求項1から10のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化8】



(式中 R^4 は炭素数1～10の二価炭化水素基を示す)

【請求項 12】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンの重量平均分子量が700以上500000以下である請求項1から11のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。 30

【請求項 13】

(A) 成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、(E)1分子中に1個又はそれ以上のアルコール性水酸基を有する化合物0.1～50重量部を含有する請求項1から12のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 14】

(F) 平均粒径が500ナノメートル以下のフィラーを配合してなる請求項1から13のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項1から14のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる光半導体封止材。 40

【請求項 16】

請求項1から14のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化してなる光半導体用ダイボンド材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂組成物及び光半導体用樹脂組成物並びに光半導体装置に関する。さらに詳しくは、透明性、耐熱性、熱衝撃性、密着性の高い、強靭な硬化物が得られ、特に、半導体素子やリードフレームに対する密着性、耐熱性、耐湿性に優れ、硬化収縮のない低応力の硬化物を与え、光半導体用として好適な熱硬化性樹脂組成物、該熱硬化性樹 50

脂組成物を用いた光半導体封止材及びダイポンディングペーストなどの光半導体用樹脂組成物、並びに該封止材を用いた光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

透明な硬化物を与える酸無水物系硬化剤を用いたエポキシ樹脂組成物は、発光ダイオードやフォトダイオードなどの光半導体素子の封止材料として好適であることが知られている。

【0003】

しかしながら、近年の光半導体の高性能化が進むにつれ、その封止用樹脂の性能もさらに高い性能が要求されるようになってきており、耐熱性、耐湿性、耐光性、耐候性に優れ、しかも低応力で熱衝撃性や密着性に優れる硬化物が要求されるようになってきた。そのため、従来から用いられてきたビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂、(3',4'-エポキシシクロヘキシル)メチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどの有機樹脂骨格のエポキシ樹脂を主成分とする組成物では、十分な特性が得られなくなってきた。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

耐熱性を維持して低応力にするため、特許第2760889号公報では、アミノ基含有シリコーンが提案されており、特許第2796187号公報では、クラックのない球状シリカを添加することが提案されている。この技術においては、光半導体やリードフレームとの密着性が低下して剥離を起こしやすく、耐湿性の低下の原因になっており、まだ満足すべき結果が得られていない。

【0005】

また、特開2005-171021号公報では、特定のシリコーン樹脂組成物が提案されているが、この樹脂組成物でも、その耐光性、耐熱性、密着性などにおいてその効果、特に耐光性は要求を満足するレベルには至っていない。

【0006】

一方、特開平7-216308号公報には、特定のシリコーン樹脂組成物が剥離紙用塗料組成物として提案されているが、その硬化物や光半導体用途への使用については開示されていない。また、該公報で使用されている光開始剤を用いると、透明性と耐光性さらには耐熱性、密着性など機械的特性も充分な効果が発現できない恐れがある。

【0007】

さらに、特開平10-182826号公報にも、特定のオルガノポリシロキサンを配合した剥離紙用途の組成物が開示されているが、上記文献と同様にその硬化物や光半導体用途への使用については開示されていない。また、光開始剤を配合し、紫外線硬化しているために、透明性、耐光性、耐熱性、機械的特性において必ずしも満足される硬化物を与えるとは限らない。

【0008】

このため、耐光性や耐熱性に優れ、しかも光半導体やリードフレームさらにはハウジング材との密着性に優れる透明性熱硬化性樹脂組成物の開発が望まれている。

【0009】

本発明の目的は、密着性、耐熱性、耐光性に優れ、硬化収縮が小さく、低応力であることから、機械的特性に優れた硬化物を与え、光半導体用として好適に用いられる熱硬化性樹脂組成物及び光半導体封止材、ダイボンド材など光半導体用樹脂硬化物ならびに該硬化物を用いた光半導体装置を提供することである。

【0010】

本発明者らは、特定のオルガノポリシロキサンを含む熱硬化性樹脂組成物を発明することにより、上記課題を達成できることを見出し、本発明をなすに至った。すなわち本発明は、以下に記載する通りの熱硬化性樹脂組成物、これを用いた光半導体用樹脂組成物及び

10

20

30

40

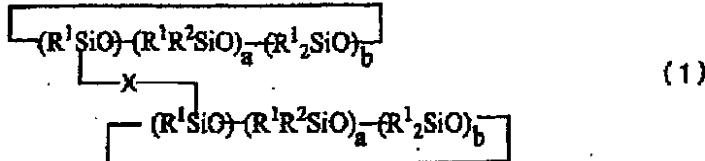
50

光半導体装置を提供する。

【0011】

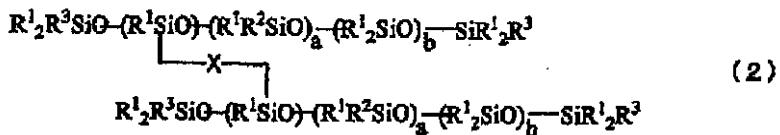
本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)下記一般式(1)で示される化合物及び/又は一般式(2)で示される化合物を含有するオルガノポリシロキサン、

【化1】



10

【化2】



[式中 R^1 はそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基、 R^2 はエポキシ基含有有機基、 R^3 は R^1 又は R^2 を示し、 a はそれぞれ独立に 2 以上の整数、 b はそれぞれ独立に 0 以上の整数を示す。また、 X は一般式(3)で表される基

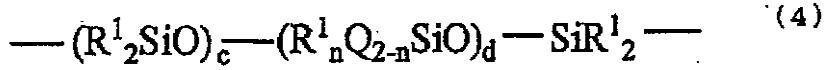
【化3】



(3)

(式中 Y は、炭素数 1 ~ 6 の二価炭化水素基を示し、 Z は下記式(4)で表される基

【化4】



30

(式中 R^1 はそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基、 c は 0 以上の整数を示す。また、 n は 0、又は 1 を示し、 d は 0 以上の整数を示す。 Q は一般式(5)で示される基

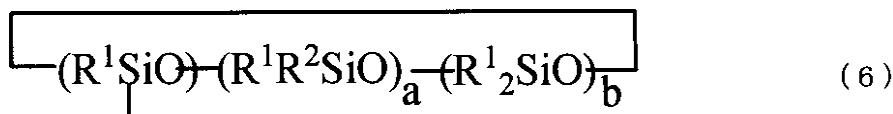
【化5】



(5)

(式中 P_0 は -O- 結合、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い炭素数 1 ~ 10 の 2 価の炭化水素基、置換又は非置換のジメチルシロキシ基のうちいずれかを示し、 P_1 はメチル基、トリメチルシリル基、下記式(6)、(7)で示される構造のうちいずれかを示す。)

【化6】



(6)

40
50

【化7】



(7)

(式中の R^1 、 R^2 、 R^3 、 a 、 b は式(1)、式(2)と同じ内容を示す。)))]
を必須成分とすることを特徴とする。

【0012】

10

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、式(4)中の d が 0 であることが好ましい。

【0013】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(A) 上記一般式(1)で示される化合物及び / 又は一般式(2)で示される化合物を含有するオルガノポリシロキサン 100 重量部、(B) 酸無水物 10 ~ 200 重量部、(C) 硬化促進剤 0 ~ 10 重量部を必須成分とすることが好ましい。

【0014】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(B) 成分の酸無水物が、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルナジック酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも一つであることが好ましい。

20

【0015】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(C) 成分の硬化促進剤が、イミダゾール化合物、4 級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、及び有機ホスフィン化合物からなる群より選ばれる少なくとも一であることが好ましい。

【0016】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(A) 成分のオルガノポリシロキサン 100 重量部、(D) カチオン重合触媒 0.001 重量部 ~ 10 重量部を必須成分とすることが好ましい。

【0017】

30

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(D) カチオン重合触媒が熱硬化性カチオン重合触媒であることが好ましい。

【0018】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(A) 成分のオルガノポリシロキサンのエボキシ価が 0.050 (当量 / 100 g) 以上 0.500 以下であることが好ましい。

【0019】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、一般式(1)及び(2)における a が 2 以上 10 以下であることが好ましい。

【0020】

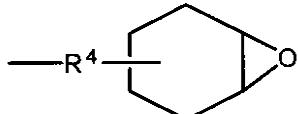
本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、一般式(3)における Y が炭素数 1 ~ 4 の二価炭化水素基であることが好ましい。

40

【0021】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、 R^2 が下記一般式(8)で示される基であることが好ましい。

【化8】



(8)

50

(式中 R⁴ は炭素数 1 ~ 10 の二価炭化水素基を示す)

【0022】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(A)成分のオルガノポリシロキサンの重量平均分子量が 700 以上 500000 以下であることが好ましい。

【0023】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(A)成分のオルガノポリシロキサン 100 重量部に対して、(E)1 分子中に 1 個又はそれ以上のアルコール性水酸基を有する化合物 0.1 ~ 50 重量部を含有することが好ましい。

【0024】

本発明の熱硬化性樹脂組成物においては、(F)平均粒径が 500 ナノメートル以下のフィラーを配合してなることが好ましい。 10

【0025】

本発明の光半導体封止材は、上記熱硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする。また、本発明の光半導体用ダイボンド材は、上記熱硬化性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明について詳細に説明する。

前記一般式(1)及び(2)における R¹ はそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数 1 ~ 10 の一価炭化水素基を示す。R¹において炭素数が 10 以下であれば、耐熱性と耐光性を両立することができる。 20

【0027】

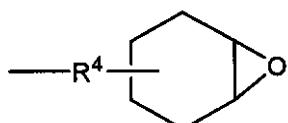
以上の観点から好ましい R¹ としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基の他、これらの水素原子の一部又は全部がフッ素などのハロゲン原子、グリシジル基、メタクリル基、アクリル基、メルカプト基、アミノ基などで置換された、非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられる。これらの中でメチル基、フェニル基が耐熱性、耐光性が高い点でより好ましく、耐光性が特に優れている点でメチル基が特に好ましい。 30

【0028】

R² はエポキシ基含有有機基を示し、下記の構造が例示される。これらの中で一般式(8)で示されるものは、A 成分のオルガノポリシロキサンの安定性が高く、硬化して得られる樹脂の耐熱性が高い点でより好ましい。

【0029】

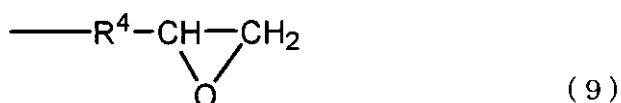
【化 9】



(8)

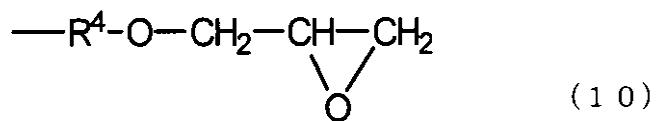
40

【化 10】

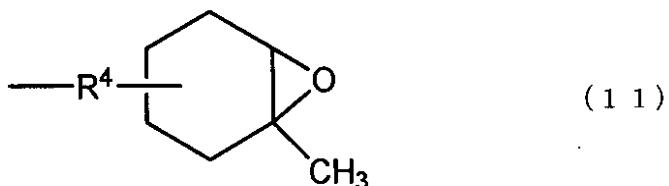


(9)

【化 11】



【化12】



10

【0030】

一般式(8)～(11)中のR⁴は、炭素数1～10の二価炭化水素基を示す。R⁴の炭素数は、耐熱性及び耐光性の観点から10以下である。このような観点から好ましいR⁴構造を例示すると、-(CH₂)-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-(CH₂)₈-、-(CH₂)₁₀-、-CH(CH₃)CH₂-、-C(CH₃)₂-などが挙げられ、特に-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-CH(CH₃)CH₂-が好ましい。

20

【0031】

以上を総合して好ましいR²の構造としては、3-グリシドキシプロピル基、2-(3'、4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(2'-ヒドロキシエトキシ)プロピル基などが挙げられ、2-(3'、4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基は、室温で安定な化合物を与え、またその硬化物が高い耐熱性を発現する点で特に好ましい。

【0032】

R³は、R¹又はR²を示し、メチル基、2-(3'、4'-エポキシシクロヘキシル)エチル基がオルガノポリシロキサンの粘度と硬化物の耐熱性とのバランスの点でより好ましい。

30

【0033】

一般式(1)及び(2)におけるaは、それぞれ独立に2以上の整数を示し、該オルガノポリシロキサンの粘度とその硬化物の耐熱性のバランスから2から20が好ましく、より好ましくは2から10、さらに好ましくは2から5であり、3が最も好ましい。

【0034】

一般式(1)及び(2)におけるbは、それぞれ独立に0以上の整数を示す。bが小さいほど硬化物の耐熱性、耐光性、ガラス転移温度、密着性等の機械的強度のバランスに優れるという観点からb的好ましい範囲は、0以上20以下であり、より好ましくは0以上10以下であり、さらに好ましくは0以上5以下であり、最も好ましくは0である。

【0035】

一般式(1)及び(2)におけるXは、下記一般式(3)で示される基である。

40

【化13】



【0036】

一般式(3)におけるYとしては、炭素数1～6の二価炭化水素基を示し、-(CH₂)-、-(CH₂)₂-、-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-、-CH(CH₃)CH₂-、-C(CH₃)₂-などが例示される。Yは炭素数1～4の二価炭化水素基であることが好ましい。具体的には、-(CH₂)₂-

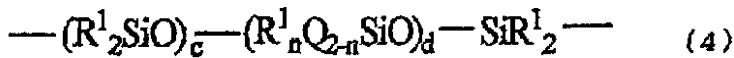
50

- (CH₂)₃ -、 - (CH₂)₄ - は、 製造が容易であり、 着色が少なくまた耐光性や熱衝撃性に優れた硬化物を与える点からより好ましく、 - (CH₂)₂ - が最も好ましい。

【0037】

一般式(3)におけるZは、下記式一般式(4)の構造を示す。

【化14】



10

【0038】

式(4)中のR¹は、それぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数1~10の一価炭化水素基を示す。R¹の炭素数は、耐熱性及び耐光性の観点から10以下である。好ましいR¹は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基などのアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ビニル基、アリル基などのアルケニル基が挙げられ、メチル基、フェニル基は耐熱性、耐光性が高い点でより好ましく、耐光性が特に優れている点でメチル基が最も好ましい。

【0039】

また、一般式(4)中のcは、0以上の整数を示す。cが小さいほど耐熱性が高く、大きいほど強靭で耐熱衝撃性の高い硬化物を与える傾向がある。これらのバランスの観点から、好ましいcの範囲は0以上100以下、より好ましくは0以上50以下、さらに好ましくは1以上40以下、最も好ましくは1以上30以下である。

20

【0040】

また、一般式(4)中のnは、0又は1を示し、本発明の効果を顕著に発現できるという観点から好ましくは1である。

【0041】

また、一般式(4)中のdは、0以上の整数を示し、樹脂組成物の粘度が低くなるという観点、及び硬化物の強靭性と密着性が高まるという観点から、小さいほど好ましく、特に好ましくは0である。

30

【0042】

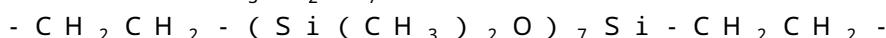
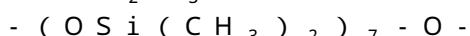
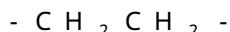
また、一般式(4)中のQは一般式(5)で示される。

【化15】



一般式(5)中のP₀は、-O-結合、エーテル結合又はエステル結合を含んでも良い炭素数1~10の2価の炭化水素基、置換又は非置換のジメチルシロキシ基のうちいずれかを示す。これらの具体例としては、

40



などが例示され、-C₂H₄-の構造は工業的に原料が入手し易い。

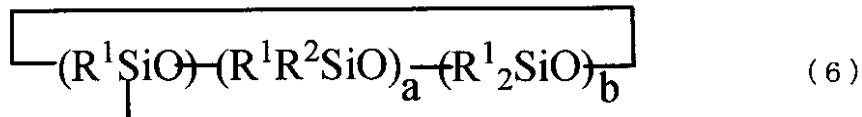
【0043】

また、一般式(5)中のP₁は、メチル基、トリメチルシリル基、式(6)、(7)のうちいずれかの構造を示し、本発明の効果を顕著に発現できるという観点から好ましくは式(6)の構造である。式中のR¹、R²、R³、a、bは式(1)、式(2)と同じで

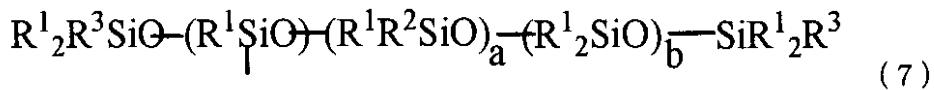
50

ある。

【化16】



【化17】



10

【0044】

本発明において、(A)成分は一般式(1)及び/又は一般式(2)で示される化合物を含有するオルガノポリシロキサンである。このオルガノポリシロキサンにおいては、エポキシ基が比較的高濃度に存在する部位；すなわち一般式(1)及び一般式(2)のX以外の部位と、エポキシ基が比較的低濃度又は存在しない部位Xとが同一分子内に存在する。このため、エポキシ基が比較的高濃度に存在する部位が機械的強度や熱的特性の発現に寄与する。また、X部位がより柔軟な構造を示すので、硬化収縮が小さかったり、内部応力を吸収して、結果的に優れた密着性と熱衝撃性を発現する役割を果たす。さらには、X部位が導入されていることにより、耐光性に必ずしも寄与しないエポキシ基の濃度が抑制されるため優れた耐光性を発現する効果もある。

20

【0045】

このような観点から、一般式(1)で示される化合物は、本発明の効果をより顕著に発現させて好ましい。より詳しくは、一般式(1)と一般式(2)で示される樹脂を比較すると、それぞれ同程度の耐光性を示す樹脂において、一般式(1)で示される樹脂の方が、ガラス転移温度(Tg)、熱衝撃性、密着性、半田耐熱性においてより優れた特性を示す。

【0046】

また、本発明における(A)成分は、その重量平均分子量について特に制限されないが、700以上500000以下であることが好ましい。重量平均分子量が700以上であれば耐光性に優れる。このような観点から、より好ましい重量平均分子量の範囲は、1000以上100000以下、さらに好ましくは1000以上20000以下、より好ましくは1000以上10000以下、最も好ましくは1000以上5000以下である。尚、(A)成分の重量平均分子量はGPC測定における重量平均分子量によって規定される。

30

【0047】

また、本発明における(A)成分のエポキシ価は、耐熱性の観点から0.050(当量/100g)以上、耐光性の観点から0.500(当量/100g)以下であることが好ましい。このような観点から、より好ましいエポキシ価は0.100(当量/100g)以上0.450(当量/100g)以下、最も好ましくは0.150(当量/100g)以上0.400(当量/100g)である。

40

【0048】

(A)成分のオリガノポリシロキサン中に含有される一般式(1)又は(2)で示される化合物の含有率は、質量基準で、0.01%以上100%以下であることが望ましい。一般式(1)又は(2)で示される化合物のより好ましい含有率は0.1%以上90%以下、さらに好ましくは5%以上60%、最も好ましくは10%以上50%以下である。

【0049】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(A)成分及び(B)酸無水物、必要に応じて(C)硬化促進剤を含むことが好ましい。酸無水物で硬化して得られる硬化物は、ガラス転移温

50

度が高く、また密着性、熱衝撃性に優れた硬化物を与える傾向がある。本発明において(B)成分として使用することができる酸無水物としては、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、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸などの無色乃至淡黄色の酸無水物が挙げられ、単独でもしくは2種以上を併せて用いることができる。これらの中でメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸の無水物が耐光性と耐熱性の観点から特に好ましい。

【0050】

酸無水物の配合量は、耐湿性、LED封止材として用いたときの寿命の観点から、(A)成分のエポキシ基に対して0.2~5当量が好ましく、特に0.5~2当量の範囲が好ましい。酸無水物の配合量は、(A)成分100重量部に対して10~200重量部であることが望ましく、より好ましくは10~100重量部、最も好ましくは20~80重量部である。

【0051】

本発明における(C)成分として使用することができる硬化促進剤としては、イミダゾール化合物、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミン化合物、アルミニウムキレート化合物、有機ホスフィン化合物などが挙げられる。これらの中でイミダゾール化合物、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、有機ホスフィン化合物などが着色の少ない硬化物を与える傾向があるため、好ましい。

【0052】

具体的には、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、トリメチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、2,4,6-トリスジメチルアミノメチルフェノールなどのアミン化合物及びその塩、テトラメチルアンモニウムクロリド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロミド、テトラブチルアンモニウムプロミドなどの4級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、テトラ-n-ブチルホスホニウムベンゾトリアゾレート、テトラ-n-ブチルホスホニウム-0,0-ジエチルホスホロジチオエートなどの有機ホスフィン化合物、クロム(III)トリカルボキシレート、オクチル酸スズ、アセチルアセトネートCrなどが挙げられる。これらの中で、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラ-n-ブチルホスホニウム-0,0-ジエチルホスホロジチオエートなどが着色の少ない硬化物を与える傾向がある。また、市販品としてはサンアプロ社よりU-CAT SA1、U-CAT 2026、U-CAT 18Xなどが好適に用いることができる。

【0053】

これら硬化促進剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して0重量部以上、耐湿性の観点から10重量部以下であることが望ましい。反応性の観点から0.001重量部以上であることがより好ましく、さらに好ましい範囲は0.01~5重量部、最も好ましい範囲は0.01~1重量部である。

【0054】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、(D)カチオン重合触媒を配合することにより硬化物を得ることもできる。そのようなカチオン重合触媒としては、BF₃・アミン錯体、PF₅、BF₃、AsF₅、SbF₅などに代表されるルイス酸系触媒、ホスホニウム塩や4級アンモニウム塩に代表される熱硬化性カチオン重合触媒、ジアリールヨードニウムヘキサフロオロホスフェート、ヘキサフルオロアンチモン酸ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムなどに代表される紫外硬化性カチオン重合触媒などが挙げられる。熱硬化性カチオン重合触媒は、ガラス転移温度が高く半田耐熱性や密着性に優れた着色の少ない透明な硬化物が得られるので好ましい。

【0055】

そのような熱硬化性カチオン重合触媒としては、スルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩などがあげられる。

10

20

30

40

50

ム塩、ベンジルピリジニウム塩、ベンジルスルホニウム塩、ヒドラジニウム塩、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル、アミンイミドなどが挙げられる。スルホニウム塩、ベンジルスルホニウム塩は、均一でガラス転移温度の高い硬化物を与える傾向にある。

【0056】

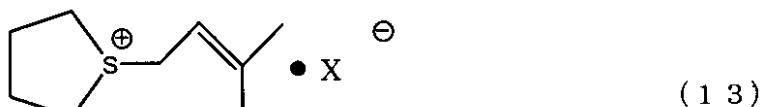
スルホニウム塩の構造例としては、式(12)、式(13)を挙げることができる。

【化18】



10

【化19】



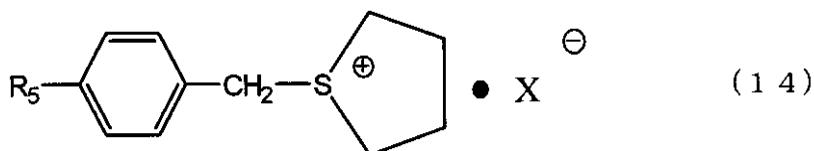
(上記式中、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)

【0057】

20

ベンジルスルホニウム塩の構造例としては、式(14)を挙げることができる。

【化20】



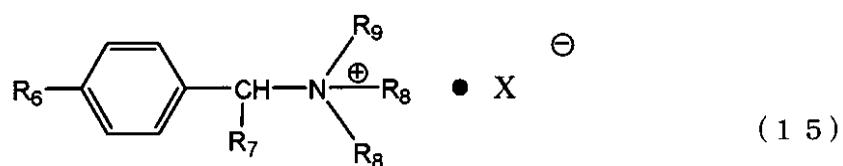
(上記式中、R₅は水素又は炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻又はAsF₆⁻を表わす。)

30

【0058】

ベンジルアンモニウム塩の構造例としては、式(15)を挙げることができる。

【化21】



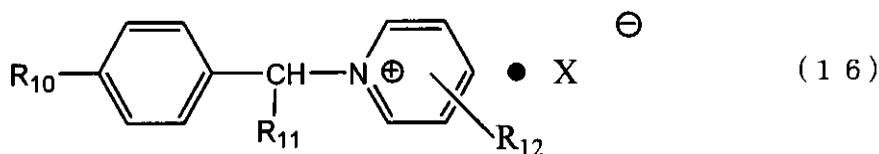
(上記中、R₆~R₉はそれぞれ独立に水素又は炭素数1~12のアルキル基又は炭素数1~12のアルコキシ基を表わし、X⁻はPF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻を表わす。)

40

【0059】

ベンジルピリジニウム塩の構造例としては、式(16)を挙げることができる。

【化22】

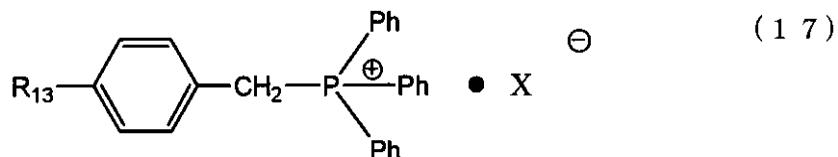


(上記式中、 R_{10} ~ R_{12} はそれぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表わし、 X^\ominus は PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- を表わす。) 10

【0060】

ベンジルホスホニウム塩の構造例としては、式(17)を挙げることができる。

【化23】



(上記式中、 R_{13} はそれぞれ独立に水素又は炭素数 1 ~ 12 のアルキル基又は炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基を表わし、 X^\ominus は PF_6^- 、 SbF_6^- 又は AsF_6^- を表わす。) 20

【0061】

これらの中でも、式(12)において X が SbF_6^- であるものが、均一で着色もなく高いガラス転移温度を示す傾向がある。

【0062】

カチオン重合触媒としては市販品を使用することもできる。市販品としては、例えば、スルホニウム塩系のカチオン重合開始剤である SI-100L、SI-60L (以上三新化学工業製)、CP-66、CP-77 (以上、旭電化工業製)などを挙げることができる。 30

【0063】

また、紫外硬化性カチオン重合触媒としては、ヘキサフルオロアンチモン酸ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウムが例示される。

【0064】

カチオン重合触媒の配合量は、均一な硬化物を得ることができるこを考慮して、(A)成分のオルガノポリシロキサン 100 重量部に対してカチオン重合触媒を 0.001 ~ 1.0 重量部配合することが好ましい。より好ましい重合触媒の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン 100 重量部に対して 0.005 ~ 1 重量部、最も好ましくは 0.01 ~ 0.1 重量部である。

【0065】

また、本発明の熱硬化性樹脂組成物に(E)1分子中に1個又はそれ以上のアルコール性水酸基を有する化合物を配合することにより密着性を高めることができる。そのような化合物としては、ベンチルアルコール、ブタノール、オクタノールなどの一価アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、オクタンジオール、ブタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどの二価アルコール、グリセリン、エリトリトール、トリメチロールプロパン、1,2,4-ブタントリオールなどの三価以上のアルコールなどが挙げられる。中でも、その効果が顕著に発現される点でエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、 40

トリプロピレングリコールが好ましい。

[0066]

これら1分子中に1個又はそれ以上のアルコール性水酸基を有する化合物の配合量は、(A)成分のオルガノポリシロキサン100重量部に対して、密着性を高めるという観点から0.1重量部以上、耐熱性、耐湿性の観点から50重量部以下であることが望ましい。より好ましい配合量は1~30重量部、さらに好ましくは3~20重量部、最も好ましくは5~10重量部である。

[0067]

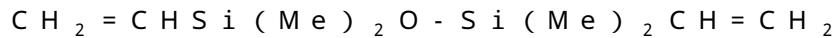
次に、本発明の(A)成分であるオルガノポリシロキサンの製造方法について説明する。

10

本発明の(A)成分のオルガノポリシロキサンのうち、式(4)中dが0の化合物は、両末端に不飽和炭化水素基をもつオルガノポリシロキサンと、オルガノヒドロポリシロキサンと、同一分子内にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物とを原料として製造することができる。

[0068]

両末端に不飽和炭化水素基をもつオルガノポリシロキサンの具体例としては例えば以下のものが挙げられる。



2



2



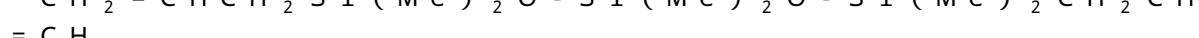
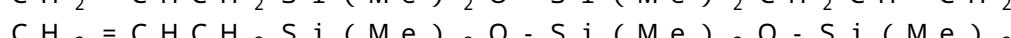
2



2



2

H₂= CH₂

[0069]

[0070]

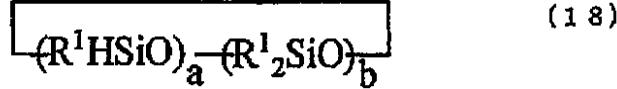
これらの両末端に不飽和炭化水素基をもつオルガノポリシロキサンは、単独で使用しても良く、2種以上を混合物して使用しても良い。

[0071]

オルガノヒドロポリシロキサンとしては下記一般式(18)又は(19)で示されるものを使用することができる。

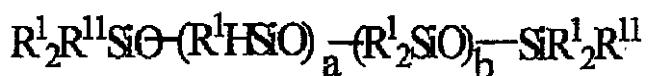
40

[化24]



(式中R¹、a、bは前記と同様である。)

[化25]



(19)

(式中 R¹、a、b は前記と同様である。R¹¹ は R¹ 又は水素原子を示す。)

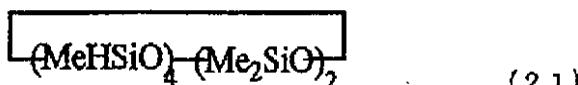
[化 2 6]

オルガノヒドロポリシロキサンの具体例としては以下の式(20)～(26)で示されるものが挙げられる。

10



[化 2 7]

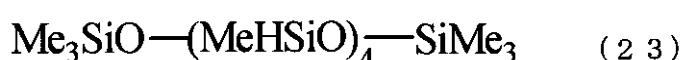


20

[化 2 8]

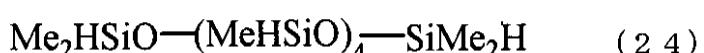


[化 2 9]

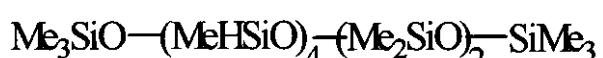


30

[化 3 0]



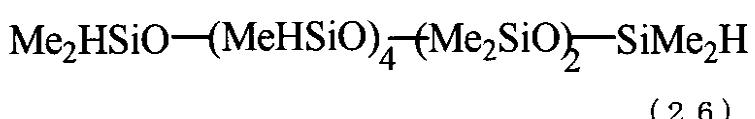
[化 3 1]



(25)

40

[化 3 2]



[0073]

上記オルガノヒドロポリシロキサンは、2種以上の混合物でもよく、単独で用いてよい。

50

【0074】

同一分子内にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物のエポキシ基としては一般式(8)～(11)に示される構造が例示される。また、アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基などの炭素数2～8のものを挙げができる。

【0075】

このような化合物としては、例えば4-ビニルシクロヘキセンオキシド、4-イソプロペニル-1-メチルシクロヘキセンオキシド、アリルグリシジルエーテル、1,5-ヘキサジエンモノオキシド、グリシジル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0076】

本発明の(A)成分のオルガノポリシロキサンのうち、式(4)中dが1以上の整数の化合物は、例えば両末端に不飽和炭化水素基を有し、鎖中のジメチルシロキシ基の一部又は全部が不飽和炭化水素基で置換されたオルガノポリシロキサン、又は両末端に不飽和炭化水素基を有し、鎖中のジメチルシロキシ基の一部又は全部が水酸基で置換されたオルガノポリシロキサンと、オルガノヒドロポリシロキサンと、同一分子内にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物とを原料として、例えばPt系触媒を用いてハイドロサイレーション反応をさせることによって製造することができる。

【0077】

【0078】

【0079】

また、両末端に不飽和炭化水素基を有し、鎖中のジメチルシロキシ基の一部又は全部が $-\left(\text{CH}_2\right)_3-\text{OCO}-\text{C}\left(\text{CH}_3\right)=\text{CH}_2$ 基で置換されたオルガノポリシロキサンと、オルガノヒドロポリシロキサンと、同一分子内にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物とを原料として、例えばPt系触媒を用いてハイドロサイレーション反応をさせることによっても製造することができる。

【0080】

本発明の(A)成分のオルガノポリシロキサンは、オルガノヒドロポリシロキサン(i)中に含まれるSiH基の一部と一分子中にエポキシ基及びアルケニル基を有する化合物(ii)中のアルケニル基との間の付加反応と、同じく(i)中に含まれるSiH基の一部と両末端にビニル基などの不飽和結合をもつオルガノポリシロキサン(iii)中の不飽和結合との間の付加反応と、組み合わせることによって得ることができる。

【0081】

このときのオルガノヒドロポリシロキサン(i)と一分子中にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物(ii)と両末端にビニル基などの不飽和結合をもつオルガノポリシロキサン(iii)との使用割合は、(i)に含まれるSiH基に対する(ii)及び(iii)に含まれるビニル基合計のモル数の比が0.8/1.0から1.2/1.0の間であることが望ましい。上記モル比は、耐光性、耐熱性の観点から0.8/1.0以上であり、また粘度の安定性、硬化物の耐熱性、強度の観点から1.2/1.0以下であることが好ましい。上記モル比は、1.0に近いほど望ましく、より好ましくは0.95/1.0～1.05/1.0である。

【0082】

上記付加反応において、一分子中にエポキシ基及びアルケニル基を有する化合物(ii)と両末端にビニル基などの不飽和結合をもつオルガノポリシロキサン(iii)との使用割合は特に限定されないが、耐熱性の観点から、含有されるビニル基のモル比で1対100以上、耐光性の観点から100対1以下であることが望ましい。より望ましい範囲は95対5から20対80、さらに好ましくは90対10から40対60、最も好ましくは80対20から50対50である。

【0083】

オルガノヒドロポリシロキサン(i)に対する、一分子中にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物(ii)と両末端にビニル基などの不飽和結合をもつオルガノポリシロ

10

20

30

40

50

キサン(iii)との反応において、(ii)及び(iii)を同時に添加しても良く、(ii)と(iii)のいずれか一方を先に添加して先行して反応させても良い。この場合、(ii)を先に反応させると、得られるオルガノポリシロキサンの粘度が低くなる傾向にあり、(iii)を先に反応させると、着色の少ないオルガノポリシロキサンが得られる傾向にある。また、(ii)と(iii)のいずれか一方を先に(i)と反応させる場合、続けて残りの一方を反応させても良いし、途中段階のポリシロキサンを単離した後にもう一方を反応させても良い。

【0084】

上記付加反応においては、反応をより速やかに進行させるために、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とアルコールとの反応物、塩化白金酸とオレフィン化合物との反応物、塩化白金酸とビニル基含有シロキサンとの反応物などの白金系触媒が挙げられる。10

【0085】

これらの触媒添加量には特に制限はないが、オルガノヒドロポリシロキサン(i)と一分子中にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物(ii)と両末端にビニル基などの不飽和結合をもつオルガノポリシロキサン(iii)の合計重量の0.0001~5重量%が好ましい。上記触媒添加量は、その添加効果を得るという観点から0.0001重量%以上、得られたオルガノヒドロポリシロキサンの硬化物の耐光性の観点から5重量%以下が好ましい。

【0086】

上記付加反応は、通常、室温~300で行うことができるが、30以上で反応が早く進行する。また、120以下で反応させると、着色の少ないオルガノヒドロポリシロキサンが得られるので好ましい。なお、反応時間は特に限定されないが、1~50時間が好ましい。20

【0087】

反応は、必要に応じて溶剤中で行うと、得られるオルガノポリシロキサンの粘度が低くなるので好ましい。溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶剤、ヘキサン、オクタンなどの脂肪族系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸イソブチルなどのエステル系溶剤、ジイソプロピルエーテル、1,4-ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエーテル系溶剤、イソプロパノールなどのアルコール系溶剤、又はこれらの混合溶剤を使用することができ、特にジオキサンは、反応を速やかに進行させる傾向があるので好ましい。30

【0088】

また、反応の雰囲気としては空气中、不活性気体中のいずれでもよいが、得られたオルガノヒドロポリシロキサンの着色が少ない点で、窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性気体中が好ましい。

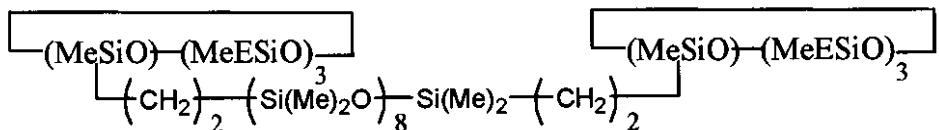
【0089】

付加反応終了後、反応混合物を水洗や活性炭処理などの一般的な方法により付加反応触媒を除去することができる。溶剤を使用した場合は、加熱及び/又は減圧下で留去して、(A)成分のオルガノシロキサンを得ることができる。40

【0090】

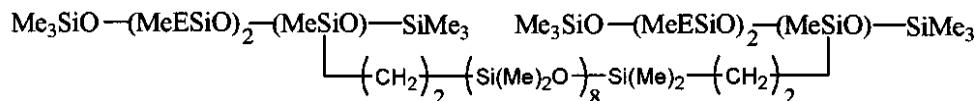
このようにして得られる本発明の(A)成分のオルガノポリシロキサンに含まれる化合物の一例を、下記式(27)、(28)に示す。

【化33】



(27)

【化34】



10

(28)

(式中Eは3,4-エポキシシクロヘキシリルエチル基を示す)

【0091】

このようにして得られる本発明の(A)成分のオルガノポリシロキサンは、工業的には逐次重合反応を伴う反応により製造することができるので、通常、一般式(1)で示される化合物以外にもオルガノヒドロポリシロキサン(i)と一分子中にエポキシ基及びアルケニル基を含有する化合物(ii)との付加生成物や、下記逐次重合体を含む混合物として使用することができる。

20

【0092】

例えば、式(20)で示されるオルガノヒドロポリシロキサンと、 $\text{CH}_2 = \text{CHSi}(\text{Me})_2\text{O} - (\text{Si}(\text{Me})_2\text{O})_7 - \text{Si}(\text{Me})_2\text{CH} = \text{CH}_2$ で示される両末端に不飽和炭化水素基をもつオルガノポリシロキサンと、4-ビニルシクロヘキセンオキシドとを前記の方法で反応させると、式(27)の化合物を含む(A)成分のオルガノポリシロキサンを得ることができるが、この場合の(A)成分のオルガノポリシロキサンは、一般に式(29)や(30)~(31)で示される逐次重合体、あるいは分岐状化合物も含む。

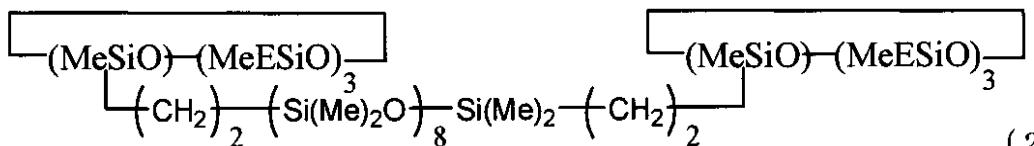
30

【化35】



(20)

【化36】



(27)

40

(式中Eは3,4-エポキシシクロヘキシリルエチル基を示す)

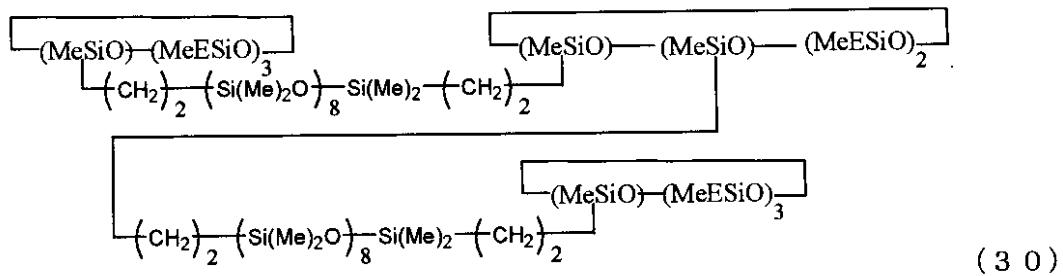
【化37】



(29)

50

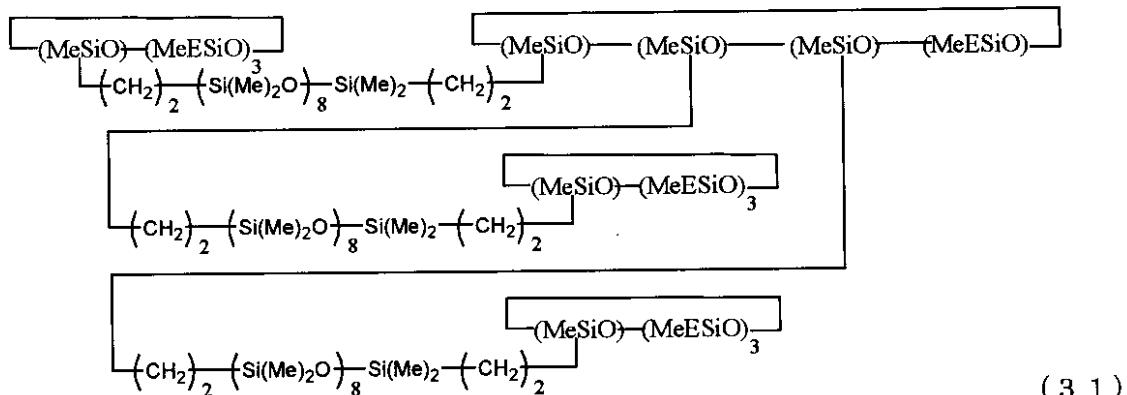
【化38】



10

(式中Eは3,4-エポキシシクロヘキシリルエチレン基を示す)

【化39】



20

(式中Eは3,4-エポキシシクロヘキシリルエチル基を示す)

【0093】

前述の通り、(A)成分のオリガノポリシロキサン中に含有される一般式(1)又は(2)で示される化合物の含有率は、質量基準で、0.01%以上100%以下であることが望ましい。一般式(1)又は(2)で示される化合物のより好ましい含有率は0.1%以上90%以下、さらに好ましくは5%以上60%、特に好ましくは10%以上50%以下である。

30

[0094]

[0095]

[0096]

[0097]

[0098]

[0099]

[0100]

[0101]

[0102]

[0103]

[0104]

40

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、さらに密着性、可撓性などを付与する目的で有機樹脂を配合することができる。有機樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエスチル樹脂、ポリイミド樹脂などが挙げられる。特に、他の成分と反応可能な基を有するものが好ましく、エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂としては、ビスA型エポキシ樹脂、ビスF型エポキシ樹脂、水添型エポキシ樹脂、3,4-エポキシシクロヘキシリルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートなどが挙げられる。

[0105]

有機樹脂は、本発明の目的を損なわない範囲で使用することができ、その配合量は通常

50

、(A)成分100質量部に対して0~80質量部、好ましくは0~30質量部である。

【0106】

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、本発明の範囲を逸脱しない量的質的範囲内で、染料、劣化防止剤、離型剤、希釈剤、酸化防止剤、シランカップリング剤、熱安定化剤、難燃剤、可塑剤、界面活性剤などの添加剤を配合することができる。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、耐熱性、耐光性、硬度、導電性、熱伝導性、チキソ性、低熱膨張性の改良などを目的として、必要に応じて無機酸化物に代表されるフィラーを配合することができる。

【0107】

そのようなフィラーとしては、シリカ(ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、沈降性シリカなど)、窒化ケイ素、窒化ホウ素、アルミナ、チタニアなどの無機酸化物又は無機窒化物、ガラス、セラミックス、銀粉、金粉、銅粉などが挙げられる。

10

【0108】

それらのフィラーは表面処理をしているか又はしていない状態で使用することができ、表面処理をしていると、組成物の流動性が高まったり、充填率を上げることができ、工業的に好ましい。

【0109】

また、これらのフィラーの平均粒径は、500ナノメートル以下であると硬化物の透明性が上昇して工業的に好ましく、0.1ナノメートル以上であると樹脂組成物の粘度が低くなり、成形性が良くなる。

20

【0110】

これらの化合物からなる熱硬化性樹脂組成物は、通常、液状の形態を有し、100~250に加熱することにより硬化することができる。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物が固形の場合は、プレス機、低圧トランスファ成形機などを用いて加圧下で加熱硬化させて、成形することができる。

【0111】

このようにして得られる樹脂組成物は、光半導体装置の封止材、ダイボンディングペースト及びそれを硬化したダイボンド材、あるいはチップの周囲を被覆するチップコート材、レンズ材などの光半導体装置用途に好適に使用することができる。

30

【0112】

本発明の樹脂組成物は、その耐熱性や高い透明性を活かして、眼鏡レンズ、光学機器用レンズ、CDやDVDのピックアップ用レンズ、自動車ヘッドライト用レンズ、プロジェクター用レンズなどのレンズ材料、光ファイバー、光導波路、光フィルター、光学用接着剤、光ディスク基板、ディスプレイ基板、反射防止膜などのコーティング材料など、各種光学部材にも好適に使用される。

【0113】

本発明の樹脂組成物は、特に光半導体素子の樹脂封止において、ほとんど変色のない透明性に優れる硬化物を与える。また、80~150の低温領域でも(C)成分の添加量を増すことによって30~60分程度の短時間で硬化し、型からの離型が可能となる。この硬化物は、変色のない透明品であり、さらにこれを180以下で後硬化しても変色せず、透明性に非常に優れたものとなる。

40

【0114】

また、本発明は樹脂組成物の硬化成形方法には特に限定されず、例えば、注型、低圧トランスファ成形、ポッティング、ディッピング、加圧成形、射出成形などによって成形することができる。

【0115】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、光半導体封止材として好適に用いられ、この場合、光半導体としては、LEDランプ、チップLED、半導体レーザ、フォトカプラ、フォトダイオードなどを挙げることができる。

【0116】

50

半導体装置のハウジング材は制限されないが、ポリフタルアミドなどの芳香族ポリアミド、66ナイロンなどのエニジニアリングプラスチック、セラミックなどが挙げられ、ポリフタルアミドの場合、特に高い密着性が発現される。

【0117】

また、ハウジング材にガラス纖維を含有させると接着強度が高くなり好ましく、その含有量が5%から40%、好ましくは10%から30%、特に好ましく15%から25%含んでいる時に本発明の効果が顕著に発揮される。

【0118】

本発明の効果を明確にするための実施例について説明する。なお、実施例及び比較例中の「部」又は「%」は特記しない限り質量基準である。

10

【0119】

また、実施例における各種物性の評価は次の方法で実施した。

(1) エポキシ価

樹脂試料をベンジルアルコールと1-プロパノールで溶解する。この溶液にヨウ化カリウム水溶液、プロモフェノールブルー指示薬を添加した後、1規定塩酸にて滴定し、反応系内が青色から黄色になった点を当量点とした。当量点より、樹脂のエポキシ価を以下の式に従って算出する。

$$\text{エポキシ価} (\text{当量} / 100 \text{ g}) = (V \times N \times F) / (10 \times W)$$

W ; 試料の重量 (g)

V ; 滴定量 (ml)

20

N ; 滴定に使用した塩酸の規定度 (N)

F ; 滴定に使用した塩酸のファクター

【0120】

(2) 樹脂の粘度 (測定温度 : 25)

E型粘度計を用いて25で測定する。

【0121】

(3) 分子量

GPCで測定した。カラムは東ソー社製のTSKガードカラムHHR-H、TSKgel G5000HHR、TSKgel G3000HHR、TSKgel G1000Hを直列に連結して使用し、クロロホルムを移動相として1ml/分の速度で分析する。検出器はRIディテクターを使用し、Polymer Laboratories製Easycal PS-2(分子量分布580~377400)のポリスチレン、及びスチレンモノマー(分子量104)を標準物質として重量平均分子量を求める。

30

(備考) 分子量詳細: 377400、96000、19720、4490、1180、188700、46500、9920、2360、580

【0122】

(4) 反応進行の確認

反応の進行はFT-IRでSiHの吸収(2160cm⁻¹)で確認する。

【0123】

(5) ガラス転移温度(Tg)

40

50mm*5mm*2mmの短冊状のサンプルを成形し、動的粘弹性測定装置を使用して、引張りモードで2/分の速度で昇温させて、T_{an}のピーク温度を求めてTgとする。

【0124】

(6) 热衝撃性

10mm*10mm*2mmのサイズの型枠内に5mm*5mm*0.2mmのシリコンチップを入れておき、樹脂組成物を注型して加熱して試験片を得る。得られた硬化物を型枠から取り出し、冷熱サイクル試験で室温~-40~-100~室温のサイクルで試験してクラックの発生有無を目視で観察する。なお、クラックが発生した回数で評価し、回数が多いほど耐熱衝撃性に優れていることを示す。

50

【0125】

(7) 密着性

20 mm * 20 mm * 2 mm の平板の中央に 5 mm 深さ 1 mm の窪みの施したポリフタルアミド（ソルベイ社製アモール 4122）製樹脂片に樹脂組成物を注型し加熱硬化して試験片を作成する。得られた試験片を冷熱サイクル試験で室温～-40～100～室温のサイクルで冷熱サイクル試験にかけ目視で観察する。樹脂硬化物とポリフタルアミド樹脂片の間に剥離が発生した回数で評価し、回数が多いほど密着性に優れていることを示す。

【0126】

(8) 耐光性

10

40 mm * 40 mm * 2 mm の平板を作成し、100 のオープン中で波長 365 nm、照度 2000 mW/cm² で 300 時間照射した後、照射前後で着色が観察されない場合は 、薄く着色した場合は 、着色した場合を × とした。初期状態と全く変わらない場合を とした。そして、この平板について、前記処理の前後の 400 nm の透過率を分光光度計で測定し、処理前の透過率に対する処理後の透過率の割合（パーセンテージ）で評価する。パーセンテージの数値が高いほど耐熱性が高いことを意味する。

【0127】

(9) 半田耐熱性

20

ガラス板に樹脂組成物を塗布して加熱硬化し、100 ミクロンの厚みの硬化膜となるように試験片を得る。得られた試験片を 30 、湿度 70 % の条件で 12 時間前処理した後、250 で 20 分間加熱処理する。そして、加熱処理前後の 400 nm の透過率の変化で評価する。照射前後で全く変化無かった場合が 100 % で高い値ほど半田耐熱性が優れることを示す。

【0128】

(10) LED 耐久性

ポリフタルアミド（ソルベイ社、アモール 4122、ガラス繊維 22 % 含有）製のカップ状ハウジング材を用いて、InGaN 層を含む III 族窒化物系化合物半導体発光素子をサファイア基板上に実装し、樹脂組成物をポッティングした後に加熱成形して発光ピーク波長が 380 nm の表面実装型 LED を作成する。この LED を 85 で 1000 時間発光させた後、封止樹脂を目視で観察し、着色が認められない場合を 、着色した場合を × 、薄く着色した場合を とした。また、初期状態と全く変わらない場合を とした。さらに、LED 50 個作成し、フォトダイオードによる光度測定を行い、初期の光度（mcd）に対する 85 で 1000 時間発光させた後の光度の比率を測定し、パーセンテージで評価する。この場合、数値が高いほど耐熱性が高いことを意味する。

30

【0129】

(11) 組成物保存安定性

樹脂組成物を 25 で 1 ヶ月保存したときの、25 における初期粘度と保存後の粘度の比（= 保存後粘度 / 初期粘度）で評価する。数値が 1 に近いほど保存安定性が優れることを示す。

40

【0130】

[合成例 1]

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取り付けた 4 つ口フラスコに、ジオキサン（120 部）、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン（60 部、SiH : 1 モル）及び、白金触媒の 2 % トルエン溶液（0.6 部）を添加し、60 に加温した後、下記の平均組成式（I）で表される分子量 704 のビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン（88 部、ビニル基 0.25 モル）の 33 % ジオキサン溶液（267 部）を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後ゆっくり昇温し、80 でさらに 3 時間攪拌した。



【0131】

50

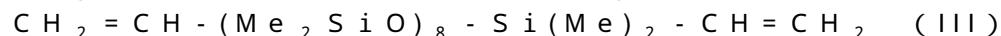
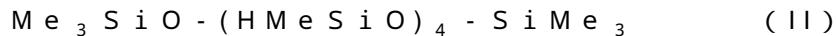
その後、4-ビニルシクロヘキセンオキシド(93部、0.75モル)の33%ジオキサン溶液(288部)を2時間かけて滴下した。さらに、80で5時間反応させSiHが消失していることをFT-IRで確認した。その後、活性炭処理した後、揮発成分を留去して、サンプル1(230部)を得た。

【0132】

サンプル1のエポキシ価は0.300(当量/100g)であり、GPCで測定したところ重量平均分子量は2700であった。得られたポリシロキサンの25における粘度は2800mPasであり、25で1ヶ月保存後の粘度も2820mPasであり優れた保存安定性を示した。

【0133】

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコに、ジオキサン(200部)、下記平均組成式(II)で表される分子量402のヒドロシロキサン(100部、SiH:1モル)及び、白金触媒の2%トルエン溶液(0.6部)を添加し、80に加温した後、4-ビニルシクロヘキセンオキシド(93部、0.75モル)を2時間かけて滴下した。滴下終了後ゆっくり昇温し、80でさらに3時間攪拌した。その後、下記の平均組成式(III)で表される分子量704のビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン(88部、ビニル基0.25モル)の33%ジオキサン溶液(267部)を2時間かけて滴下した。さらに80で5時間反応させSiHが消失していることをFT-IRで確認した。その後、活性炭処理した後、揮発成分を留去して、サンプル2(250部)を得た。



【0134】

サンプル2のエポキシ価は0.260(当量/100g)、GPCで測定したところ重量平均分子量は2200であった。また、得られたポリシロキサンの粘度は2600mPasであり、その25で1ヶ月保存後の粘度も2610mPasであり優れた保存安定性を示した。

【0135】

[合成例3]

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコに、トルエン(300部)、下記の平均組成式(IV)で示される両末端にOH基をもつ分子量758のジメチルポリシロキサン(95部、OH基:0.25モル)、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(60部、SiH基:1モル)を仕込んだ。



【0136】

ここに、白金触媒の2%トルエン溶液(1.2部)を添加し、117で3時間還流させた。80まで放冷した後、4-ビニルシクロヘキセンオキシド(93部)の33%トルエン溶液280部を2時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに80で5時間反応させSiHが消失していることをFT-IRで確認した。その後、活性炭処理した後、揮発成分を留去してサンプル3(230部)を得た。

【0137】

サンプル3のエポキシ価は0.300、重量平均分子量は2300であった。また、得られたポリシロキサンの粘度は3800mPasであり、その25で1ヶ月保存後の粘度も4020mPasであり実用可能な保存安定性を示した。

【0138】

[合成例4]

攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコに、ジオキサン(120部)、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(60部、SiH:1モル)及び、白金触媒の2%トルエン溶液(0.6部)を添加し、60に加温し

10

20

30

40

50

た後、4-ビニルシクロヘキセンオキシド(81部、0.65モル)の33%ジオキサン溶液(244部)を2時間かけて滴下した。滴下終了後ゆっくり昇温し、80でさらに3時間搅拌した。その後、下記の平均組成式(V)で表される分子量704のビニルジメチルシロキシ末端ポリジメチルシロキサン(123部、ビニル基0.35モル)の33%ジオキサン溶液(373部)を2時間かけて滴下した。さらに80で5時間反応させSiHが消失していることをFT-IRで確認した。その後活性炭処理した後、揮発成分を留去して、サンプル4(260部)を得た。



【0139】

サンプル4のエポキシ価は0.230(当量/100g)、GPCで測定したところ重量平均分子量は5200であった。また、得られたポリシロキサンの粘度は15000mPa sであり、その25で1ヶ月保存後の粘度は18000mPa sであった。

【0140】

[合成例5]

搅拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコに、ジオキサン(120部)、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(60部、SiH:1モル)及び、白金触媒の0.1%ジオキサン溶液(2.8部)を添加し、60に加温した後、分子量186のジビニルテトラメチルジシロキサン(28部、ビニル基0.3モル)の33%ジオキサン溶液(267部)を2時間かけて滴下した。滴下終了後ゆっくり昇温し、80でさらに3時間搅拌した。その後、4-ビニルシクロヘキセンオキシド(87部、0.7モル)の33%ジオキサン溶液(288部)を2時間かけて滴下した。さらに80で5時間反応させSiHが消失していることをFT-IRで確認した。その後、活性炭処理した後、揮発成分を留去して、サンプル5(150部)を得た。

【0141】

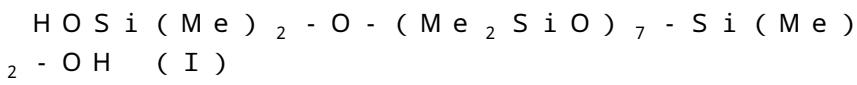
サンプル5のエポキシ価は0.390(当量/100g)、GPCで測定したところ重量平均分子量は1300であった。また、得られたポリシロキサンの25における粘度は1200mPa sであり、25で1ヶ月保存後の粘度も1820mPa sであり優れた保存安定性を示した。

【0142】

[合成例6]

搅拌装置、温度計、還流冷却器、滴下ロートを取り付けた4つ口フラスコに、トルエン(120部)、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン(60部、SiH:1モル)及び、下記の平均組成式(I)で表される分子量684の両末端にOH基を持つジメチルポリシロキサン(86部、OH基0.25モル)を仕込んだ。

ここに白金触媒の2%トルエン溶液(0.6部)を添加し、3時間リフラックスした。



【0143】

その後、4-ビニルシクロヘキセンオキシド(93部、0.75モル)の33%トルエン溶液(288部)を2時間かけて滴下した。さらに、80で5時間反応させ、SiHが消失していることをFT-IRで確認した。その後、活性炭処理した後、揮発成分を留去して、サンプル6(222部)を得た。

【0144】

サンプル6のエポキシ価は0.295(当量/100g)であり、GPCで測定したところ重量平均分子量は2900であった。得られたポリシロキサンの25における粘度は3400mPa sであり、25で1ヶ月保存後の粘度も4900mPa sであった。

【0145】

[実施例1]

サンプル1を100部、MeHHPA(メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、酸当量: 1.68)を50部、DMBnA(ジメチルベンジルアミン)0.4部を均一混合し、樹脂組成

10

20

30

40

50

物を作製した。この樹脂組成物を型に注型し、120 × 1 hr、その後150 × 2 hr、さらに170 × 2 hrで硬化させて、成形物を得た。このとき、Tgが190であり、熱衝撃性55回、密着性40回、耐光性が88%であり、半田耐熱性が100%であり、LED耐久性が90%であり、保存安定性が1.1である。

[実施例2, 3, 5, 6、比較例2, 6]

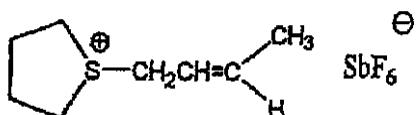
表1に示す割合で樹脂組成物を作製した。この樹脂組成物を型に注型し、120 × 1 hr、その後150 × 2 hr、さらに170 × 2 hrで硬化させて、成形物を得た。硬化して得られた樹脂硬化物及びLEDの評価結果を表2に示した。

[0146]

[実施例7]

サンプル1を100部、熱硬化性カチオン重合触媒(旭電化製アデカオプトマーCP-66、構造式(32))0.1部を均一混合し、180で5時間加熱硬化する。このとき、Tgが80であり、耐光性が94%であり、半田耐熱性が100%であり、LED耐久性が96%である。

[化40]



(32)

[0147]

[実施例8]

平均粒径15ナノメートルのコロイダルシリカ粒子10重量%のトルエン溶液400部に、実施例1で配合した樹脂組成物60部を添加して均一混合し、得られた樹脂組成物溶液をガラス基板に室温にて膜厚が100ミクロンになるよう塗布する。得られた塗膜を、120 × 1 hr、その後150 × 2 hr、さらに170 × 2 hrで硬化させて、硬化塗膜を得る。ガラス基板ごとに耐光性試験を行い92%の結果を得る。

[0148]

[実施例9]

サンプル1を100部、紫外硬化性カチオン重合触媒であるヘキサフルオロアンチモン酸ビス(ドデシルフェニル)ヨードニウム0.5部を均一混合し、紫外線を照射して硬化する。このとき、Tgが60であり、耐光性が78%であり、半田耐熱性が90%であり、LED耐久性が88%である。

[0149]

[比較例1]

DE4(1, 3, 5, 7-テトラメチル-テトラキス(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル)シクロテトラシロキサン、エポキシ価: 0.520)を100部、M e H H P Aを87部、D M B n A 0.4部を均一混合し、樹脂組成物を作製した。この樹脂組成物を型に注型し、120 × 1 hr、その後150 × 2 hr、さらに170 × 2 hrで硬化させて、成形物を得た。このとき、Tgが220であり、熱衝撃性25回、密着性20回、耐光性が48%であり、半田耐熱性が100%であり、LED耐久性が58%であり、保存安定性が1.2である。

[0150]

[比較例3]

本発明における(A)成分とは異なる下記構造で示されるオルガノポリシロキサン(サンプル名: E E、重量平均分子量2300、エポキシ価0.480)を用いて樹脂組成物を作製し、実施例2と同様にして硬化して評価した。硬化して得られた樹脂硬化物及びLEDの評価結果を表2に示した。

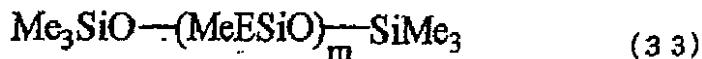
[化41]

10

20

30

40



(式中、Eは3,4-エポキシシクロヘキシリエチレン基、mは正の実数を示す)

[0151]

[比較例4]

1,3,5,7-テトラメチル-テトラキス(3,4-エポキシシクロヘキシリエチル)シクロテトラシロキサン(サンプルD E 4)を100部、熱硬化性カチオン重合触媒(旭電化製アデカオプトマーCP-66)0.1部を均一混合し、180で5時間加熱10硬化する。このとき、Tgが81であり、耐光性が58%であり、半田耐熱性が95%であり、LED耐久性が62%である。

[0152]

[比較例5]

平均粒径15ナノメートルのコロイダルシリカ粒子10重量%のトルエン溶液400部に、比較例1で配合した樹脂組成物60部を添加して均一混合し、得られた樹脂組成物溶液をガラス基板に室温にて膜厚が100ミクロンになるよう塗布する。得られた塗膜を、120×1hr、その後150×2hr、さらに170×2hrで硬化させて、硬化塗膜を得る。このとき、ガラス基板ごと耐光性試験を行い62%の結果を得る。

[比較例7]

サンプル6を100部とした以外は実施例2と同様にして硬化塗膜を得る。このとき、Tgが168であり、熱衝撃性150回、密着性120回、耐光性が78%であり、半田耐熱性が90%であり、LED耐久性が83%である。

[0153]

[表1]

10

20

	実施例2	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3	比較例6
成分(A) [mol]	サンプル1 1.00	サンプル2 1.00	サンプル4 1.00	DE 4 1.00	EE 1.00	サンプル3 1.00
成分(B) [mol]	MeHHPA 5.0	MeHHPA 4.4	MeHHPA 9.9	MeHHPA 6.4	MeHHPA 8.7	MeHHPA 6.1
成分(C) [mol]	DMBnA 0.4	DMBnA 0.4	DMBnA 0.4	DMBnA 0.4	DMBnA 0.4	DMBnA 0.4
成分(E) [mol]	EG 6	EG 5	EG 6	EG 5	EG 5	EG 5

DE 4 : 1, 3, 5, 7-テトラメチル-テトラキス(3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル) シクロテトラシロキサン
(エポキシ価 : 0. 520)

MeHHPA : メチルヘキサヒドロ無水フタル酸 (酸当量 : 168)

EG : エチレングリコール

DMBnA : ジメチルベンジルアミン

EE : Me₃SiO-(MeESiO)_m-SiMe₃

(式中、Eは3, 4-エポキシシクロヘキシルエチレン基、mは正の実数を示す)

[表2]

	実施例2	実施例3	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3	比較例8
Tg	170°C	165°C	170°C	170°C	185°C	160°C	158°C
熱衝撃性	>200回	150回	>200回	>300回	>300回	40回	90回
密着性	>200回	100回	>200回	>300回	180回	26回	35回
耐光性	O	O	◎	X	△	O	
半導体熱性	87%	85%	93%	90%	50%	62%	89%
LED耐久性	O	O	◎	X	X	X	
保存安定性	88%	86%	96%	98%	97%	80%	75%
							97%
						O	
							90%
							90%
							1.5

10

20

30

[0 1 5 4]

表2から分かるように、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物を硬化して得られた樹脂硬化物及びLED(実施例2, 3, 5, 6)は、いずれも密着性、耐熱性、耐光性に優れ、しかも透明で機械的特性に優れたものであり、LEDの封止材等に好適に利用できる。一方、比較例の樹脂硬化物及びLED(比較例2, 3, 6, 7)は、前記特性のすべてを満足するものはなかった。また、実施例1で得られた樹脂硬化物は、比較例1のものに比べて耐光性が遙かに優れており、LEDのレンズ材等に好適に利用できる。

[0 1 5 5]

このように、本発明の熱硬化性樹脂組成物によれば、密着性、耐熱性、耐光性、に優れ、硬化収縮が小さく低応力であるため耐熱衝撃性で代表される機械的特性に優れ、かつ透明な硬化物を得ることができる。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、粘度が低く作業性と保存安定性に優れる。

【産業上の利用可能性】

[0 1 5 6]

本発明の熱硬化性樹脂組成物は半導体素子やリードフレームに対する密着性、耐熱性、耐湿性に優れ、硬化収縮のない低応力の硬化物を与えるので、発光ダイオードやフォトダイオードなどの光半導体素子向けの材料、特に封止材や高い密着性が求められるダイボンディング材用の樹脂組成物として特に好適である。

[0 1 5 7]

この出願は、2005年10月18日出願の特願2005-303292号に基づくも

40

50

のである。この内容はすべてここに含まれる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 01 L 33/00 (2006.01)

審査官 松岡 弘子

(56)参考文献 特表2005-529989 (JP, A)
特表2005-523980 (JP, A)
特開2005-089601 (JP, A)
特開平10-182826 (JP, A)
特開平06-263989 (JP, A)
特開平07-309950 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/32

C08G 77/50

H01L 21/52

H01L 23/29

H01L 23/31

H01L 33/00