(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年11 月8 日 (08.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/125956 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/32 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08G 77/14 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08L 83/06 (2006.01) *H01L 33/00* (2006.01)
H01L 21/52 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058948

(22) 国際出願日: 2007 年4 月25 日 (25.04.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-122082 2006 年4 月26 日 (26.04.2006) JP
特願2006-212385 2006 年8 月3 日 (03.08.2006) JP
特願 2006-333593
2006 年12 月11 日 (11.12.2006) JP
特願2007-003630 2007 年1 月11 日 (11.01.2007) JP
特願2007-011575 2007 年1 月22 日 (22.01.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (Sekisui Chemical Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷川満 (TANIKAWA, Mitsuru) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 渡邉貴志 (WATANABE, Takashi) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 西村貴史 (NISHIMURA, Takashi) [JP/JP]; 〒6188589 大阪府三島郡島本町百山２－１ 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 新大阪ＭＴ－２ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSETTING COMPOSITION FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR, DIE BOND MATERIAL FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE, UNDERFILL MATERIAL FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE, SEALING AGENT FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 光半導体用熱硬化性組成物、光半導体素子用ダイボンド材、光半導体素子用アンダーフィル材、光半導体素子用封止剤及び光半導体素子

(57) Abstract: Disclosed is a thermosetting composition for optical semiconductors which is high in transparency and excellent in heat resistance, light resistance and adhesion to housing materials and the like, while being free from film thinning or discoloration due to heat generation or light emission of a light-emitting device. Also disclosed are a sealing agent for optical semiconductor devices and a die bond material for optical semiconductor devices each using such a thermosetting composition, and an optical semiconductor device obtained by using the thermosetting composition for optical semiconductors, the sealing agent for optical semiconductor devices, the die bond material for optical semiconductor devices and/or an underfill material for optical semiconductor devices. Specifically disclosed is a thermosetting composition for optical semiconductors, which contains a silicone resin having a cyclic ether-containing group, and a heat curing agent reactive with the cyclic ether-containing group. The silicone resin mainly contains a structural unit represented by the general formula (1) below and a structural unit represented by the general formula (2) below. When the total number of the structural units contained in the silicone resin is taken as 1, the content of the structural unit represented by the general formula (1) is 0.6-0.95 (on a molar basis) and the content of the structural unit represented by the general formula (2) is 0.05-0.4 (on a molar basis). In addition, the thermosetting composition for optical semiconductors contains 5-40% by mole of the cyclic ether-containing group. [chemical formula 1] ($R^1R^2SiO_{2/2}$) (1) [chemical formula 2] ($R^3SiO_{3/2}$) (2)

[続葉有]

WO 2007/125956 A1

(57) 要約:

透明性が高く、発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、ハウジング材等への密着性に優れる光半導体用熱硬化性組成物、これを用いた光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材、並びに、該光半導体用熱硬化性組成物、該光半導体用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材及び／又は光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子を提供する。

環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂と、前記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤とを含有する光半導体用熱硬化性組成物であって、前記シリコーン樹脂は、下記一般式（１）で表される構造単位と下記一般式（２）で表される構造単位とを主成分し、含まれる構造単位の総数を１としたときに、前記一般式（１）で表される構造単位の含有量が０．６～０．９５（モル換算）、前記一般式（２）で表される構造単位の含有量が０．０５～０．４（モル換算）であり、かつ、前記環状エーテル含有基の含有量が５～４０モル％である光半導体用熱硬化性組成物。

［化１］

$(R^1R^2SiO_{2/2})$ (1)

［化２］

$(R^3SiO_{3/2})$ (2)

明 細 書

光半導体用熱硬化性組成物、光半導体素子用ダイボンド材、光半導体素子用アンダーフィル材、光半導体素子用封止剤及び光半導体素子

技術分野

[0001] 本発明は、透明性が高く、発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、ハウジング材等への密着性に優れる光半導体用熱硬化性組成物、これを用いた光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材、並びに、該光半導体用熱硬化性組成物、該光半導体用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材及び／又は光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード(LED)等の光半導体素子の発光素子は、直接大気と触れると大気中の水分や浮遊するゴミ等により急速にその発光特性を低下させるため、通常、封止剤で封止された構造となっている。このような発光素子を封止する封止剤を構成する樹脂としては、接着力が高く力学的な耐久性に優れることから、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂が用いられていた(例えば、特許文献1参照)。

[0003] ところで、近年、LEDは、自動車用ヘッドライトや照明等の高輝度が要求される用途に用いられるようになってきており、そのため、発光素子を封止する封止剤には、点灯時の発熱量の増大に耐え得る高い耐熱性とともに、高輝度化に伴う光劣化を防ぐ高い耐光性が要求されるようになってきている。しかしながら、エポキシ系樹脂からなる従来の封止剤は、充分な耐熱性及び耐光性を有するとは言い難く、自動車用ヘッドライトや照明等の高輝度が要求される用途では、エポキシ系樹脂からなる封止剤では対応できない場合があるという問題があった。

[0004] また、従来のエポキシ樹脂からなる封止剤は、密着性が高い、透湿性が低い等の利点を有するものの、短波長の光に対する耐光性が低く、光劣化により着色してしまうという問題があった。また、耐熱性も充分とはいえないものであり、近年の高輝度な発

光素子の発熱には対応できないものであった。

[0005] 一方、エポキシ樹脂に代えて、シリコーン樹脂をLEDの発光素子を封止する封止剤に用いる方法が知られている(例えば、特許文献2参照)。

しかしながら、シリコーン樹脂からなる封止剤は、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く、耐熱性や耐光性に優れるものの、表面タック性を有しているため、発光素子表面に異物を付着させやすく、発光面を損傷しやすいという問題があった。また、シリコーン樹脂からなる封止剤はハウジング材等との密着性が悪く、信頼性は低いという問題もあった。

これに対して、架橋密度を高めたシリコーン樹脂系封止剤は、表面のタック性はなくなり、異物の付着や発光面の損傷は防げるが、発光素子を封入するハウジング材等との密着性が更に不充分となり、また、機械的強度が著しく低下するという問題があった。

[0006] 更に、シリコーン樹脂からなる封止剤は、透湿度が高く長期間の使用により発光素子の発光特性が低下するという問題があった。

また、シリコーン樹脂からなる封止剤は、屈折率が低く、光半導体の発光素子を封止した場合に光の取り出し効率が充分でないという問題があり、エポキシ樹脂と併用した場合にもこれらの問題を解決する充分な性能を達成することができなかった。

[0007] 一方、例えば、特許文献3には、$R^4R^1R^1SiO_{1/2}(R^1R^1SiO_{2/2})_x(R^1R^2SiO_{2/2})_y(R^1R^3SiO_{2/2})_zOSiR^1R^1R^4$($R^1$は、水素基あるいは炭素数が1～6の脂肪族炭化水素であり、R^2は、エポキシ基含有基であり、R^3は、脂環式炭化水素基である)で表される構造を有するエポキシ変性シリコーン樹脂含有する封止剤が提案されている。

しかしながら、このような構造を有するエポキシ変性シリコーン樹脂を含有する封止剤は、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く耐光性に優れるものの、耐熱性が充分ではなく、また、封止剤が高温状態にさらされると、封止剤の膜減りが起こってしまうという問題があった。このような封止剤の膜減りが起こると、発光素子の光学特性が封止剤の膜減りとともに徐々に変化してしまうために、光学特性の要求が高い自動車用のヘッドライトや照明用途には使用が困難であった。

特許文献1:特開2003－277473号公報

特許文献2:特開2002－314142号公報

特許文献3:特開2004－155865号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記現状に鑑み、透明性が高く、発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、ハウジング材への密着性に優れる光半導体用熱硬化性組成物、光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材、光半導体素子用アンダーフィル材、該光半導体用熱硬化性組成物、光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材及び／又は光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子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

[0009] 本発明は、環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂と、前記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤とを含有する光半導体用熱硬化性組成物であって、前記シリコーン樹脂は、下記一般式(1)で表される構造単位と下記一般式(2)で表される構造単位とを主成分とし、含まれる構造単位の総数を1としたときに、前記一般式(1)で表される構造単位の含有量が0．6～0．95(モル換算)、前記一般式(2)で表される構造単位の含有量が0．05～0．4(モル換算)であり、かつ、前記環状エーテル含有基の含有量が5～40モル%である光半導体用熱硬化性組成物である。

[0010] [化1]

$$(R^1R^2SiO_{2/2}) \qquad (1)$$

[0011] [化2]

$$(R^3SiO_{3/2}) \qquad (2)$$

一般式(1)及び(2)中、R^1、R^2及びR^3は、少なくとも1個が環状エーテル含有基を表し、前記環状エーテル含有基以外のR^1、R^2及びR^3は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。また、シリコーン樹脂骨格中の繰り返し構造において、それぞれ異なる複数種のR^1、

R^2及びR^3を含有していてもよい。

以下、本発明を詳述する。

[0012] 本発明者らは、鋭意検討の結果、環状エーテル含有基を有する特定の構造のシリコーン樹脂と、上記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤とを含有する封止剤は、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く、封止する発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れ、発光ダイオード等の光半導体素子の発光素子を封止する封止剤として用いた場合、発光素子を封入するハウジング材等への密着性に優れることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂を含有する。

本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記シリコーン樹脂は、上記一般式(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位を主成分として有する。なお、本明細書において、「主成分として有する」とは、上記シリコーン樹脂が、上記一般式(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位のみからなる樹脂であることが好ましいが、本発明の効果を損なわない範囲であれば、上記一般式(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位以外の他の構造単位を有していてもよいことを意味する。

[0014] また、上記シリコーン樹脂は、含まれる構造単位の総数を1としたときに、上記一般式(1)で表される構造単位の含有量の下限が0．6、上限が0．95(モル換算)であり、上記一般式(2)で表される構造単位の含有量の下限が0．05、上限が0．4(モル換算)である。環状エーテル含有基を有し、上記一般式(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位を上記範囲で含むシリコーン樹脂を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く、光半導体素子の封止剤として用いた場合に、封止する発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、発光ダイオード等の光半導体素子の発光素子を封止した際に、該光半導体素子のハウジング材等への密着性に優れたものとなる。

[0015] 上記一般式(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位中、R^1～R^3の少なくとも1個は、環状エーテル含有基を表す。本明細書において、環状エーテル含有基とは、環状エーテル基を少なくとも基の一部に含んでいればよく、例えば、アルキル基、アルキルエーテル基等の他の骨格と環状エーテル基を含有していてもよい基を意味する。

上記環状エーテル含有基としては特に限定されず、例えば、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタン基等が挙げられる。なかでも、グリシジル基及び／又はエポキシシクロヘキシル基が好適である。

また、上記シリコーン樹脂は、シリコーン樹脂骨格中の繰り返し構造において、それぞれ異なる複数種のR^1、R^2及びR^3を含有していてもよい。これは、上記シリコーン樹脂は、上記(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位との両方を必須成分として骨格中に含有すればよく、繰り返される複数の構造単位は必ずしも同一の繰り返し単位でなくてもよいことを意味する。

[0016] 上記グリシジル基としては特に限定されず、例えば、2，3－エポキシプロピル基、3，4－エポキシブチル基、4，5－エポキシペンチル基、2－グリシドキシエチル基、3－グリシドキシプロピル基、4－グリシドキシブチル基等が挙げられる。

[0017] 上記エポキシシクロヘキシル基としては特に限定されず、例えば、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)プロピル基等が挙げられる。

[0018] 上記シリコーン樹脂は、上記環状エーテル含有基の含有量の下限が5モル%、上限が40モル%である。5モル%未満であると、上記シリコーン樹脂と後述する熱硬化剤との反応性が著しく低下し、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化性が不充分となる。40モル%を超えると、上記シリコーン樹脂と熱硬化剤との反応に関与しない環状エーテル含有基が増え、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性が低下する。好ましい下限は7モル%、好ましい上限は30モル%である。

なお、本明細書において、上記環状エーテル含有基の含有量とは、上記シリコーン樹脂成分の平均組成物中に含まれる上記環状エーテル含有基の量を意味する。

[0019] また、上記一般式(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位

中、上記環状エーテル含有基以外のR^1～R^3は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表す。

[0020] 上記炭素数1～8の炭化水素としては特に限定されず、例えば、メチル基、エチル基、n－プロピル基、n－ブチル基、n－ペンチル基、n－ヘキシル基、n－ヘプチル基、n－オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec－ブチル基、t－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t－ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

[0021] 上記シリコーン樹脂において、上記一般式(1)で表される構造単位(以下、二官能構造単位ともいう)は、下記一般式(1－2)で表される構造、すなわち、二官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシル基又はアルコキシ基を構成する構造を含む。

$(R^1R^2SiXO_{1/2})$ (1－2)

上記一般式(1－2)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基を表す。

[0022] また、上記シリコーン樹脂において、上記一般式(2)で表される構造単位(以下、三官能構造単位ともいう)は、下記一般式(2－2)又は(2－3)で表される構造、すなわち、三官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の2つがそれぞれヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、三官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の1つがヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含む。

$(R^3SiX_2O_{1/2})$ (2－2)

$(R^3SiXO_{2/2})$ (2－3)

上記一般式(2－2)及び(2－3)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基を表す。

[0023] 上記一般式(1－2)、(2－2)及び(2－3)において、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、n－ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec－ブトキシ基、t－ブトキシ基等が挙げられる。

[0024] 上記シリコーン樹脂について、テトラメチルシラン(以下、TMS)を基準に29Si－核磁気共鳴分析(以下、NMR)を行うと、置換基の種類によって若干の変動は見られるものの、上記一般式(1)及び(1－2)の二官能構造単位に相当する各ピークは－10～－30ppm付近に現れ、上記一般式(2)、(2－2)及び(2－3)の三官能構造単位に相当する各ピークは－50～－70ppm付近に現れる。

従って、29Si－NMRを測定し、それぞれのシグナルのピーク面積を比較することによって上記シリコーン樹脂の比率を測定することが可能である。

ただし、上記TMSを基準にした29Si－NMR測定で上記一般式(1)の2官能構造単位の見分けがつかない場合等のときは、29Si－NMR測定結果だけではなく、1H－NMRや19F－NMR等で測定した結果を必要に応じて用いることにより構造単位の比率を見分けることができる。

[0025] このような二官能構造単位と三官能構造単位とを主成分とするシリコーン樹脂は、平均組成式が下記一般式(3)、(4)又は(5)で表されることが好ましい。なお、上記シリコーン樹脂が、平均組成式が下記一般式(3)、(4)又は(5)で表されるとは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物がシリコーン樹脂として下記一般式(3)、(4)又は(5)で表される樹脂成分のみを含有する場合だけでなく、種々の構造の樹脂成分を含有する混合物である場合に、含有する樹脂成分の組成の平均をとると下記一般式(3)、(4)又は(5)で表される場合も意味する。

[0026] [化3]

$$(R^4R^5SiO_{2/2})_a(R^6SiO_{3/2})_b \qquad (3)$$

一般式(3)中、a、bは、a／(a＋b)＝0．6～0．95、b／(a＋b)＝0．05～0．4を満たし、R^4～R^6のいずれかが環状エーテル含有基であり、環状エーテル含有基以外のR^4～R^6は、炭素数1～8の炭化水素或いはフッ素化物であり、これらは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0027] [化4]

$$(R^7R^8SiO_{2/2})_c(R^9R^{10}SiO_{2/2})_d(R^{11}SiO_{3/2})_e \qquad (4)$$

一般式(4)中、c、d、eは、(c+d)／(c+d+e)＝0．6～0．95、e／(c+d+e)＝0．05～0．4を満たし、R^7～R^{11}のいずれかが環状エーテル含有基であり、環状エーテル含有基以外のR^7～R^{11}は、炭素数1～8の炭化水素或いはフッ素化物であり、これらは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。ただし、($R^7R^8SiO_{2/2}$)と($R^9R^{11}SiO_{2/2}$)とは構造が異なるものである。

[0028] [化5]

$$(R^{12}R^{13}SiO_{2/2})_f(R^{14}SiO_{3/2})_g(R^{15}SiO_{3/2})_h \qquad (5)$$

一般式(5)中、f、g、hは、f／(f+g+h)＝0．6～0．95、(g+h)／(f+g+h)＝0．05～0．4を満たし、R^{12}～R^{15}のいずれかが環状エーテル含有基であり、環状エーテル含有基以外のR^{12}～R^{15}は、炭素数1～8の炭化水素或いはフッ素化物であり、これらは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。ただし、($R^{14}SiO_{3/2}$)と($R^{15}SiO_{3/2}$)とは構造が異なるものである。

[0029] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記シリコーン樹脂は、環状エーテル含有基とポリシロキサン骨格とがケイ素－炭素結合を介して結合していることが好ましい。環状エーテル含有基とポリシロキサン骨格とがケイ素－炭素結合を介して結合していることにより、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐熱性、耐光性、膜減りに対して優れたものとなり好ましい。例えば、OH基を反応させる付加反応により得られる樹脂を用いた場合には、環状エーテル含有基とポリシロキサン骨格とがケイ素－酸素結合を介して結合することとなり、このようなシリコーン樹脂は、耐熱性や耐光性が充分得られない場合があるだけでなく、膜減りが悪くなることがある。

[0030] また、上記シリコーン樹脂は、上記一般式(2)で表される構造単位中、すなわち、三官能構造単位中に環状エーテル含有基を有することが好ましい。環状エーテル含有基が三官能構造体中に含まれると、環状エーテル含有基がシリコーン樹脂のポリシロキサン骨格の外側に出やすくなり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物が充分な3次元的架橋構造をとって耐熱性が充分なものとなり、また、硬化物に膜減りが生じることを好適に防止できる。

[0031] 上記環状エーテル含有基が三官能構造単位に結合されたシリコーン樹脂としては、

具体的には、例えば、平均組成式下記一般式(6)、(7)又は(8)で表されることが好ましい。

[0032] [化6]

$$(R^{16}R^{17}SiO_{2/2})_i(R^{18}SiO_{3/2})_j \qquad (6)$$

一般式(6)中、i、jは、i／(i+j)＝0．6～0．95、j／(i+j)＝0．05～0．4を満たし、R^{18}が環状エーテル含有基であり、R^{16}、R^{17}は、炭素数1～8の炭化水素或いはフッ素化物であり、これらは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0033] [化7]

$$(R^{19}R^{20}SiO_{2/2})_k(R^{21}R^{22}SiO_{2/2})_l(R^{23}SiO_{3/2})_m \qquad (7)$$

一般式(7)中、k、l、mは、(k+l)／(k+l+m)＝0．6～0．95、m／(k+l+m)＝0．05～0．4を満たし、R^{23}が環状エーテル含有基であり、R^{19}～R^{22}は、炭素数1～8の炭化水素或いはフッ素化物であり、これらは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。ただし、($R^{19}R^{20}SiO_{2/2}$)と($R^{21}R^{22}SiO_{2/2}$)とは構造が異なるものである。

[0034] [化8]

$$(R^{24}R^{25}SiO_{2/2})_n(R^{26}SiO_{3/2})_o(R^{27}SiO_{3/2})_p \qquad (8)$$

一般式(8)中、n、o、pは、n／(n+o+p)＝0．6～0．95を満たし、(o+p)／(n+o+p)＝0．05～0．4を満たし、R^{26}が環状エーテル含有基であり、R^{24}、R^{25}、R^{27}は、炭素数1～8の炭化水素或いはフッ素化物であり、これらは互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0035] 上記シリコーン樹脂は、上記一般式(1)で表される構造単位と上記一般式(2)で表される構造単位とを主成分とするものであれば、これらの構造単位以外の構造単位を有していてもよい。この場合、シリコーン樹脂に含まれる構造単位の総数を1としたときに、上記一般式(1)で表される構造単位及び上記一般式(2)で表される構造単位の合計の含有量の好ましい下限は0．9(モル換算)である。0．9(モル換算)未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の優れた耐熱性、耐光性、高密着性と

いった効果が著しく損なわれる場合がある。より好ましい下限は0．95（モル換算）である。

[0036] 上記シリコーン樹脂に含有されていてもよい上記一般式（1）で表される構造単位及び一般式（2）で表される構造単位以外の構造単位としては特に限定されず、例えば、下記一般式（9）又は化学式（10）で表される構造単位が挙げられる。

[0037] [化9]

$$(R^{28}R^{29}R^{30}SiO_{1/2}) \qquad (9)$$

一般式（9）中、R^{28}、R^{29}及びR^{30}は、環状エーテル含有基、又は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0038] [化10]

$$(SiO_{4/2}) \qquad (10)$$

[0039] 上記シリコーン樹脂が、上記一般式（9）又は化学式（10）で表される構造単位を含有する場合、これらの含有量としては、上記一般式（1）で表される構造単位及び上記一般式（2）で表される構造単位の合計の含有量が上述した範囲内となるものであれば特に限定されず、例えば、上記シリコーン樹脂に含まれる構造単位の総数を1としたときに、上記一般式（9）で表される構造単位の含有量の好ましい上限は0．1（モル換算）である。上記化学式（10）で表される構造単位の含有量の好ましい上限は0．1（モル換算）である。上記一般式（9）で表される構造単位の含有量が0．1（モル換算）を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性が低下することがある。また、上記化学式（10）で表される構造単位の含有量が0．1を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物としての適正な粘度を維持するのが困難になったり、密着性を維持するのが困難になる場合がある。

[0040] なお、上記一般式（9）で表される構造単位（以下、四官能構造単位ともいう）は、下記一般式（9－2）、（9－3）又は（9－4）で表される構造、すなわち、四官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原子の3つ若しくは2つがヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造、又は、四官能構造単位中のケイ素原子に結合した酸素原

子の1つがヒドロキシル基若しくはアルコキシ基を構成する構造を含む。

$(SiX_3O_{1/2})$ (9－2)

$(SiX_2O_{2/2})$ (9－3)

$(SiXO_{3/2})$ (9－4)

上記一般式(9－2)、(9－3)及び(9－4)中、Xは、OH又はORを表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基を表す。

[0041] 上記一般式(9－2)～(9－4)において、直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基としては特に限定されず、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、n－ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec－ブトキシ基、t－ブトキシ基等が挙げられる。

[0042] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記シリコーン樹脂は、アルコキシ基を下限が0．5モル%、上限が10モル%の範囲で含有することが好ましい。このようなアルコキシ基を含有することによって、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の耐熱性や耐光性が飛躍的に向上する。これは、シリコーン樹脂中にアルコキシ基を含有することにより硬化速度を飛躍的に向上させることができるため、硬化時での熱劣化が防止できているためと考えられる。

また、このように硬化速度が飛躍的に向上することにより、硬化促進剤を添加する場合には比較的少ない添加量でも充分な硬化性が得られるようになる。

[0043] 上記アルコキシ基の含有量が0．5モル%未満であると、硬化速度が充分に得られず耐熱性が悪くなることがあり、10モル%を超えると、シリコーン樹脂や本発明の光半導体用熱硬化性組成物の貯蔵安定性が悪くなったり、耐熱性が悪くなったりする。より好ましい下限は1モル%、より好ましい上限は5モル%である。

なお、本明細書において、上記アルコキシ基の含有量は、上記シリコーン樹脂の平均組成物中に含まれるアルコキシ基の量を意味する。

[0044] また、上記シリコーン樹脂は、シラノール基を含有しないことが好ましい。シラノール基は、ポリマーの貯蔵安定性を著しく悪化させるほか、樹脂組成物としたときの貯蔵安定性も著しく悪くなるために好ましくない。このようなシラノール基は、真空下で加熱することで減少させることが可能であり、シラノール基の量は、赤外分光法等を用

いて測定可能である。

[0045] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記シリコーン樹脂の数平均分子量(Mn)の好ましい下限は1000、好ましい上限は5万である。1000未満であると、熱硬化時に揮発成分が多くなり、封止剤として使用したときに膜減りが多くなり好ましくない。5万を超えると、粘度調節が困難になるため好ましくない。より好ましい下限は1500、より好ましい上限は15000である。

なお、本明細書において、数平均分子量(Mn)とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用いてポリスチレンをスタンダードとして求めた値であり、Waters社製の測定装置(カラム:昭和電工社製 Shodex GPC LF－804(長さ300mm)×2本、測定温度:40℃、流速:1mL／min、溶媒:テトラヒドロフラン、標準物質:ポリスチレン)を用いて測定した値を意味する。

[0046] 上記シリコーン樹脂を合成する方法としては特に限定されず、例えば、(1)SiH基を有するシリコーン樹脂(a)と、環状エーテル含有基を有するビニル化合物とのハイドロシリレーション反応により置換基を導入する方法、(2)アルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを縮合反応させる方法等が挙げられる。

[0047] 上記方法(1)において、ハイドロシリレーション反応とは、必要に応じて触媒の存在下、SiH基とビニル基とを反応させる方法である。

[0048] 上記SiH基を有するシリコーン樹脂(a)としては、分子内にSiH基を含有し、上記脂環式エポキシ含有基を有するビニル化合物を反応させた後、上述した一般式(1)で表される構造単位及び一般式(2)で表される構造単位を主成分として有する構造、好ましくは、平均組成式が上記一般式(6)～(8)のいずれかで表される構造となるようなものが挙げられる。

[0049] 上記環状エーテル含有基を有するビニル化合物としては、分子内に1個以上の環状エーテル含有基を有するビニル化合物であれば特に限定されず、例えば、ビニルジグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、ブタジエンモノオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキシド、アリルシクロヘキセンオキシド等が挙げられる。なお、上記(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

[0050] 上記ハイドロシリレーション反応時に必要に応じて使用する触媒としては、例えば、周期表第8属の金属の単体、該金属固体をアルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に担持させたもの、該金属の塩、錯体等が挙げられる。上記周期表第8族の金属としては、具体的には、例えば、白金、ロジウム、ルテニウムが好適であり、特に白金が好ましい。

上記白金を用いたハイドロシリレーション化反応触媒としては、例えば、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンとの錯体、白金－ビニルシロキサン錯体、白金－ホスフィン錯体、白金－ホスファイト錯体、ジカルボニルジクロロ白金等が挙げられる。

[0051] 上記ハイドロシリレーション反応時の反応条件としては特に限定されないが、反応温度は、反応の速度と収率を考慮すると好ましい下限は10℃、好ましい上限は200℃である。より好ましい下限は30℃、より好ましい上限は150℃であり、更に好ましい下限は50℃、更に好ましい上限は120℃である。

[0052] また、上記ハイドロシリレーション反応は、無溶媒で行ってもよく、溶媒を使用して行ってもよい。

上記溶媒としては特に限定されず、例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル系溶媒;メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒;トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒;酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒;ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール等のアルコール系溶媒等が挙げられる。なかでも、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、炭化水素系溶媒が好ましく、具体的には、ジオキサン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、酢酸ブチルが原料の溶解性と溶媒回収性から特に好ましい。

[0053] 上記方法(2)において、アルコキシシラン化合物としては、例えば、下記一般式(11)、(12)のシロキサン単位を持つアルコキシシラン又はその部分加水分解物が挙げられる。

[0054] [化11]

$$R^{31}R^{32}Si(OR)_2 \qquad (11)$$

[0055] [化12]

$$R^{33}Si(OR)_3 \qquad (12)$$

[0056] 上記一般式(11)、(12)中、R^{31}～R^{33}は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基を表す。

[0057] 上記一般式(11)、(12)中、R^{31}～R^{33}が炭素数1～8の炭化水素である場合、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n－プロピル基、n－ブチル基、n－ペンチル基、n－ヘキシル基、n－ヘプチル基、n－オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec－ブチル基、t－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t－ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

[0058] また、上記一般式(11)、(12)中、ORで表される直鎖状若しくは分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基は、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、n－ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec－ブトキシ基、t－ブトキシ基等が挙げられる。

[0059] 上記一般式(11)で表されるものとしては、具体的には、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソプロピル(メチル)ジメトキシシラン、シクロヘキシル(メチル)ジメトキシシラン、メチル(フェニル)ジメトキシシラン等が挙げられる。

[0060] 上記一般式(12)で表されるものとしては、具体的には、例えば、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0061] 上記アルコキシシラン化合物において、一般式(11)、(12)で表されるシロキサン単位を持つアルコキシシラン又はその部分加水分解物の配合比としては、後述する環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物と縮合反応させて合成したシリコーン樹脂が、上述した一般式(1)で表される構造単位及び一般式(2)で表される構造単位とを有する構造、好ましくは、上記一般式(6)～(8)のいずれかで表される構造となるように適宜調整する。

[0062] 上記環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えば、下記一般式(13)、(14)で表される環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン又はその部分加水分解物が挙げられる。

[0063] [化13]

$$R^{34}R^{35}Si(OR)_2 \qquad (13)$$

[0064] [化14]

$$R^{36}Si(OR)_3 \qquad (14)$$

[0065] 上記一般式(13)、(14)中、R^{34}及び／又はR^{35}、並びに、R^{36}は、環状エーテル含有基であり、R^{34}又はR^{35}のいずれか一方のみが環状エーテル含有基である場合、他方は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、ORは、直鎖状又は分岐状の炭素数1～4のアルコキシ基を表す。

[0066] 上記一般式(13)、(14)中、R^{34}及び／又はR^{35}、R^{36}で表される環状エーテル含有基としては特に限定されず、例えば、グリシジル基、エポキシシクロヘキシル基、オキセタン基等が挙げられる。なかでも、グリシジル基及び／又はエポキシシクロヘキシル基が好適である。

[0067] 上記グリシジル基としては特に限定されず、例えば、2，3－エポキシプロピル基、3，4－エポキシブチル基、4，5－エポキシペンチル基、2－グリシドキシエチル基、3－グリシドキシプロピル基、4－グリシドキシブチル基等が挙げられる。

[0068] 上記エポキシシクロヘキシル基としては特に限定されず、例えば、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)プロピル基等が挙げられる。

[0069] 上記一般式(13)中、R^{34}又はR^{35}のいずれか一方が炭素数1～8の炭化水素である場合、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n－プロピル基、n－ブチル基、n－ペンチル基、n－ヘキシル基、n－ヘプチル基、n－オクチル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec－ブチル基、t－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t－ペンチル基、イソヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等が挙げられる。

[0070] また、上記一般式(13)、(14)中、ORで表される直鎖状若しくは分岐状の炭素数1

～4のアルコキシ基は、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n－プロポキシ基、n－ブトキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、sec－ブトキシ基、t－ブトキシ基等が挙げられる。

[0071] 上記一般式(13)で表されるものとしては、具体的には、例えば、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジエトキシシラン、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジブトキシシラン、2，3－エポキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジメトキシシラン、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル(メチル)ジエトキシシラン等が挙げられる。

[0072] 上記一般式(14)で表されるものとしては、具体的には、例えば、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、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0073] 上記方法(2)において、上記アルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを縮合反応させる具体的な方法としては、例えば、上記アルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを水、及び、酸又は塩基性触媒の存在下で反応させてシリコーン樹脂を合成する方法が挙げられる。

また、上記アルコキシシラン化合物を水、及び、酸又は塩基性触媒の存在下で予め反応させておき、その後に環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物を反応させてもよい。

[0074] 上記方法(2)において、上記アルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを水、及び、酸又は塩基性触媒の存在下で反応させる際に、上記環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物は、上記環状エーテル含有基が、上記アルコキシシラン化合物及び環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物と縮合反応させて合成したシリコーン樹脂成分の平均組成物中に含まれる上記環状エーテル含有基の量の下限が5モル%、上限が40モル%となるように配合する。

[0075] 上記水の配合量としては、上記環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物中のケイ素原子に結合したアルコキシ基を加水分解できる量であれば特に限定されず、適宜調整される。

[0076] 上記酸性触媒は、上記アルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを反応させるための触媒であり、例えば、リン酸、ホウ酸、炭酸等の無機酸;ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラク酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、オレイン酸等の有機酸;これらの酸無水物又は誘導体等が挙げられる。

[0077] 上記塩基性触媒は、上記アルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを反応させるための触媒であり、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物;ナトリウム－t－ブトキシド、カリウム－t－ブトキシド、セシウム－t－ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド;ナトリウムシラノレート化合物、カリウムシラノレート化合物、セシウムシラノレート化合物等のアルカリ金属のシラノール化合物等が挙げられる。なかでも、カリウム系触媒及びセシウム系触媒が好適である。

[0078] 上記酸又は塩基性触媒の添加量としては特に限定されないが、上記アルコキシシラン化合物及び環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物との合計量に対して、好ましい下限は10ppm、好ましい上限は1万ppmであり、より好ましい下限は100ppm、より好ましい上限は5000ppmである。

なお、上記酸又は塩基性触媒は、固形分をそのまま添加してもよく、水や上記アルコキシシラン化合物等に溶解してから添加してもよい。

[0079] 上記アルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物との縮合反応においては、無溶媒で行ってもよく、溶媒を使用して行ってもよい。

上記有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族系有機溶剤;アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤;ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系有機溶剤等が挙げられる。なかでも、芳香族系有機溶剤が好適に用いられる。

[0080] 上記縮合反応時の反応温度としては特に限定されないが、好ましい下限は40℃、好

ましい上限は200℃であり、より好ましい下限は50℃、より好ましい上限は150℃である。また、上記有機溶剤を用いる場合、該有機溶剤として沸点が40～200℃の範囲内にあるものを用いることで、還流温度で容易に上記縮合反応を行うことができる。

[0081] 上記シリコーン樹脂を合成する方法としては、アルコキシ基の量を調節する観点から、上記方法(2)が好ましい。

上記アルコキシ基を適切な範囲にするには上記方法(2)は、反応の温度、反応の時間、触媒量や水の量を調節することによって上記アルコキシ基を適切な範囲にすることが可能である。

[0082] 本発明の光半導体用熱構成組成物は、分子内にグリシジル含有基を1個以上有する2官能シリコーン樹脂を含有することが好ましい。

このような2官能シリコーン樹脂を配合することにより、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物の耐クラック性が著しく向上する。これは、上記硬化物において、分子内に環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂の環状エーテル含有基の反応より発生する架橋点の隙間に、上記シリコーン樹脂と比較すると骨格が柔軟な上記2官能シリコーン樹脂が入り込むからであると推察される。

[0083] 本明細書において、グリシジル含有基とは、グリシジル基を少なくとも基の一部に含んでいればよく、例えば、アルキル基、アルキルエーテル基等の他の骨格とグリシジル基を含有していてもよい基を意味する。

上記グリシジル含有基としては特に限定されず、例えば、2，3－エポキシプロピル基、3，4－エポキシブチル基、4，5－エポキシペンチル基、2－グリシドキシエチル基、3－グリシドキシプロピル基、4－グリシドキシブチル基等が挙げられる。

[0084] このようなグリシジル含有基を分子内に1個以上有する2官能シリコーン樹脂としては特に限定されないが、平均組成式が下記一般式(15)又は(16)で表される樹脂成分を含有することが好ましい。上記2官能シリコーン樹脂が下記一般式(15)又は(16)で表される樹脂成分を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物が適度な柔軟性を有することなり、耐クラック性が極めて優れたものとなる。

なお、2官能シリコーン樹脂が、平均組成式が下記一般式(15)又は(16)で表されるとは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物が2官能シリコーン樹脂として下記一般

式(15)又は(16)で表される樹脂成分のみを含有する場合だけでなく、種々の構造の樹脂成分を含有する混合物である場合に、含有する樹脂成分の組成の平均をとると下記一般式(15)又は(16)で表される場合も意味する。

[0085] [化15]

$$(R^{37}R^{38}SiO_{2/2})_r(R^{39}R^{40}SiO_{2/2})_s \qquad (15)$$

一般式(15)中、R^{39}及び／又はR^{40}は、グリシジル含有基であり、R^{37}、R^{38}は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。また、R^{39}又はR^{40}のいずれか一方のみがグリシジル含有基である場合、他方は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表す。また、r／(r＋s)の好ましい下限は0．6、好ましい上限は0．95、より好ましい下限は0．7、より好ましい上限は0．9であり、s／(r＋s)の好ましい下限は0．05、好ましい上限は0．4、より好ましい下限は0．1、より好ましい上限は0．3である。

[0086] [化16]

$$(R^{41}R^{42}SiO_{2/2})_t(R^{43}R^{44}SiO_{2/2})_u(R^{45}R^{46}SiO_{2/2})_v \qquad (16)$$

一般式(16)中、R^{45}及び／又はR^{46}は、グリシジル含有基であり、R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{44}は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。また、R^{45}又はR^{46}のいずれか一方のみがグリシジル含有基である場合、他方は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表す。また、t＋u／(t＋u＋v)の好ましい下限は0．6、好ましい上限は0．95、より好ましい下限は0．7、より好ましい上限は0．9であり、v／(t＋u＋v)の好ましい下限は0．05、好ましい上限は0．4、より好ましい下限は0．1、より好ましい上限は0．3である。

[0087] 上記2官能シリコーン樹脂の数平均分子量(Mn)の好ましい下限は1500、好ましい上限は5万である。1500未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の耐クラック性が不充分となることがあり、5万を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度調節が困難になることがある。より好ましい下限は2000、より

好ましい上限は2万である。

[0088] このような2官能シリコーン樹脂の合成方法としては特に限定されず、例えば、上述したシリコーン樹脂を合成する方法と同様の方法が挙げられる。すなわち、SiH基を有するシリコーン樹脂(b)と、グリシジル含有基を有するビニル化合物とのハイドロシリレーション反応により置換基を導入する方法(方法(3))、アルコキシシラン化合物とグリシジル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを縮合反応させる方法(方法(4))等が挙げられる。

[0089] 上記方法(3)で2官能シリコーン樹脂を合成する場合、上記SiH基を有するシリコーン樹脂(b)としては、例えば、分子内にSiH基を含有し、上記グリシジル含有基を有するビニル化合物と反応させた後、上述した一般式(15)又は(16)で表される構造となるようなものが挙げられる。

[0090] 上記グリシジル含有基を有するビニル化合物としては、分子内に1個以上のグリシジル含有基を有するビニル化合物であれば特に限定されず、例えば、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、ブタジエンモノオキサイド等が挙げられる。なお、上記(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

[0091] また、上記ハイドロシェルリレーション反応時には、上述したシリコーン樹脂を合成する場合と同様に、必要に応じて触媒を使用してもよく、また、無溶媒で行ってもよく、溶媒を使用して行ってもよい。

[0092] 上記方法(4)で上記2官能シリコーン樹脂を合成する場合、上記アルコキシシラン化合物としては特に限定されず、例えば、上述した一般式(11)のジアルコキシシラン化合物と同様のものが挙げられる。

また、上記グリシジル含有基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えば、上述した一般式(13)のジアルコキシシラン化合物と同様のものが挙げられる。

[0093] 上記グリシジル含有基を有するジアルコキシシランとしては具体的には、例えば、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジエトキシシラン、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジブトキシシラン、2，3－エポキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン等が挙げられる。

[0094] 上記アルコキシシラン化合物とグリシジル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを縮合反応させる具体的な方法としては、例えば、上述したシリコーン樹脂を合成する場合のアルコキシシラン化合物と環状エーテル含有基を有するアルコキシシラン化合物とを反応させる場合と同様の方法が挙げられる。

[0095] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上述したシリコーン樹脂に対する上記2官能シリコーン樹脂の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂100重量部に対して、好ましい下限は10重量部、好ましい上限は120重量部である。10重量部未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の耐クラック性が充分に発揮されないことがあり、120重量部を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の耐熱性に劣り、該硬化物が熱環境下で黄変しやすくなる場合がある。より好ましい下限は15重量部、より好ましい上限は100重量部である。

[0096] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、上記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤を含有する。

上記熱硬化剤としては、上記シリコーン樹脂の環状エーテル含有基と反応可能なものであれば特に限定されず、例えば、エチレンジアミン、トリエチレンペンタミン、ヘキサメチレンジアミン、ダイマー酸変性エチレンジアミン、N－エチルアミノピペラジン、イソホロンジアミン等の脂肪族アミン類、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3，3’－ジアミノジフェニルスルホン、4，4’－ジアミノジフェノルスルホン、4，4’－ジアミノジフェノルメタン、4，4’－ジアミノジフェノルエーテル等の芳香族アミン類、メルカプトプロピオン酸エステル、エポキシ樹脂の末端メルカプト化合物等のメルカプタン類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールAD、テトラメチルビスフェノールS、テトラブロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、テトラフルオロビスフェノールA、ビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、1，1，1－トリス(4－ヒドロキシフェニル)メタン、4，4－(1－(4－(1－(4－ヒドロキシフェニル)－1－メチルエチル)フェニル)エチリデン)ビスフェノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールAノボラック、臭素化フェノールノボラック、臭

素化ビスフェノールAノボラック等のフェノール樹脂類;これらフェノール樹脂類の芳香環を水素化したポリオール類、ポリアゼライン酸無水物、メチルテトラ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、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5－ノルボルネン－2，3－ジカルボン酸無水物、ノルボルナン－2，3－ジカルボン酸無水物、メチル－5－ノルボルネン－2，3－ジカルボン酸無水物、メチル－ノルボルナン－2，3－ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン－1，2，3－トリカルボン酸－1，2無水物、シクロヘキサン－1，2，4－トリカルボン酸－1，2無水物等の脂環式酸無水物類、3－メチルグルタル酸無水物等の分岐していてもよい炭素数1～8のアルキル基を有する3－アルキルグルタル酸無水物、2－エチル－3－プロピルグルタル酸無水物等の分岐していてもよい炭素数1～8のアルキル基を有する2，3－ジアルキルグルタル酸無水物、2，4－ジエチルグルタル酸無水物、2，4－ジメチルグルタル酸無水物等の分岐していてもよい炭素数1～8のアルキル基を有する2，4－ジアルキルグルタル酸無水物等のアルキル置換グルタル酸無水物類、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等の芳香族酸無水物類、2－メチルイミダゾール、2－エチル－4－メチルイミダゾール、2－フェニルイミダゾール等のイミダゾール類及びその塩類、上記脂肪族アミン類、芳香族アミン類、及び／又はイミダゾール類とエポキシ樹脂との反応により得られるアミンアダクト類、アジピン酸ジヒドラジド等のヒドラジン類、ジメチルベンジルアミン、1，8－ジアザビシクロ[5．4．0]ウンデセン－7等の第3級アミン類、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、ジシアンジアミド等が挙げられる。なかでも、脂環式酸無水物類、アルキル置換グルタル酸無水物類、芳香族酸無水物類等の酸無水物が好ましく、より好ましくは、脂環式酸無水物類、アルキル置換グルタル酸無水物類であり、特に好ましくは、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、ノルボルナン－2，3－ジカルボン酸無水物、メチル－ノルボルナン－2，3－ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン－1，2，3－トリカルボン酸－1，2無水物、シクロヘキサン－1，2，4－トリカルボン酸－1，2無水物、2，4－ジエチルグルタル酸無水物である。これらの熱硬化剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。なお、上述した2官能シリコーン樹脂を含有する場合、これらの熱硬化剤は、該2官能シリコーン樹脂のグリシジル含有基とも反応可

能である。

[0097] 上記熱硬化剤の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂(上記2官能シリコーン樹脂を含有する場合、上記シリコーン樹脂と2官能シリコーン樹脂との合計)100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は200重量部である。この範囲であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、充分に架橋反応が進行し、耐熱性及び耐光性に優れるとともに、透湿度が充分に低いものとなる。より好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は120重量部である。

[0098] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、更に、硬化促進剤を含有することが好ましい。

上記硬化促進剤としては特に限定されず、例えば、2－メチルイミダゾール、2－エチル－4－メチルイミダゾール等のイミダゾール類;1,8－ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン－7等の第3級アミン類及びその塩類;トリフェニルホスフィン等のホスフィン類;トリフェニルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩類;アミノトリアゾール類、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート等の錫系、オクチル酸亜鉛等の亜鉛系、アルミニウム、クロム、コバルト、ジルコニウム等のアセチルアセトナート等の金属触媒類等が挙げられる。これらの硬化促進剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0099] 上記硬化促進剤の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂(上記2官能シリコーン樹脂を含有する場合、上記シリコーン樹脂と2官能シリコーン樹脂との合計)100重量部に対して、好ましい下限は0.01重量部、好ましい上限5重量部である。0.01重量部未満であると、上記硬化促進剤を添加する効果が得られず、5重量部を超えると、硬化物の着色や耐熱性、耐光性の低下が著しくなるため好ましくない。より好ましい下限は0.05重量部であり、より好ましい上限は1.5重量部である。

[0100] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、更に、有機ケイ素系化合物で表面処理された酸化ケイ素微粒子(以下、微粉シリカともいう)を含有することが好ましい。このような微粉シリカを含有する本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物の機械的強度及び透明性に優れたものとなる。

すなわち、上記微粉シリカは、酸化ケイ素微粒子の表面に有機ケイ素系化合物が存

在するため、親油性の高い表面を有し、上述した親油性の高いシリコーン樹脂中での分散性に優れたものとなる。この微粉シリカの優れた分散性が、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の機械的強度の向上に寄与するとともに、ボイド等の発生を防止することで高い透明性を維持することができるものと考えられる。なお、これに対し、有機ケイ素系化合物で表面処理が施されていない未処理の酸化ケイ素微粒子は、表面にシラノール基が存在するため、親水性の高い表面を有し上述した親油性の高いシリコーン樹脂への分散性に劣るものとなり、このような未処理の酸化ケイ素系微粒子を含有する樹脂組成物は、硬化物の機械的強度に劣るとともに、酸化ケイ素微粒子と樹脂との界面にボイド等が発生したり、分散されていない酸化ケイ素微粒子に起因した光散乱が発生したりして透明性が低下していたものと考えられる。

[0101] 上記酸化ケイ素微粒子としては特に限定されないが、例えば、フュームドシリカ、溶融シリカ等の乾式法で製造されたシリカや、コロイダルシリカ、ゾルゲルシリカ、沈殿シリカ等の湿式法で製造されたシリカ等が挙げられる。なかでも、揮発成分が少なく、高い透明性が得られるフュームドシリカが好適に用いられる。

[0102] 上記酸化ケイ素微粒子の大きさとしては特に限定されないが、1次粒子径の好ましい下限は5nm、好ましい上限は、200nmである。5nm未満であると、該酸化ケイ素微粒子を有機ケイ素系化合物で表面処理してなる微粉シリカの分散性が低下し、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の透明性が劣ることがある。200nmを超えると、酸化ケイ素微粒子を有機ケイ素系化合物で表面処理してなる微粉シリカに起因した光散乱が発生しやすくなり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の透明性が低下することがある。より好ましい下限は8nm、より好ましい上限は150nmである。なお、上記酸化ケイ素微粒子の1次粒子径とは、上記酸化ケイ素微粒子が球形である場合、その直径の平均値を、非球形である場合、長径の平均値を意味する。

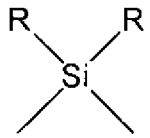
[0103] 上記酸化ケイ素微粒子は、有機ケイ素系化合物で表面処理されている。

上記有機ケイ素系化合物としては特に限定されず、例えば、アルキル基を有するシラン系化合物、ジメチルシロキサン等のシロキサン骨格を有するケイ素系化合物、ア

ミノ基を有するケイ素系化合物、(メタ)アクリル基を有するケイ素系化合物、エポキシ基を有するケイ素系化合物等が挙げられる。なお、上記(メタ)アクリルとは、アクリル又はメタクリルを意味する。

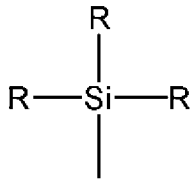
[0104] 上記有機ケイ素系化合物は、上記酸化ケイ素微粒子表面に化学的に結合する化合物であることが好ましく、なかでも、下記一般式(17)、(18)又は(19)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物であることが好ましい。

[0105] [化17]



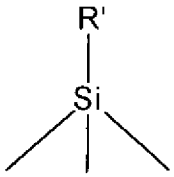
(17)

[0106] [化18]



(18)

[0107] [化19]



(19)

[0108] 上記一般式(17)及び(18)中、Rは、炭素数1～3のアルキル基を表し、一般式(19)中、R'は、炭素数4～8のアルキル基を表す。

[0109] 上記一般式(17)、(18)及び(19)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物は、図4(a)、(b)及び(c)に示すように、アルキル基含有シラン系化合物41、42又は43中のケイ素原子のR又はR'で表されるアルキル基が結合された以外の結合手が、酸化ケイ素微粒子40の表面のシラノール基と反応して化学結合を形成しているものである。なお、図4(a)、(b)及び(c)は、一般式(17)、(18)及び(19)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物が酸化ケイ素微粒子の表面に結合した状態を模試区的に示す断面図である。

[0110] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記酸化ケイ素微粒子を表面処理する有機ケイ素系化合物が上記一般式(17)又は(18)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物であると、上記微粉シリカは、上述したシリコーン樹脂中での分散性に優れたものとなり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物の機械的強度、透明性、耐熱性及びハウジング材等に対する密着性に優れたものとなる。また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度を所望の値に維持しつつ、上記微粉シリカを高充填可能となることから、好ましい。上記一般式(17)又は(18)において、Rは、炭素数の下限は1、上限は3である。3を超えると、上記有機ケイ素系化合物が耐熱劣化を起こすことがあり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性が低下することがある。

[0111] また、上記酸化ケイ素微粒子を表面処理する有機ケイ素系化合物が上記一般式(19)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物であると、上記微粉シリカは、上述したシリコーン樹脂中での分散性に優れたものとなり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物の機械的強度、透明性、耐熱性及びハウジング材等に対する密着性が優れたものとなる。上記一般式(19)において、R'は、炭素数の下限が4、上限が8である。4未満であると、上記微粉シリカの上述したシリコーン樹脂を含有する本発明の光半導体用熱硬化性組成物中での分散性が不充分となり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の透明性を確保することができないという問題が生じることがある。8を超えると、上記有機ケイ素系化合物が耐熱劣化を起こすことがあり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の耐熱性が低下することがある。

[0112] 上記一般式(17)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物、すなわち、酸化ケイ素微粒子表面に結合した状態が図4(a)となる化合物としては特に限定されないが、ジメチルシリル基を有する化合物であることが好ましく、具体的には、例えば、ジメチルシリルジクロライド、ジメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0113] また、上記一般式(18)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物、すなわち、酸化ケイ素微粒子表面に結合した状態が図4(b)となる化合物としては特に限定されないが、トリメチルシリル基を有する化合物であることが好ましく、具体的には、例えば、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシリルクロライド、トリメチルメトキシシ

ラン等が挙げられる。

[0114] また、上記一般式(19)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物、すなわち、酸化ケイ素微粒子表面に結合した状態が図4(c)となる化合物としては特に限定されず、例えば、オクチルシラントリクロライド、オクチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0115] 上記有機ケイ素系化合物で表面処理された酸化ケイ素微粒子(微粉シリカ)は、BET比表面積の好ましい下限が$30m^2$／g、好ましい上限が$400m^2$／gである。$30m^2$／g未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物中で上記微粉シリカに起因した光散乱が発生し、該硬化物の透明性を確保することが困難となる。$400m^2$／gを超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物中での分散性が劣り、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の機械的強度及び透明性が不充分となることがある。より好ましい下限は$50m^2$／g、より好ましい上限は$350m^2$／gである。

[0116] 上記微粉シリカにおいて、上記酸化ケイ素微粒子に対する上記有機ケイ素系化合物の割合としては特に限定されないが、上記酸化ケイ素微粒子100重量部に対して、好ましい下限は0．1重量部、好ましい上限は15重量部である。0．1重量部未満であると、上記有機ケイ素系化合物による酸化ケイ素微粒子の表面処理が不充分となり、上記微粉シリカの本発明の光半導体用熱硬化性組成物中での分散性が低下し、硬化物の機械的強度及び透明性が不充分となることがある。15重量部を超えると、上記微粉シリカ表面と反応しない有機ケイ素化合物が多量に残存することがあり、耐熱性を悪化させたり膜減りの原因になったりする。

[0117] 上記有機ケイ素系化合物で上記酸化ケイ素微粒子の表面を処理する方法としては特に限定されず、例えば、ヘンシェルミキサー、V型ミキサー等の高速攪拌可能なミキサー中に酸化ケイ素微粒子を添加し、攪拌しながら有機ケイ素系化合物を、直接、又は、アルコール水溶液、有機溶媒溶液若しくは水溶液として添加する乾式法、酸化ケイ素微粒子のスラリー中に有機ケイ素系化合物を添加するスラリー法、及び、酸化ケイ素微粒子の乾燥工程後に有機ケイ素系化合物をスプレー付与するスプレー法等の直接処理法;本発明の光半導体用熱硬化性組成物の調製時において、酸化ケイ素微粒子と後述するシリコーン樹脂等のマトリクス樹脂との混合時に有機ケイ素

系化合物を直接添加するインテグレルブレンド法等が挙げられる。

[0118] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物において、上記微粉シリカの含有量としては特に限定されないが、上述したシリコーン樹脂100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は50重量部である。1重量部未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の硬化物の機械的強度が不充分となり、クラックの発生を充分に防止できないことがあり、50重量部を超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度が高くなり、例えば、LED等の光半導体素子の封止剤として用いた場合に、充填工程において泡かみの問題が発生することがあり、ボイドが発生し、硬化物の透明性が低下することがある。より好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は40重量部である。

[0119] また、上記微粉シリカは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物中で凝集せず、一次粒子に近い状態で分散していることが好ましい。なお、上記一次粒子に近い状態とは、上記微粉シリカは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物中で完全に一次粒子として分散している必要はなく、ある程度凝塊又は凝集して塊粒子として存在していてもよいことを意味する。

上記微粉シリカが上記塊粒子として存在している場合、該塊粒子の平均径の好ましい上限は200nmである。200nmを超えると、上記微粉シリカに起因した光散乱が発生し、硬化物の透明性が不充分となることがある。より好ましい上限は150nmである。なお、上記塊粒子の平均径とは、凝集等して存在する微粉シリカ群(塊粒子)の長径の平均値を意味する。

[0120] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、更に、金属元素を有する微粒子を含有することが好ましい。上記微粒子を含有することで、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が高くなり、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなるLED等の光半導体素子の光取り出し性が優れたものとなる。

[0121] 上記微粒子の平均1次粒子径の好ましい上限は20nmである。20nmを超えると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物中で上記微粒子に起因した光散乱が生じ、本発明の光半導体用熱硬化性組成物が白濁することがある。より好ましい下限は3nm、より好ましい上限は15nmである。

[0122] 上記微粒子は、金属元素を有するものである。

上記微粒子は、該微粒子中に存在する金属元素の80%以上が下記で表される群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。80%未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が余り高くならず、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光取り出し性が劣ることがある。

金属元素:Al、In、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf

[0123] 上記微粒子は、上記金属元素を有するものであれば特に限定されないが、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率の向上性に優れることから、なかでも、ジルコニウムを有する微粒子が屈折率向上と光の透過性に優れることから好ましい。

[0124] 上記微粒子の配合量としては特に限定されないが、上記シリコーン樹脂100重量部に対して、好ましい下限は1重量部、好ましい上限は100重量部である。1重量部未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が殆ど向上しないことがあり、100重量部を超えると、粘度の調整が困難になる。より好ましい下限は5重量部、より好ましい上限は80重量部である。

[0125] このような微粒子の屈折率の好ましい下限は1．50である。1．50未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物の屈折率が上昇せず、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光取り出し性が不充分となることがある。なお、本明細書において、上記屈折率は、ナトリウムD線(589．3nm)に対する屈折率を測定温度20℃で屈折率計(アッベ式)を用いて測定した値である。

[0126] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、接着性付与のためにカップリング剤を含有してもよい。

上記カップリング剤としては特に限定されず、例えば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、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、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－フェニル－3－アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤等が挙げられる。これらカップリング剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0127] 上記カップリング剤の配合割合としては、上記シリコーン樹脂100重量部に対して、

好ましい下限が0．1重量部、好ましい上限が5重量部である。0．1重量部未満であると、カップリング剤の配合効果が充分発揮されないことがあり、5重量部を超えると、余剰のカップリング剤が揮発し、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させたときに、膜減り等を起こすことがある。

[0128] また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐熱性を改善するために酸化防止剤を含有してもよい。

上記酸化防止剤としては特に限定されず、例えば2，6－ジ－t－ブチル－4－メチルフェノール、2，5－ジ－t－アミルヒドロキノン、2，5－ジ－t－ブチルヒドロキノン、4，4’－ブチリデンビス(3－メチル－6－t－ブチルフェノール)、2，2’－メチレンビス(4－メチル－6－t－ブチルフェノール)、2，2’－メチレンビス(4－エチル－6－t－ブチルフェノール)等のフェノール系酸化防止剤、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリデシル、亜リン酸ノニル・ジフェニル、9，10－ジヒドロ－9－オキサ－10－フォスファフェナンスレン、9，10－ジヒドロ－9－オキサ－10－フォスファフェナンスレン－10－オキサイド等のリン系酸化防止剤、ジラウリル－3，3’－チオジプロピオネート、ジトリデシル－3，3’－チオジプロピオネート、〔4，4’－チオビス(3－メチル－6－tert－ブチルフェニル)〕－ビス(アルキルチオプロピオネート)等のイオウ系酸化防止剤、その他酸化防止剤として、フラーレン、鉄、亜鉛、ニッケル等の金属系酸化防止剤が挙げられる。これら酸化防止剤は、単独で用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0129] 上記酸化防止剤の配合割合としては、上記シリコーン樹脂100重量部に対して、好ましい下限が0．001重量部、好ましい上限が2重量部である。0．001重量部未満であると、上記酸化防止剤の配合効果が充分発揮されないことがあり、2重量部を超えると、上記酸化防止剤が揮発し、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させたときに、膜減り等を起こすことしたり、硬化物が脆くなったりすることがある。

[0130] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、必要に応じて、消泡剤、着色剤、蛍光体、変性剤、レベリング剤、光拡散剤、熱伝導性フィラー、難燃剤等の添加剤が配合されていてもよい。

[0131] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物の粘度としては特に限定されないが、好ましい

下限は500mPa・s、好ましい上限が5万mPa・sである。500mPa・s未満であると、光半導体素子の封止剤として用いたときに、液ダレが起こり光半導体素子を封止できないことがあり、5万mPa・sを超えると、均一かつ正確に光半導体素子を封止できないことがある。より好ましい下限は1000mPa・s、より好ましい上限が1万mPa・sである。なお、本明細書において、上記粘度は、E型粘度計(東機産業社製、TV－22型)を用いて25℃、5rpmの条件で測定した値である。

[0132] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、初期光線透過率が90%以上であることが好ましい。90%未満であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光学特性が不充分となる。なお、上記初期光線透過率は、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させた厚さ1mmの硬化物を用いて、波長400nmの光の透過率を日立製作所社製「U－4000」を用いて測定した値である。

[0133] また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐光性試験後の光線透過率の低下率が10%未満であることが好ましい。10%以上であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光学特性が不充分となる。なお、上記耐光性試験とは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させた厚さ1mmの硬化物に、高圧水銀ランプに波長340nm以下の光をカットするフィルターを装着し、100mW／cm^2で24時間照射する試験であり、上記耐光試験後の光線透過率は、上記耐光性試験後の上記硬化物を用いて、波長400nmの光の透過率を日立製作所社製「U－4000」を用いて測定した値である。

[0134] また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、耐熱性試験後の光線透過率の低下率が10%未満であることが好ましい。10%以上であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子の光学特性が不充分となる。なお、上記耐熱性試験とは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させた厚さ1mmの硬化物を150℃のオーブンに1000時間放置する試験であり、上記耐熱性試験後の光線透過率は、上記耐熱性試験後の上記硬化物を用いて、波長400nmの光の透過率を日立製作所社製「U－4000」を用いて測定した値である。

[0135] また、本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、硬化物の膜減りが3%未満であることが好ましい。3%以上であると、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる

光半導体素子の光学特性が不充分となる。なお、上記膜減りとは、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を硬化させた厚さ1mmの硬化物を150℃のオーブンに1000時間放置し、試験前後の厚みの変化から算出したものである。

[0136] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、環状エーテル含有基を有し、上述した一般式(1)で表される構造単位と一般式(2)で表される構造単位とを主成分し、含まれる構造単位の総数を1としたときに、上記一般式(1)で表される構造単位の含有量が0．6～0．95(モル換算)、上記一般式(2)で表される構造単位の含有量が0．05～0．4(モル換算)であり、かつ、上記環状エーテル含有基の含有量が5～40モル%であるシリコーン樹脂を含有するため、透明性が高く、発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、ハウジング材への密着性に優れたものとなる。

[0137] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物の製造方法としては特に限定されず、例えば、ホモディスパー、ホモミキサー、万能ミキサー、プラネタリウムミキサー、ニーダー、三本ロール、ビーズミル等の混合機を用いて、常温又は加温下で、上述したシリコーン樹脂、熱硬化剤、微粒子及び硬化促進剤、添加剤等の各所定量を混合する方法等が挙げられる。

[0138] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物の用途としては特に限定されないが、例えば、封止剤、ハウジング材、リード電極や放熱板等に接続するためのダイボンド材、発光ダイオード等の光半導体素子の発光素子をフリップチップ実装した場合のアンダーフィル材、発光素子上のパッシベーション膜として用いることができる。なかでも、封止剤、アンダーフィル材、ダイボンド材として好適に用いることができる。

本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤もまた、本発明の1つである。

本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用ダイボンド材もまた、本発明の1つである。

本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用アンダーフィル材もまた、本発明の1つである。

[0139] (光半導体素子用ダイボンド材)

本発明の光半導体素子用ダイボンド材は、本発明の光半導体用熱硬化性組成物からなるため、耐熱性、耐光性、接着性に優れたものとなる。また、使用条件下において高い透明性を維持しうるため、光半導体素子のハウジング材方向への光を吸収して損失させることがなく、高発光効率の光半導体素子の提供に貢献することができる。

[0140] 本発明の光半導体素子用ダイボンド材は、更に、高熱伝導性微粒子を含有することが好ましい。本明細書において高熱伝導性微粒子とは、熱伝導性の高い微粒子を意味する。

熱伝導性の高い微粒子を配合することにより、本発明の光半導体素子用ダイボンド材は放熱性に優れたものとなり、例えば光半導体装置のパッケージに放熱板を設け、該放熱板上に上記光半導体用ダイボンド材を用いて光半導体を固定すると、光半導体への熱的ダメージを大きく緩和させることが可能となり、好ましい。

[0141] 本発明の光半導体素子用ダイボンド材に配合する高熱伝導性微粒子の熱伝導率としては、好ましい下限は60Kcal／m・hr・℃である。熱伝導率が60Kcal／m・hr・℃未満であると、添加量を増やさなくては充分な放熱性が得られず、粘度調整が困難になることがある。

[0142] 上記高熱伝導性微粒子としては特に限定はされないが、例えば、ニッケル、すず、アルミニウム、金、銀、銅、鉄、コバルト、インジウムやこれらの合金等の金属粒子；窒化ホウ素、窒化アルミニウム等の金属窒化物；酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン等の金属酸化物；炭化珪素、黒鉛、ダイヤモンド、非晶カーボン、カーボンブラック、炭素繊維等の炭素化合物粒子；樹脂粒子や金属粒子に他の金属層を形成した金属被覆粒子等が上げられる。

金属被覆粒子としては例えば、樹脂粒子に金、銀メッキを施した粒子が好ましい。

[0143] また、金、銀、及び銅からなる群より選択される少なくとも一種を含む粒子を含有すると、上記ダイボンド材は熱伝導性と共に高い導電性を有するものとなり、好ましい。導電性を有するダイボンド材を用いることにより、発光素子の上下両面に電極パッドを設けた構造の光半導体素子を作製する場合に、ダイボンド材によってリード電極と電気的に接続せしめることができ、好ましい。

[0144] また、これらの熱伝導性の高い微粒子は、高い配合割合で均一に混合できるように表面処理されていることが好ましい。

[0145] 上記高熱伝導性微粒子の配合量の好ましい下限は10重量%、好ましい上限は95重量%である。10重量%未満であると、充分な熱伝導率が得られないことがあり、95重量%を超えると粘度調整が困難になることがある。

[0146] (光半導体素子用アンダーフィル材)

本発明の光半導体素子用アンダーフィル材は、本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなるため、フリップチップ実装の場合に電極接続バンプにかかる応力を緩和するというアンダーフィル材本来の目的に好適であると同時に、耐光性、耐熱性、接着性に優れ、好適に使用可能である。このように本発明の光半導体素子用アンダーフィル材は、フリップチップ実装を行ってアンダーフィル材として硬化させてから封止剤を硬化させてもよく、封止剤をアンダーフィル材と同じものを用いる場合には兼用しても良い。後者の方法はタクトタイムが短縮されるためにより好ましい製造方法となる。

[0147] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなる光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材、及び、光半導体素子用アンダーフィル材の少なくとも1つを用いて光半導体素子を製造することができる。

[0148] 上記発光素子としては特に限定されず、例えば、上記光半導体素子が発光ダイオードである場合、例えば、基板上に半導体材料を積層して形成したものが挙げられる。この場合、半導体材料としては、例えば、GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlN、SiC等が挙げられる。

上記基板としては、例えば、サファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO、GaN単結晶等が挙げられる。また、必要に応じ基板と半導体材料の間にバッファー層が形成されていてもよい。上記バッファー層としては、例えば、GaN、AlN等が挙げられる。

[0149] 上記基板上へ半導体材料を積層する方法としては特に限定されず、例えば、MOCVD法、HDVPE法、液相成長法等が挙げられる。

上記発光素子の構造としては、例えば、MIS接合、PN接合、PIN接合を有するホモ接合、ヘテロ接合、ダブルヘテロ構造等が挙げられる。また、単一又は多重量子井

戸構造とすることもできる。

[0150] 本発明の光半導体素子用封止剤を用いて上記発光素子を封止する場合、他の封止剤を併用してもよい。この場合、本発明の光半導体素子用封止剤で上記発光素子を封止した後、その周囲を上記他の封止剤で封止してもよく、上記発光素子を上記他の封止剤で封止した後、その周囲を本発明の光半導体用封止剤で封止してもよい。上記その他の封止剤としては特に限定されず、例えば、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂、ウレア樹脂、イミド樹脂、ガラス等が挙げられる。また、表面改質剤を含有すると液を塗布して表面に保護層を設けることもできる。

[0151] 本発明の光半導体素子用封止剤で発光素子を封止する方法としては特に限定されず、例えば、モールド型枠中に本発明の光半導体素子用封止剤を予め注入し、そこに発光素子が固定されたリードフレーム等を浸漬した後、硬化させる方法、発光素子を挿入した型枠中に本発明の光半導体素子用封止剤を注入し硬化する方法等が挙げられる。

本発明の光半導体素子用封止剤を注入する方法としては、例えば、ディスペンサーによる注入、トランスファー成形、射出成形等が挙げられる。更に、その他の封止方法としては、本発明の光半導体素子用封止剤を発光素子上へ滴下、孔版印刷、スクリーン印刷、又は、マスクを介して塗布し硬化させる方法、底部に発光素子を配置したカップ等に本発明の光半導体素子用封止剤をディスペンサー等により注入し、硬化させる方法等が挙げられる。

更に、本発明の光半導体素子用封止剤は、発光素子をリード端子やパッケージに固定するダイボンド材、発光素子上のパッシベーション膜、パッケージ基板として用いることもできる。

[0152] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物は、シリコーン樹脂が環状エーテル含有基を有し、上記一般式(1)で表される構造単位と上記一般式(2)で表される構造単位とを主成分し、含まれる構造単位の総数を1としたときに、上記一般式(1)で表される構造単位の含有量が0．6～0．95(モル換算)、上記一般式(2)で表される構造単位の含有量が0．05～0．4(モル換算)であり、かつ、上記環状エーテル含有基の含有量が5～40モル%であるため、青色から紫外領域の短波長の光に対する透過性が高く

、光半導体素子用封止剤として用いた場合、封止する発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、発光ダイオード等の光半導体素子の発光素子を封止した際に、該光半導体素子のハウジング材等への密着性に優れたものとなる。

なお、ハウジング材としては特に限定されず、例えば、アルミニウム、ポリフタルアミド樹脂（PPA）、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）等からなる従来公知のものが挙げられる。

[0153] 本発明の光半導体用熱硬化性組成物、本発明の光半導体素子用封止剤、本発明の光半導体素子用ダイボンド材及び／又は本発明の光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子もまた、本発明の1つである。

[0154] 図1及び図2は、本発明の光半導体素子用封止剤及び光半導体素子用ダイボンド材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図であり、図3は、本発明の光半導体用封止剤及び光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

[0155] 図1に示す光半導体素子は、発光素子11が放熱板16上に本発明の光半導体素子用ダイボンド材10を介して設置されており、発光素子11と、ハウジング材の上面から側面を通って底面へ延長された2本のリード電極14とが金ワイヤー13でそれぞれ電気的に接続されている。そして、発光素子11、本発明の光半導体素子用ダイボンド材10及び金ワイヤー13が本発明の光半導体素子用封止剤12で封止されている。

[0156] 図2は、本発明の光半導体素子用ダイボンド材が上述した金、銀、及び、銅からなる群より選択される少なくとも一種を含む粒子を含有することで高い導電性を有する場合の光半導体素子を示す。

図2に示す光半導体素子は、発光素子21が本発明の光半導体素子用ダイボンド材20を介して設置されており、ハウジング材25の上面から側面を通って底面へ延長された2本のリード電極24のうち、一方のリード電極24の末端は、本発明の光半導体素子用ダイボンド材20とハウジング材25との間に形成され、本発明の光半導体素子用ダイボンド材20を介して発光素子21と電気的に接続され、他方のリード電極24は、金ワイヤー23で発光素子21に電気的に接続されている。そして、発光素子21、本

発明の光半導体素子用ダイボンド材20及び金ワイヤー23が本発明の光半導体素子用封止剤22で封止されている。

[0157] 図3に示す本発明の光半導体素子は、発光素子31がバンプ33を介して設置されており、発光素子31とハウジング材35との間に本発明の光半導体素子用アンダーフィル材30が形成されている。ハウジング材35の上面から側面を通って底面へ延長された2本のリード電極34は、それぞれ一方の末端がバンプ33とハウジング材35との間に形成されて発光素子31と電気的に接続されている。そして、発光素子31及び本発明の光半導体素子用アンダーフィル材30が本発明の光半導体素子用封止剤32で封止されている。

図3に示す本発明の光半導体素子において、本発明の光半導体素子用アンダーフィル材30は、発光素子31とリード電極34とをバンプ33で接続した後、発光素子31の下方に形成された空間に横の隙間から充填することで形成される。

[0158] 本発明の光半導体素子は、具体的には、例えば、発光ダイオード、半導体レーザー、フォトカプラ等が挙げられる。このような本発明の光半導体素子は、例えば、液晶ディスプレイ等のバックライト、照明、各種センサー、プリンター、コピー機等の光源、車両用計測器光源、信号灯、表示灯、表示装置、面状発光体の光源、ディスプレイ、装飾、各種ライト、スイッチング素子等に好適に用いることができる。

発明の効果

[0159] 本発明によれば、透明性が高く、発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、ハウジング材等への密着性に優れる光半導体用熱硬化性組成物、光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材、光半導体素子用アンダーフィル材、並びに、該光半導体用熱硬化性組成物、光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材及び／又は光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子を提供できる。

発明を実施するための最良の形態

[0160] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0161] （合成例1）

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(750g)、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン(150g)を入れ、50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．9g)／水(250g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(2．1g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーAを得た。ポリマーAの分子量はMn＝11000、Mw＝25000であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.90}(EpMeSiO_{2/2})_{0.10}$

であり、3－グリシドキシプロピル基含有量は14モル%、エポキシ等量は760g／eq.であった。アルコキシ基含有量は0．2モル%であった。

なお、分子量は、ポリマーA(10mg)にテトラヒドロフラン(1mL)を入れ溶解するまで攪拌し、Waters社製の測定装置(カラム:昭和電工社製 Shodex GPC LF－804(長さ300mm)×2本、測定温度:40℃、流速:1mL／min、溶媒:テトラヒドロフラン、標準物質:ポリスチレン)を用いてGPC測定により測定した。また、エポキシ当量は、JIS K－7236に準拠して求めた。

アルコキシ基の含有量は、1H－NMRより求めた。

[0162] (合成例2)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(540g)、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(60g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．3g)／水(175g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．4g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーBを得た。ポリマーBの分子量はMn＝2100、Mw＝7300であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.94}(EpSiO_{3/2})_{0.06}$

であり、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量は9モル%、エポキシ等量は1270g／eq.であった。アルコキシ基含有量は1．5モル%であった。

なお、ポリマーBの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ含有量は、合成例1と同様

にして求めた。

[0163] (合成例3)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(440g)、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(160g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．2g)／水(170g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．3g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーCを得た。ポリマーCの分子量はMn＝2000、Mw＝3800であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.83}(EpSiO_{3/2})_{0.17}$

であり、3－グリシドキシプロピル基含有量は22モル%、エポキシ等量は550g／eq．であった。アルコキシ基含有量は4モル%であった。

なお、ポリマーCの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0164] (合成例4)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(440g)、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(160g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．2g)／水(170g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．3g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーDを得た。ポリマーDの分子量はMn＝2300、Mw＝4800であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.84}(EpSiO_{3/2})_{0.16}$

であり、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量は22モル%、エポキシ等量は550g／eq．であった。アルコキシ基含有量は2モル%であった。

なお、ポリマーDの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0165] (合成例5)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(400g)、メチルトリメトキシシラン(100g)、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(100g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．3g)／水(180g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．4g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーEを得た。ポリマーEの分子量はMn＝3200、Mw＝5400であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.71}(MeSiO_{3/2})_{0.18}(EpSiO_{3/2})_{0.11}$

であり、3－グリシドキシプロピル基含有量は15モル%、エポキシ等量は780g／eq．であった。アルコキシ基含有量は3モル%であった。

なお、ポリマーEの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0166] (合成例6)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(350g)、メチルトリメトキシシラン(125g)、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(125g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．2g)／水(190g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．3g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーFを得た。ポリマーFの分子量はMn＝2900、Mw＝4600であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.65}(MeSiO_{3/2})_{0.22}(EpSiO_{3/2})_{0.13}$

であり、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量は19モル%、エポキシ当量は660g／eq．であった。アルコキシ基含有量は3．5モル%であった。

なお、ポリマーFの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ基含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0167] (合成例7)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(33

0g)、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(270g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1. 0g)／水(156g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1. 1g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーGを得た。ポリマーGの分子量はMn＝1900、Mw＝4400であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.70}(EpSiO_{3/2})_{0.30}$

であり、2－(3, 4－エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量は36モル%、エポキシ等量は330g／eq. であった。アルコキシ基含有量は4モル%であった。

なお、ポリマーGの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ基含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0168] (合成例8)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(350g)、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン(150g)、メチルトリメトキシシラン(100g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1. 2g)／水(170g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1. 3g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーHを得た。ポリマーHの分子量はMn＝2200、Mw＝5200であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.67}(EpSiO_{2/2})_{0.16}(MeSiO_{3/2})_{0.17}$

であり、3－グリシドキシプロピル基含有量は22モル%、エポキシ等量は550g／eq. であった。アルコキシ基含有量は2モル%であった。

なお、ポリマーHの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ基含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0169] (合成例9)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(230g)、シクロヘキシル(メチル)ジメトキシシラン(110g)、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(110g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(0．6g)／水(114g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(0．7g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーIを得た。ポリマーIの分子量はMn＝2000、Mw＝4600であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.65}(MeCHSiO_{2/2})_{0.20}(EpSiO_{3/2})_{0.15}$

であり、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量は19モル%、エポキシ等量は690g／eq．であった。アルコキシ基含有量は2モル%であった。

なお、ポリマーIの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0170] (合成例10)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(480g)、メチルトリメトキシシラン(100g)、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(20g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．3g)／水(187g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．4g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーJを得た。ポリマーJの分子量はMn＝2100、Mw＝4700であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.83}(MeSiO_{3/2})_{0.15}(EpSiO_{3/2})_{0.02}$

であり、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量は3モル%、エポキシ当量は4820g／eq．であった。アルコキシ基含有量は4モル%であった。

なお、ポリマーJの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ基含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0171] (合成例11)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(500g)、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン(80g)、メチルトリメトキシシラ

ン(20g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．3)／水(170g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．4g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーKを得た。ポリマーKの分子量はMn＝2700、Mw＝6300であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.89}(EpSiO_{2/2})_{0.08}(MeSiO_{3/2})_{0.03}$

であり、3－グリシドキシプロピル基含有量は11モル%、エポキシ等量は950g／eq．であった。アルコキシ基含有量は1．5モル%であった。

なお、ポリマーKの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0172] (合成例12)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(275g)、メチルトリメトキシシラン(200g)、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(125g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．2g)／水(189g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．3g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーLを得た。ポリマーLの分子量はMn＝1800、Mw＝4000であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.54}(MeSiO_{3/2})_{0.34}(EpSiO_{3/2})_{0.12}$

であり、2－(3，4－エポキシシクロヘキシル)エチル基含有量は18モル%、エポキシ当量は690g／eq．であった。アルコキシ基含有量は4モル%であった。

なお、ポリマーLの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ基含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0173] (合成例13)

2000mLの温度計、滴下装置付セパラブルフラスコに、ジメチルジメトキシシラン(125g)、3－グリシドキシプロピル(メチル)ジメトキシシラン(375g)、メチルトリメトキシシ

ラン(100g)を入れ50℃で攪拌した。その中に水酸化カリウム(1．0g)／水(138g)をゆっくりと滴下し、滴下し終わってから50℃で6時間攪拌した。その中に、酢酸(1．1g)を入れ、減圧下で揮発成分を除去し、酢酸カリウムをろ過してポリマーを得た。得られたポリマーをヘキサン／水を用いて洗浄を行い減圧下で揮発成分を除去し、ポリマーMを得た。ポリマーMの分子量はMn＝2700、Mw＝8200であり、29Si－NMRより

$(Me_2SiO_{2/2})_{0.30}(EpSiO_{2/2})_{0.48}(MeSiO_{3/2})_{0.22}$

であり、3－グリシドキシプロピル基含有量は46モル%、エポキシ等量は220／eq.であった。アルコキシ基含有量は2モル%であった。

なお、ポリマーMの分子量及びエポキシ当量、アルコキシ含有量は、合成例1と同様にして求めた。

[0174] (実施例1)

ポリマーB(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、10g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0．5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0175] (実施例2)

ポリマーC(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0．5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0176] (実施例3)

ポリマーD(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0．5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0177] (実施例4)

ポリマーE(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、15g)、U

－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0178] (実施例5)

ポリマーF(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、20g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0179] (実施例6)

ポリマーG(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、40g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0180] (実施例7)

ポリマーH(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0181] (実施例8)

ポリマーI(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、20g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0182] (実施例9)

ポリマーD(70g)、ポリマーA(30g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、20g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0183] (実施例10)

ポリマーF(70g)、ポリマーA(30g)リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、15g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0184] (実施例11)

ポリマーD(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL RX200(微粉シリカ[トリメチルシリル処理、比表面積:140m^2／g]、日本アエロジル社製、10g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0185] (実施例12)

ポリマーD(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL R8200(微粉シリカ[トリメチルシリル処理、比表面積:160m^2／g]、日本アエロジル社製、20g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0186] (実施例13)

ポリマーD(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL R974(微粉シリカ[ジメチルシリル処理、比表面積:140m^2／g]、日本アエロジル社製、10g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0187] (実施例14)

ポリマーD(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、25g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL R805(微粉シリカ[オクチルシリル処理、比表面積:140m^2／g]、日本アエロジル社製、10g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し

、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0188] (実施例15)

ポリマーE(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、15g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL RX200(微粉シリカ[トリメチルシリル処理、比表面積:140m^2／g]、日本アエロジル社製、10g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0189] (実施例16)

ポリマーF(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、20g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL RX200(微粉シリカ[トリメチルシリル処理、比表面積:140m^2／g]、日本アエロジル社製、10g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0190] (実施例17)

ポリマーD(70g)、ポリマーA(30g)リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、20g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL R8200(微粉シリカ[トリメチルシリル処理、比表面積:160m^2／g]、日本アエロジル社製、20g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0191] (実施例18)

ポリマーF(70g)、ポリマーA(30g)リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、15g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)、AEROSIL R8200(微粉シリカ[トリメチルシリル処理、比表面積:160m^2／g]、日本アエロジル社製、20g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0192] (比較例1)

ポリマーA(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、20g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0193] (比較例2)

ポリマーJ(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、5g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0194] (比較例3)

ポリマーK(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、15g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0195] (比較例4)

ポリマーL(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、20g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0196] (比較例5)

ポリマーM(100g)、リカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、60g)、U－CAT SA 102(硬化促進剤、サンアプロ社製、0.5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0197] (比較例6)

セロキサイド2021(脂環エポキシ樹脂、ダイセル化学工業社製、50g)、YX－8000(水添ビスフェノールAエポキシ樹脂、ジャパンエポキシレジン社製、50g)、リカシッドMH－700G(新日本理化社製、100g)、U－CAT SA 102(サンアプロ社製、0

．5g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0198] (比較例7)

VDT－431(ビニル基を有するポリシロキサン、Gelest社製、45g)、HMS－031(オルガノハイドロジェンポリシロキサン、Gelest社製、55g)、塩化白金酸のオクチルアルコール変性溶液(Pt濃度2重量%、0．05g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用封止剤を得た。この封止剤を型に充填し、100℃×3時間、150℃×3時間で硬化し、厚さ1mmの硬化物を得た。

[0199] (評価)

実施例1～18、比較例1～7で作製した光半導体素子用封止剤及びその硬化物について以下の評価を行った。実施例1～12の結果を下記表1に示し、実施例13～18及び比較例1～7の結果を下記表2に示した。

[0200] (1)初期光線透過率

厚さ1mmの硬化物を用いて400nmの光線透過率を日立製作所社製U－4000を用いて測定を行った。

[0201] (2)耐光性試験後の光線透過率

厚さ1mmの硬化物に高圧水銀ランプに340nm以下をカットするフィルターを装着し、100mW／cm^2で24時間照射し、400nmの光線透過率を日立製作所社製U－4000を用いて測定を行った。

なお、表1及び表2中、初期からの光線透過率の低下率が5%未満の場合:◎、10%未満の場合:○、10～40%未満の場合:△、40以上の場合:×とした。

[0202] (3)耐熱性試験後の光線透過率

厚さ1mmの硬化物を150℃のオーブンに1000時間放置し、400nmの光線透過率を日立製作所社製U－4000を用いて測定を行った。

なお、表1及び表2中、初期からの光線透過率の低下率が5%未満の場合:◎、10%未満の場合:○、10～40%未満の場合:△、40以上の場合:×とした。

[0203] (4)密着性試験

アルミニウム、ポリフタルアミド樹脂(PPA)、ポリブチレンテレフタレート樹脂(PBT)に

実施例及び比較例で調製した光半導体素子用封止剤を塗布し、100℃×3時間、130℃×3時間で硬化させ薄膜を作製し、JIS K－5400に準拠し、すきま間隔1mm、100個のます目で碁盤目テープ法を用いて密着性試験を行った。

なお、表1及び表2中、剥離個数0の場合：○、剥離個数1～70の場合：△、剥離個数71～100の場合：×とした。

[0204] (5)耐熱性試験後の膜減り量

厚さ1mmの硬化物を150℃のオーブンに1000時間放置し、硬化物の厚み変化により膜減り量を観察した。以下の基準で判定した。

なお、表1及び表2中、膜減りがほぼ観察されない(厚み変化1%未満)：◎、膜減りがわずかに観察される(厚み変化3%未満)：○、膜減りが少し観察される(厚み変化10%未満)：△、膜減りが目立つ(厚み変化10%以上)：×とした。

[0205] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
初期透過率		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
耐熱性		◎	○	◎	○	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎
耐光性		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
密着性	PPA	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	PBT	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	アルミ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
膜減り		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0206] [表2]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
初期透過率		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
耐熱性		◎	○	○	◎	◎	◎	△	◎	△	◎	×	×	◎
耐光性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	△	△	◎
密着性	PPA	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	×
	PBT	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○	○	×
	アルミ	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	○	○	△
膜減り		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	◎	○	○

[0207] 次に、実施例3～5、9～18で作製した光半導体素子用封止剤を用いて、以下の方法により吸湿リフロー試験、冷熱サイクル試験を行った。結果を下記表3に示した。

[0208] (光半導体素子用ダイボンド材の作製)

ポリマーD(30g)に平均粒径3μm、最大粒径20μmのフレーク状銀粉(170g)を入れ攪拌し、三本ロールを用いて混錬を行った。

そのフレーク状の銀粉入りポリマー(100g)にリカシッドMH－700G(酸無水物、新日本理化社製、3.75g)、U－CAT SA 102(サンアプロ社製、0.075g)を入れ混合・脱泡を行い、光半導体素子用ダイボンド材を得た。

[0209] (光半導体素子の作製)

リード電極付きハウジング材(PPA)に、作製した光半導体素子用ダイボンド材を用いて、主発光ピークが460nmの発光素子を実装し、180℃で15分間硬化させ発光素子を固定した。続いて、発光素子とリード電極とを金ワイヤーで電気的に接続し、実施例3～5及び9～18で作製した光半導体素子用封止剤を注入し、100℃×3時間＋130℃×3時間で硬化させ、図2に示す構造の光半導体素子を作製した。

[0210] (吸湿リフロー試験、冷熱サイクル試験)

作製した光半導体素子(20個)を85℃、85RH%に24時間放置し、吸湿させた光半導体素子を半田リフロー炉(プレヒート150℃×100秒＋リフロー[最高温度260℃])に3回通過させた後のクラック、ハウジング材からの剥離の個数を確認した(吸湿リフロー試験)。結果を表3に示す。

更に吸湿リフロー試験を行った光半導体素子(20個)を－40℃で30分間、120℃で30分間の冷熱サイクルを100、300、1000サイクル行い、クラック、ハウジング材からの剥離の個数を確認した(冷熱サイクル試験)。結果を表3に示した。

[0211] [表3]

		実施例3	実施例4	実施例5	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
吸湿リフロー試験		クラック発生個数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
		剥離発生個数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
冷熱サイクル試験	100回	クラック発生個数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
		剥離発生個数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	300回	クラック発生個数	0/20	2/20	5/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
		剥離発生個数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20
	1000回	クラック発生個数	12/20	15/20	18/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	2/20	4/20	0/20	0/20	0/20
		剥離発生個数	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20	0/20

産業上の利用可能性

[0212] 本発明によれば、透明性が高く、発光素子の発熱や発光による膜減りや変色が無く耐熱性及び耐光性に優れるとともに、ハウジング材等への密着性に優れる光半導体用熱硬化性組成物、これを用いた光半導体素子用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材、並びに、該光半導体用熱硬化性組成物、該光半導体用封止剤、光半導体素子用ダイボンド材及び／又は光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0213] [図1]本発明の光半導体用封止剤及び光半導体素子用ダイボンド材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の光半導体用封止剤及び光半導体素子用ダイボンド材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]本発明の光半導体用封止剤及び光半導体素子用アンダーフィル材を用いてなる光半導体素子の一例を模式的に示す断面図である。

[図4](a)、(b)及び(c)は、一般式(16)、(17)及び(18)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物が酸化ケイ素微粒子の表面に結合した状態を模式的に示す断面図である。

符号の説明

[0214] 10、20 光半導体素子用ダイボンド材

11、21、31 発光素子

12、22、32 光半導体用封止剤

13、23 金ワイヤー

14、24、34 リード電極

15、25、35 ハウジング材

16 放熱板

30 光半導体用アンダーフィル材

33 バンプ

40 酸化ケイ素微粒子

41、42、43 有機ケイ素系化合物

請求の範囲

[1] 環状エーテル含有基を有するシリコーン樹脂と、前記環状エーテル含有基と反応可能な熱硬化剤とを含有する光半導体用熱硬化性組成物であって、
前記シリコーン樹脂は、下記一般式(1)で表される構造単位と下記一般式(2)で表される構造単位とを主成分し、含まれる構造単位の総数を1としたときに、前記一般式(1)で表される構造単位の含有量が0．6～0．95(モル換算)、前記一般式(2)で表される構造単位構造単位の含有量が0．05～0．4(モル換算)であり、かつ、前記環状エーテル含有基の含有量が5～40モル%である
ことを特徴とする光半導体用熱硬化性組成物。
[化1]

$$(R^1R^2SiO_{2/2}) \qquad (1)$$

[化2]

$$(R^3SiO_{3/2}) \qquad (2)$$

一般式(1)及び(2)中、R^1、R^2及びR^3は、少なくとも1個が環状エーテル含有基を表し、前記環状エーテル含有基以外のR^1、R^2及びR^3は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよく、更に、シリコーン樹脂骨格中の繰り返し構造において、それぞれ異なる複数種のR^1、R^2及びR^3を含有していてもよい。

[2] シリコーン樹脂は、環状エーテル含有基とポリシロキサン骨格とがケイ素－炭素結合を介して結合していることを特徴とする請求項1記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[3] シリコーン樹脂は、一般式(2)で表される構造単位中に環状エーテル含有基を有することを特徴とする請求項1又は2記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[4] シリコーン樹脂は、アルコキシ基を0．5～10モル%含有することを特徴とする請求項1、2又は3記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[5] 環状エーテル含有基は、エポキシシクロヘキシル基であることを特徴とする請求項1

、2、3又は4記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[6] シリコーン樹脂の数平均分子量が1000～5万であることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[7] 更に、平均組成式が下記一般式(15)又は(16)で表される2官能シリコーン樹脂を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5又は6記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[化3]

$$(R^{37}R^{38}SiO_{2/2})_r(R^{39}R^{40}SiO_{2/2})_s \qquad (15)$$

一般式(15)中、rは、r／(r＋s)＝0．6～0．95、s／(r＋s)＝0．05～0．4を満たし、R^{39}及び／又はR^{40}は、グリシジル含有基であり、R^{37}、R^{38}は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。また、R^{39}又はR^{40}のいずれか一方のみがグリシジル含有基である場合、他方は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表す。

[化4]

$$(R^{41}R^{42}SiO_{2/2})_t(R^{43}R^{44}SiO_{2/2})_u(R^{45}R^{46}SiO_{2/2})_v \qquad (16)$$

一般式(16)中、t、u、vは、t＋u／(t＋u＋v)＝0．6～0．95、v／(t＋u＋v)＝0．05～0．4を満たし、R^{45}及び／又はR^{46}は、グリシジル含有基であり、R^{41}、R^{42}、R^{43}、R^{44}は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表し、これらは、互いに同一であってもよく、異なっていてもよい。また、R^{45}又はR^{46}のいずれか一方のみがグリシジル含有基である場合、他方は、炭素数1～8の炭化水素或いはそのフッ素化物を表す。

[8] 熱硬化剤は、酸無水物であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6又は7記載の光半導体用熱硬化性組成物。

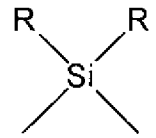
[9] 更に、有機ケイ素化合物で表面処理された酸化ケイ素微粒子を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7又は8記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[10] 有機ケイ素系化合物で表面処理された酸化ケイ素微粒子は、BET比表面積が30～

400m^2／gであることを特徴とする請求項9記載の光半導体用熱硬化性組成物。

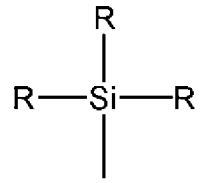
[11] 有機ケイ素系化合物は、下記一般式(17)、(18)又は(19)で表される構造を有するアルキル基含有シラン系化合物であることを特徴とする請求項9又は10記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[化5]



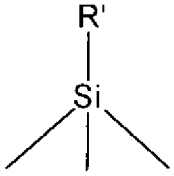
(17)

[化6]



(18)

[化7]



(19)

一般式(17)及び(18)中、Rは、炭素数1～3のアルキル基を表し、一般式(19)中、R'は、炭素数4～8のアルキル基を表す。

[12] 有機ケイ素系化合物は、ジメチルシリル基又はトリメチルシリル基を有する化合物であることを特徴とする請求項9、10又は11記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[13] 更に、金属元素を有する微粒子を含有することを特徴とする請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は12記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[14] 金属元素を有する微粒子の平均1次粒子径が20nm以下であることを特徴とする請求項13記載の光半導体用熱硬化性組成物。

[15] 微粒子中に存在する金属元素の80%以上が下記で表される群より選択される少なくとも1種であることを特徴とする請求項13又は14記載の光半導体用熱硬化性組成物。

金属元素:Al、In、Ge、Sn、Ti、Zr、Hf

[16] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなることを特徴とする光半導体素子用封止剤。

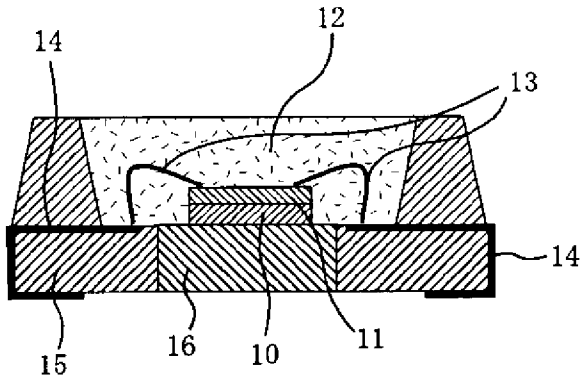
[17] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなることを特徴とする光半導体素子用ダイボンド材。

[18] 更に、高熱伝導性微粒子を含有することを特徴とする請求項17記載の光半導体用ダイボンド材。

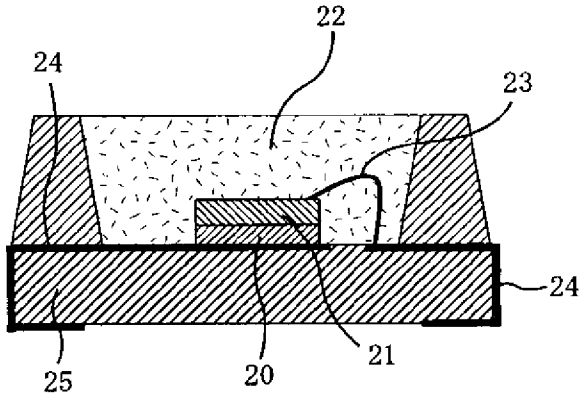
[19] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載の光半導体用熱硬化性組成物を用いてなることを特徴とする光半導体素子用アンダーフィル材。

[20] 請求項1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14又は15記載の光半導体用熱硬化性組成物、請求項16記載の光半導体素子用封止剤、請求項17若しくは18記載の光半導体素子用ダイボンド材及び／又は請求項19記載の光半導体素子用アンダーフィル材を用いることを特徴とする光半導体素子。

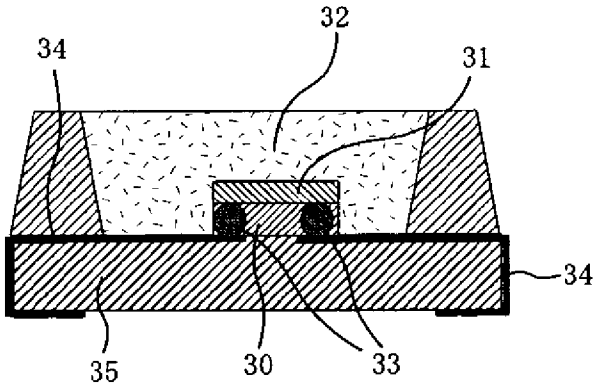
[図1]



[図2]

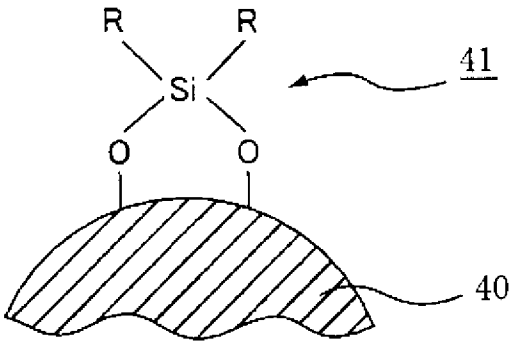


[図3]

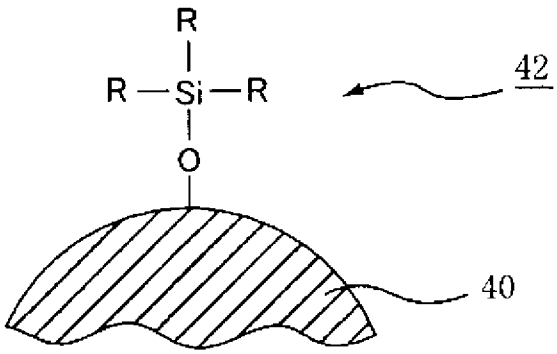


[図4]

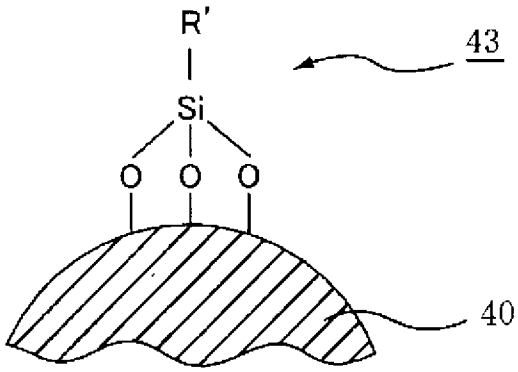
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/058948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G59/32(2006.01)i, *C08G77/14*(2006.01)i, *C08L83/06*(2006.01)i, *H01L21/52*(2006.01)i, *H01L23/29*(2006.01)i, *H01L23/31*(2006.01)i, *H01L33/00*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G59/32, C08G77/14, C08L83/06, H01L21/52, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E,X E,A	JP 2007-106798 A (JSR Corp.), 26 April, 2007 (26.04.07), Claims; Claim 7; Par. Nos. [0004], [0061] to [0065], [0095] (Family: none)	1-6,8-20 7
E,X E,A	JP 2007-131782 A (JSR Corp.), 31 May, 2007 (31.05.07), Claims; Claim 2; Par. Nos. [0004], [0055] to [0060], [0074] (Family: none)	1-6,8-20 7
X Y A	JP 2006-008747 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Claims; Claim 3; Par. Nos. [0001], [0005], [0016], [0018], [0026], [0031] (Family: none)	1-6,8,9,13, 15-20 10-12,14 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 July, 2007 (04.07.07)	17 July, 2007 (17.07.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/058948

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-095835 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 14 April, 1998 (14.04.98), Claims; Par. Nos. [0001], [0015], [0024], [0026] & FR 2751977 A1	10-12 1-9,13-20
Y A	JP 09-310024 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Claims; Par. Nos. [0004], [0015], [0026] (Family: none)	10-12 1-9,13-20
Y A	JP 2006-104293 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 20 April, 2006 (20.04.06), Claims; Par. Nos. [0048] to [0051], [0064] to [0067] & WO 2006/038638 A1	14 1-13,15-20
A	JP 2006-104249 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 April, 2006 (20.04.06), Claims; full text & WO 2006/038530 A1 & JP 2006-104248 A	1-20
P,A	JP 2006-306953 A (Dow Corning Toray Co., Ltd.), 09 November, 2006 (09.11.06), Claims; full text & WO 2006/118334 A1	1-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５８９４８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/32(2006.01)i, C08G77/14(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, H01L21/52(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G59/32, C08G77/14, C08L83/06, H01L21/52, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
E,X E,A	JP 2007-106798 A（ＪＳＲ株式会社）2007.04.26, 特許請求の範囲、請求項７、段落番号【０００４】、【００６１】～【００６５】、【００９５】 （ファミリーなし）	1-6,8-20 7
E,X E,A	JP 2007-131782 A（ＪＳＲ株式会社）2007.05.31, 特許請求の範囲、請求項２、段落番号【０００４】、【００５５】～【００６０】、【００７４】 （ファミリーなし）	1-6,8-20 7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０４．０７．２００７	国際調査報告の発送日 １７．０７．２００７
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３３４６ 大▲わき▼　弘子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
X Y A	JP 2006-008747 A（日本化薬株式会社）2006.01.12, 特許請求の範囲、請求項３、段落番号【０００１】、【０００５】、 【００１６】、【００１８】、【００２６】、【００３１】 （ファミリーなし）	1-6,8,9,13, 15-20 10-12,14 7
Y A	JP 10-095835 A（日本化薬株式会社）1998.04.14, 特許請求の範囲、段落番号【０００１】、【００１５】、【００２４】、 【００２６】 & FR 2751977 A1	10-12 1-9,13-20
Y A	JP 09-310024 A（東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社） 1997.12.02, 特許請求の範囲、段落番号【０００４】、【００１５】、【００２６】 （ファミリーなし）	10-12 1-9,13-20
Y A	JP 2006-104293 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2006.04.20, 特許請求の範囲、段落番号【００４８】～【００５１】、【００６４】 ～【００６７】 & WO 2006/038638 A1	14 1-13,15-20
A	JP 2006-104249 A（日本化薬株式会社）2006.04.20, 特許請求の範囲及び全文 & WO 2006/038530 A1 & JP 2006-104248 A	1-20
P,A	JP 2006-306953 A（東レ・ダウコーニング株式会社）2006.11.09, 特許請求の範囲及び全文 & WO 2006/118334 A1	1-20