

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



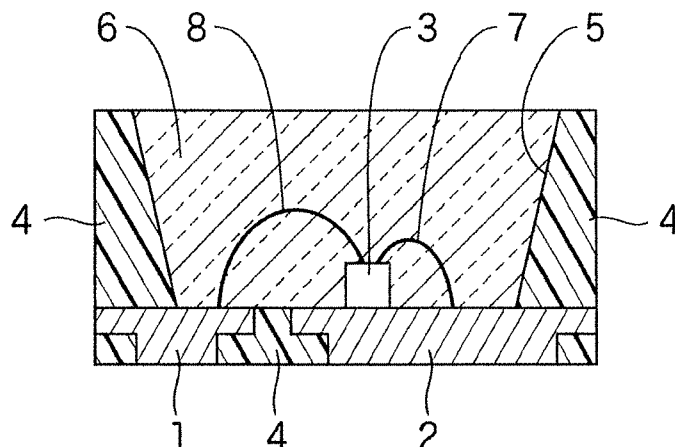
(10) 国際公開番号

WO 2014/199728 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 33/60 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/061303
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 22 日(22.04.2014)
- (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 2013-124772 2013 年 6 月 13 日(13.06.2013) JP
特願 2013-251256 2013 年 12 月 4 日(04.12.2013) JP
- (71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 深道 佑一(FUKAMICHI Yuichi); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 福家 一浩(FUKE Kazuhiro); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 802 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR REFLECTORS, THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICES, LEAD FRAME FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICES OBTAINED USING SAID THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICES, SEALED OPTICAL SEMICONDUCTOR ELEMENT, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 光半導体リフレクタ用エポキシ樹脂組成物、光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いて得られる光半導体装置用リードフレーム、封止型光半導体素子ならびに光半導体装置



(57) Abstract: The present invention is an optical semiconductor device which is provided with: a metal lead frame that is composed of a first plate part (1) and a second plate part (2); and a reflector (4) that is formed so as to surround an optical semiconductor element (3) that is mounted on the metal lead frame. The material forming the reflector (4) is composed of a thermosetting resin composition for optical semiconductor devices, which contains (A) a thermosetting resin, (B) a white pigment having a bandgap of 3.3-5.5 eV and (C) an inorganic filler. Consequently, an optical semiconductor device of the present invention has not only high initial light reflectance, but also excellent long-term light resistance.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/199728 A1



本発明は、第 1 のプレート部 1 と第 2 のプレート部 2 とからなる金属リードフレームと、その金属リードフレームに搭載された光半導体素子 3 の周囲を囲うように形成されるリフレクタ 4 を備えた光半導体装置において、上記リフレクタ 4 の形成材料が、熱硬化性樹脂 (A)、バンドギャップ (禁制帯) が 3.3 ～ 5.5 eV である白色顔料 (B) および無機質充填剤 (C) を含有する光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物からなるものである。このため、高い初期光反射率のみならず、優れた長期耐光性をも備えるようになる。

明 細 書

発明の名称：

光半導体リフレクタ用エポキシ樹脂組成物、光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いて得られる光半導体装置用リードフレーム、封止型光半導体素子ならびに光半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、光半導体素子から発する光を反射させる、リフレクタ（反射部）の形成材料となる光半導体リフレクタ用エポキシ樹脂組成物、光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いて得られる光半導体装置用リードフレーム、封止型光半導体素子ならびに光半導体装置に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、光半導体素子を搭載してなる光半導体装置は、例えば、図1に示すように、第1のプレート部1と第2のプレート部2とからなる金属リードフレーム上に光半導体素子3が搭載され、上記光半導体素子3の周囲を囲むように、さらに第1のプレート部1と第2のプレート部2の間を埋めるように、樹脂材料からなる光反射用のリフレクタ4が形成されているという構成をとる。そして、上記金属リードフレームとリフレクタ4の内周面として形成される凹部5に搭載された光半導体素子3を、必要に応じて蛍光体を含有するシリコン樹脂等の透明樹脂を用いて樹脂封止することにより封止樹脂層6が形成されている。図1において、7、8は金属リードフレームと光半導体素子3とを電氣的に接続するボンディングワイヤーであり、必要に応じて設けられるものである。

[0003] このような光半導体装置では、近年、上記リフレクタ4を、エポキシ樹脂等に代表される熱硬化性樹脂を用いて、例えば、トランスファー成形等により成形し製造している。そして、上記熱硬化性樹脂には、従来から白色顔料として酸化チタンを配合し、上記光半導体素子3から発する光を反射させて

いる（特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2 0 1 1 － 2 5 8 8 4 5 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記のように白色顔料として酸化チタンを用いてリフレクタを形成した場合、初期の光反射率に関しては問題無く高い光反射率を実現しているが、経時的使用によりその光反射率が低下してしまうという問題があった。このように、長期にわたり高い光反射率を発揮する、すなわち長期にわたる耐光性という点においては未だ充分ではなく、この長期耐光性に関してさらなる向上が強く要望されている。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、高い初期光反射率のみならず、長期耐光性に優れた光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いて得られる光半導体装置用リードフレーム、封止型光半導体素子ならびに光半導体装置の提供をその目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、本発明は、下記の（A）～（C）を含有する光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を第 1 の要旨とする。

（A）熱硬化性樹脂。

（B）バンドギャップ（禁制帯）が 3.3～5.5 eV である白色顔料。

（C）無機質充填剤。

[0008] 一方で、本発明は、下記の測定方法（x）にて測定されてなる、光反射率の低下度（ $\alpha_2 - \alpha_1$ ）が -5～0 の範囲である光半導体リフレクタ用エポキシ樹脂組成物を要旨とするものである。

（x）所定の硬化条件（条件：175℃×2 分間の成形+175℃×3 時間キュア）にして作製してなる厚み 1 mm の試験片を用い、室温（25℃）下

での波長 600 nm の光反射率 ($\alpha 1$) を測定するとともに、その試験片を 110℃ のホットプレートで加熱した状態で、波長 436 nm の光を 1 W / cm² の強さで 15 分間照射した後、室温 (25℃) 下での波長 600 nm の光反射率 ($\alpha 2$) を測定する。

[0009] そして、本発明は、厚み方向の片面のみに光半導体素子を搭載するための板状の光半導体装置用リードフレームであって、互いに隙間を隔てて配置される複数のプレート部を備えるとともに、上記隙間に、上記第 1 の要旨の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて充填し、硬化してなるリフレクタが形成されてなる光半導体装置用リードフレームを第 2 の要旨とする。また、本発明は、光半導体素子搭載領域を備え、それ自体の少なくとも一部で素子搭載領域の周囲を囲んだ状態でリフレクタが形成されてなる立体状の光半導体装置用リードフレームであって、上記リフレクタが、上記第 1 の要旨の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されてなる光半導体装置用リードフレームを第 3 の要旨とする。

[0010] さらに、本発明は、その片面に光半導体素子を搭載するための素子搭載領域を有するプレート部が、互いに隙間を隔てて配置され、上記素子搭載領域の所定位置に光半導体素子が搭載されてなる光半導体装置であって、上記隙間に、上記第 1 の要旨の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて充填し、硬化してなるリフレクタが形成されてなる光半導体装置を第 4 の要旨とする。また、本発明は、光半導体素子搭載領域を備え、それ自体の少なくとも一部で素子搭載領域の周囲を囲んだ状態でリフレクタが形成されてなる光半導体装置用リードフレームの所定位置に光半導体素子が搭載されてなる光半導体装置であって、上記リフレクタが、上記第 1 の要旨の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されてなる光半導体装置を第 5 の要旨とする。

[0011] そして、本発明は、裏面に複数の接続用電極が形成されてなる光半導体素子の側面に上記第 1 の要旨の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物からなるリフレクタが形成され、上記光半導体素子上部の発光面あるいは受光面が封止

層にて被覆されてなる封止型光半導体素子を第6の要旨とする。また、本発明は、配線回路基板の所定位置に、上記第6の要旨の封止型光半導体素子が、その接続用電極を介して搭載されてなる光半導体装置を第7の要旨とする。

[0012] 本発明者らは、高い初期光反射率に加えて、長期耐光性に優れた光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を得べく鋭意検討を重ねた。その研究の過程で、従来とは異なる視点から白色顔料を特定することを想起し、物性の一つであるバンドギャップに着目し、この物性にに基づき、更なる研究を重ねた。その結果、白色顔料として、バンドギャップ（禁制帯）が3.3～5.5 eVの範囲内のものを用いると、上記バンドギャップの範囲内であることにより、例えば、光半導体素子から発せられる光の吸収が抑制され、また白色顔料自体の着色も抑制されて、高い光反射率を維持することとなり、結果、高い初期光反射率のみならず、長期耐光性に優れたリフレクタ形成材料となりうる熱硬化性樹脂組成物が得られることを見出した。

発明の効果

[0013] このように、本発明は、前記熱硬化性樹脂（A）と、特定のバンドギャップ（禁制帯）を有する白色顔料（B）と、無機質充填剤（C）を含有する光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物である。このため、高い初期光反射率のみならず、優れた長期耐光性をも備えるようになる。したがって、上記光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いてリフレクタを形成してなる光半導体装置では、信頼性の高い光半導体装置が得られる。

[0014] そして、上記白色顔料（B）と無機質充填剤（C）の合計含有割合が特定範囲であり、かつ白色顔料（B）の含有割合が特定範囲であると、より一層優れた長期耐光性を備えるようになる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]光半導体装置の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]光半導体装置の他の構成を模式的に示す平面図である。

[図3]上記光半導体装置の他の構成を模式的に示す図2のX-X' 矢視断面図

である。

[図4]封止型光半導体素子の構成を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物（以下、「熱硬化性樹脂組成物」ともいう）は、例えば、先に述べたように、図1に示す光半導体装置あるいは後述の図2および図3に示す光半導体装置、図4に示す封止型光半導体素子の、リフレクタ4，11，15形成材料として用いられるものであって、熱硬化性樹脂（A成分）と、特定の白色顔料（B成分）と、無機質充填剤（C成分）とを用いて得られるものであり、通常、液状、あるいはシート状、粉末状、もしくはその粉末を打錠したタブレット状にしてリフレクタ4，11，15形成材料に供される。

[0017] 〈A：熱硬化性樹脂〉

上記熱硬化性樹脂（A成分）としては、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂等があげられる。これらは単独でもしくは併せて用いられる。

[0018] 上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、モノグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントインエポキシ樹脂等の含窒素環エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールF型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、アルキル置換ビスフェノール等のジグリシジルエーテル、ジアミノジフェニルメタンおよびイソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリンとの反応により得られるグリシジルアミン型エポキシ樹脂、オレフィン結合を過酢酸等の過酸で酸化して得られる線状脂肪族および脂環式エポキシ樹脂、低吸水性硬化体タイプの主流であるビスフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロ環型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂等があげられる。これらは単独でもしく

は2種以上併せて用いることができる。これらエポキシ樹脂の中でも、透明性および耐変色性に優れるという点から、脂環式エポキシ樹脂や、トリグリシジルイソシアヌレート等のイソシアヌル環構造を有するものを単独でもしくは併せて用いることが好ましい。同様の理由から、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ナジック酸、メチルナジック酸等のジカルボン酸のジグリシジルエステルも好適である。また、芳香環が水素化された脂環式構造を有する核水素化トリメリット酸、核水素化ピロメリット酸等のグリシジルエステル等もあげられる。

[0019] 上記エポキシ樹脂としては、常温で固形であっても液状であってもよいが、一般に、使用するエポキシ樹脂の平均エポキシ当量が90～1000のものが好ましく、また、固形の場合には、取り扱い性の利便性の観点から、軟化点が50～160℃のものが好ましい。すなわち、エポキシ当量が小さすぎると、熱硬化性樹脂組成物硬化物が脆くなる場合がある。また、エポキシ当量が大きすぎると、熱硬化性樹脂組成物硬化物のガラス転移温度（ T_g ）が低くなる傾向がみられるからである。

[0020] 熱硬化性樹脂（A成分）として上記エポキシ樹脂を用いる際には、通常、硬化剤が用いられる。上記硬化剤としては、例えば、酸無水物系硬化剤、イソシアヌル酸誘導体系硬化剤等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。これらのなかでも、耐熱性および耐光性の観点から、酸無水物系硬化剤を用いることが好ましい。

[0021] 上記酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ナフタレンー1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、およびその核水素化物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、シクロヘキサノー1, 2, 3-トリカルボン酸-2, 3-無水物、およびその位置異性体、シクロヘキサノー1, 2, 3, 4-テトラカルボ

ン酸-3, 4-無水物、およびその位置異性体、無水ナジック酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、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等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。また、飽和脂肪鎖骨格、不飽和脂肪鎖骨格、またはシリコーン骨格の末端基、ないし、側鎖としてこれら酸無水物を有するオリゴマーも単独で、もしくは2種以上併せて、および、上記酸無水物と併せて用いることができる。これら酸無水物系硬化剤の中でも、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸を用いることが好ましい。さらに、酸無水物系硬化剤としては、無色ないし淡黄色の酸無水物系硬化剤が好ましい。また、上記酸無水物の加水分解物であるカルボン酸を併用してもよい。

[0022] また、上記イソシアヌル酸誘導体系硬化剤としては、例えば、1, 3, 5-トリス(1-カルボキシメチル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3-カルボキシプロピル)イソシアヌレート、1, 3-ビス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。さらに、イソシアヌル酸誘導体系硬化剤としては、無色ないし淡黄色の硬化剤が好ましい。

[0023] ここで、上記エポキシ樹脂と上記硬化剤との配合割合は、エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して、硬化剤中におけるエポキシ基と反応可能な活性基(酸無水基あるいはカルボキシル基)が0.4~1.4当量となるよう設定することが好ましく、より好ましくは0.6~1.2当量である。すなわち、活性基が少なすぎると、熱硬化性樹脂組成物の硬化速度が遅くなるとともに、その硬化物のガラス転移温度(T_g)が低くなる傾向がみられ、活性基が多すぎると耐湿性が低下する傾向がみられるからである。

[0024] また、その目的および用途に応じて、上述の上記酸無水物系硬化剤および

イソシアヌル酸誘導体系硬化剤以外の他のエポキシ樹脂用硬化剤、例えば、フェノール系硬化剤、アミン系硬化剤、上記酸無水物系硬化剤をアルコールで部分エステル化したもの等の硬化剤を、単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。なお、これら硬化剤を用いる場合においても、その配合割合は、上述のエポキシ樹脂と硬化剤との配合割合（当量比）に準じればよい。

[0025] つぎに、上記熱硬化性樹脂（A成分）として上記シリコーン樹脂を用いる場合について述べる。上記シリコーン樹脂としては、少なくとも触媒を含有し、具体的には、触媒およびシリコーン樹脂を含有する。上記触媒は、例えば、シリコーン樹脂の反応を促進させてシリコーン樹脂を硬化させる硬化触媒であって、好ましくは、後述するシリコーン樹脂のヒドロシリル化反応を促進させてシリコーン樹脂をヒドロシリル付加により硬化させるヒドロシリル化触媒である。そして、上記触媒は、遷移金属を含有し、上記遷移金属としては、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の白金族元素、好ましくは、白金があげられる。具体的には、触媒としては、触媒が白金を含有する場合には、例えば、白金黒、塩化白金、塩化白金酸等の無機白金、例えば、白金－オレフィン錯体、白金－カルボニル錯体、白金－アセチルアセテート等の白金錯体等があげられ、好ましくは、白金錯体があげられる。より具体的には、白金錯体としては、例えば、白金－ビニルシロキサン錯体、白金－テトラメチルジビニルジシロキサン錯体、白金－カルボニルシクロビニルメチルシロキサン錯体、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金－シクロビニルメチルシロキサン錯体、白金－オクタナル／オクタノール錯体等があげられる。なお、上記触媒は、後述のシリコーン樹脂と区別して配合される態様や、シリコーン樹脂を構成する成分としてシリコーン樹脂に含有される態様がある。

[0026] 上記触媒中の遷移金属の含有割合（濃度）は、シリコーン樹脂全体に対して、質量基準で、好ましくは0.1～500ppm、より好ましくは0.15～100ppm、さらに好ましくは0.2～50ppm、特に好ましくは

0.3～10ppmである。

[0027] 上記シリコン樹脂は、触媒によって反応が促進されて硬化する硬化性シリコン樹脂であって、例えば、1段階硬化型シリコン樹脂、2段階硬化型シリコン樹脂等の熱硬化性シリコン樹脂等があげられる。

[0028] 上記2段階硬化型シリコン樹脂は、2段階の反応機構を有しており、1段階目の反応でBステージ化（半硬化）し、2段階目の反応でCステージ化（完全硬化）する熱硬化性シリコン樹脂である。なお、上記Bステージとは、熱硬化性シリコン樹脂が、溶剤に可溶なAステージと、完全硬化したCステージとの間の状態であって、硬化およびゲル化がわずかに進行し、溶剤に膨潤するが完全に溶解せず、加熱によって軟化するが溶融しない状態である。

[0029] 上記1段階硬化型シリコン樹脂は、1段階の反応機構を有しており、1段階目の反応で完全硬化する熱硬化性シリコン樹脂である。上記1段階硬化型シリコン樹脂としては、例えば、特開2012-124428号公報に開示される付加反応硬化型ポリオルガノポリシロキサンがあげられる。具体的には、付加反応硬化型ポリオルガノポリシロキサンは、例えば、エチレン系不飽和炭化水素基含有ケイ素化合物およびヒドロシリル基含有ケイ素化合物を含有する。

[0030] 上記エチレン系不飽和炭化水素基含有ケイ素化合物として、例えば、分子内に2個以上のビニル基を有するビニル基含有ポリオルガノシロキサン、好ましくは、両末端ビニルポリジメチルシロキサンがあげられる。

[0031] 上記ヒドロシリル基含有ケイ素化合物として、例えば、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するヒドロシリル基含有ポリオルガノシロキサン、好ましくは、両末端ヒドロシリルポリジメチルシロキサン、両末端トリメチルシリル封鎖メチルヒドロシロキサージメチルシロキサンコポリマー等があげられる。

[0032] 上記2段階硬化型シリコン樹脂としては、例えば、縮合反応と付加反応との2つの反応系を有する縮合反応・付加反応硬化型シリコン樹脂等があ

げられる。このような縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂は、触媒を含有しており、例えば、シラノール両末端ポリシロキサン、アルケニル基含有トリアルコキシシラン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、縮合触媒およびヒドロシリル化触媒を含有する第1の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂、

例えば、シラノール基両末端ポリシロキサン、エチレン系不飽和炭化水素基含有ケイ素化合物、エチレン系不飽和炭化水素基含有ケイ素化合物、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、縮合触媒およびヒドロシリル化触媒を含有する第2の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂、

例えば、両末端シラノール型シリコーンオイル、アルケニル基含有ジアルコキシアルキルシラン、オルガノハイドロジェンポリシロキサン、縮合触媒およびヒドロシリル化触媒を含有する第3の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂、

例えば、1分子中に少なくとも2個のアルケニルシリル基を有するオルガノポリシロキサン、1分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有するオルガノポリシロキサン、ヒドロシリル化触媒および硬化遅延剤を含有する第4の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂、

例えば、少なくとも2つのエチレン系不飽和炭化水素基と少なくとも2つのヒドロシリル基とを1分子中に併有する第1オルガノポリシロキサン、エチレン系不飽和炭化水素基を含まず、少なくとも2つのヒドロシリル基を1分子中に有する第2オルガノポリシロキサン、ヒドロシリル化触媒およびヒドロシリル化抑制剤を含有する第5の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂、

例えば、少なくとも2つのエチレン系不飽和炭化水素基と少なくとも2つのシラノール基とを1分子中に併有する第1オルガノポリシロキサン、エチレン系不飽和炭化水素基を含まず、少なくとも2つのヒドロシリル基を1分子中に有する第2オルガノポリシロキサン、ヒドロシリル化抑制剤、および、ヒドロシリル化触媒を含有する第6の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン

樹脂、

例えば、ケイ素化合物、および、ホウ素化合物またはアルミニウム化合物を含有する第7の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂、

例えば、ポリアルミノシロキサンおよびシランカップリング剤を含有する第8の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂等があげられる。

これら縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂は、単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0033] 上記縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂として、好ましくは、上記第2の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂があげられ、具体的には、特開2010-265436号公報等に詳細に記載されており、例えば、シラノール基両末端ポリジメチルシロキサン、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、ジメチルポリシロキサン-c o -メチルヒドロジェンポリシロキサン、水酸化テトラメチルアンモニウムおよび白金-カルボニル錯体を含有する。具体的には、上記第2の縮合反応・付加反応硬化型シリコーン樹脂を調製するには、例えば、まず、縮合原料であるエチレン系不飽和炭化水素基含有ケイ素化合物およびエチレン系不飽和炭化水素基含有ケイ素化合物と、縮合触媒とを一度に加え、ついで、付加原料であるオルガノヒドロジェンポリシロキサンを加え、その後、ヒドロシリル化触媒(付加触媒)を加えることにより調製することができる。

[0034] 〈B：特定の白色顔料〉

上記A成分とともに用いられる特定の白色顔料(B成分)としては、バンドギャップ(禁制帯)が3.3~5.5 eVである白色顔料が用いられる。このバンドギャップとは、その結晶のバンド構造における価電子帯の上端から、伝導帯の下端までの間のエネルギー差をいい、各単体、化合物およびそれらの結晶系に固有の値である。上記特定範囲のバンドギャップを有する白色顔料(B成分)としては、具体的には、単体では、ダイヤモンド(バンドギャップ5.5 eV、屈折率2.4)等があげられ、酸化物としては、酸化

亜鉛（バンドギャップ3.3 eV、屈折率2.0）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）（バンドギャップ4～5 eV、屈折率2.1）、酸化セリウム（バンドギャップ3.4 eV、屈折率2.2）、酸化スズ（Ⅰ）（バンドギャップ3.8 eV、屈折率2.0）、酸化ニッケル（バンドギャップ4 eV、屈折率2.2）、酸化アルミニウム（バンドギャップ5 eV、屈折率1.8）等があげられる。また、窒化物としては、窒化ガリウム（バンドギャップ3.4 eV、屈折率2.4）、窒化ケイ素（バンドギャップ5 eV、屈折率2.0）、窒化ホウ素（六方晶）（バンドギャップ5 eV、屈折率1.8）等があげられる。さらに、硫化物としては、硫化亜鉛（ウルツ）（バンドギャップ3.9 eV、屈折率2.4）等があげられる。そして、長期耐光性のみならず初期光反射率の観点から、屈折率が2.0～3.0のものが好ましい。さらに、着色が少なく、化学的安定性、安全性、価格を含む入手容易性、および生産性の観点から、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）が好ましく用いられ、酸化ジルコニウム、特に単斜晶の酸化ジルコニウムが好ましく用いられる。さらに、その中でも、流動性という観点から、平均粒径が0.01～50 μm のものをを用いることが好ましく、0.01～30 μm のものをを用いることがより好ましい。なお、上記平均粒径は、例えば、レーザー回折散乱式粒度分布計を用いて測定することができる。また、光反射率の観点から、白色顔料に含まれる不純物の中でも Fe_2O_3 の含有量が0.01質量%以下であることが好ましい。

[0035] 上記特定の白色顔料（B成分）の配合割合は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、好ましくは3～50体積%であり、より好ましくは5～30体積%である。すなわち、B成分の含有割合が少なすぎると、十分な光反射性、特に優れた初期光反射率が得られ難くなる傾向がみられる。B成分の含有割合が多すぎると、著しい増粘により混練等での熱硬化性樹脂組成物の作製に関して困難が生じる可能性がみられるからである。

[0036] 〈C：無機質充填剤〉

上記A～B成分とともに用いられる無機質充填剤（C成分）としては、

例えば、石英ガラス粉末、タルク、熔融シリカ粉末や結晶性シリカ粉末等のシリカ粉末、アルミナ粉末、窒化アルミニウム粉末、窒化ケイ素粉末等があげられる。中でも、線膨張係数の低減等の観点から、熔融シリカ粉末を用いることが好ましく、特に高充填性および高流動性という観点から、熔融球状シリカ粉末を用いることが好ましい。なお、無機質充填剤（C成分）は、上記特定の白色顔料（B成分）を除く。上記無機質充填剤（C成分）の粒径およびその分布に関しては、上記特定の白色顔料（B成分）の粒径およびその分布との組み合わせを、熱硬化性樹脂組成物をトランスファー成形等により成形する際のバリ等が最も低減するように配慮することが好ましい。具体的には、無機質充填剤（C成分）の平均粒径は、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $10 \sim 80 \mu\text{m}$ である。なお、上記平均粒径は、前述と同様、例えば、レーザー回折散乱式粒度分布計を用いて測定することができる。

[0037] そして、上記無機質充填剤（C成分）の含有割合においては、上記特定の白色顔料（B成分）と無機質充填剤（C成分）の合計の含有割合が、熱硬化性樹脂組成物全体の $10 \sim 90$ 体積%となるように設定することが好ましい。より好ましくは $60 \sim 90$ 体積%であり、特に好ましくは $65 \sim 85$ 体積%である。すなわち、上記合計の含有割合が少なすぎると、成形時に反りが発生する等の問題が生じる傾向がみられる。また、合計の含有割合が多すぎると、配合成分を混練する際、混練機に多大な負荷がかかり、混練が不可能となる傾向がみられ、結果、成形材料である熱硬化性樹脂組成物を作製することが困難となる傾向がみられる。

[0038] さらに、上記特定の白色顔料（B成分）と無機質充填剤（C成分）の混合割合は、初期光反射率の観点から、体積比で、 $(C \text{ 成分}) / (B \text{ 成分}) = 1 \sim 36$ であることが好ましく、特に好ましくは $2 \sim 30$ である。すなわち、B成分とC成分の混合割合が、上記範囲を外れ、体積比が小さすぎると、熱硬化性樹脂組成物の熔融粘度が上昇して混練が困難になる傾向がみられ、体積比が大きすぎると、熱硬化性樹脂組成物の初期光反射率が低下する傾向が

みられる。

[0039] 〈他の添加剤〉

そして、本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上記 A～C 成分以外に、必要に応じて、硬化促進剤、離型剤、シラン化合物を配合することができる。さらには、変性剤（可塑剤）、酸化防止剤、難燃剤、脱泡剤、レベリング剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を適宜配合することができる。

[0040] 上記硬化促進剤は、上記熱硬化性樹脂（A 成分）がエポキシ樹脂の場合に用いることができ、硬化促進剤としては、例えば、1，8－ジアザビスクロ [5. 4. 0] ウンデセン－7、トリエチレンジアミン、トリ－2，4，6－ジメチルアミノメチルフェノール、N，N－ジメチルベンジルアミン、N，N－ジメチルアミノベンゼン、N，N－ジメチルアミノシクロヘキサン等の 3 級アミン類、2－エチル－4－メチルイミダゾール、2－メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフルオロボレート、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、テトラ－n－ブチルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、メチルトリブチルホスホニウムジメチルホスホエート、テトラフェニルホスホニウム－o，o－ジエチルホスホロジチオエート、テトラ－n－ブチルホスホニウム－o，o－ジエチルホスホロジチオエート等のリン化合物、トリエチレンジアンモニウム・オクチルカルボキシレート等の 4 級アンモニウム塩、有機金属塩類、およびこれらの誘導体等があげられる。これらは単独でもしくは 2 種以上併せて用いられる。これら硬化促進剤の中では、3 級アミン類、イミダゾール類、リン化合物を用いることが好ましい。その中でも、着色が少ない硬化物を得るためには、リン化合物を用いることが特に好ましい。

[0041] 上記硬化促進剤の含有量は、上記熱硬化性樹脂（A 成分）に対して 0. 0 0 1～8 重量％に設定することが好ましく、より好ましくは 0. 0 1～5 重量％である。すなわち、硬化促進剤の含有量が少なすぎると、十分な硬化促進効果を得られない場合があり、また硬化促進剤の含有量が多すぎると、得

られる硬化物に変色が生じる傾向がみられるからである。

[0042] 上記離型剤としては、各種離型剤が用いられるが、中でもエーテル結合を有する離型剤を用いることが好ましく、例えば、下記の一般式（１）で表される構造式を備えた離型剤があげられる。

[0043] $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_k \cdot \text{CH}_2\text{O} (\text{CHR}_m \cdot \text{CHR}_n \cdot \text{O})_x \cdot \text{H} \cdots (1)$

[式（１）中、 R_m , R_n は水素原子または一価のアルキル基であり、両者は互いに同じであっても異なってもよい。また、 k は１～１００の正数であり、 x は１～１００の正数である。]

[0044] 上記式（１）において、 R_m , R_n は水素原子または一価のアルキル基であり、好ましくは k は１０～５０の正数、 x は３～３０の正数である。より好ましくは R_m および R_n は水素原子であり、 k は２８～４８の正数、 x は５～２０の正数である。すなわち、繰り返し数 k の値が小さすぎると、離型性が低下し、また繰り返し数 x の値が小さすぎると、分散性が低下するため、安定した強度と離型性が得られなくなる傾向がみられる。一方、繰り返し数 k の値が大きすぎると、融点が高くなるため混練が困難となり、熱硬化性樹脂組成物の製造工程において困難を生じる傾向がみられ、繰り返し数 x の値が大きすぎると、離型性が低下する傾向がみられるからである。

[0045] 上記離型剤の含有量は、熱硬化性樹脂組成物全体の０．００１～３重量％の範囲に設定することが好ましく、０．０１～２重量％の範囲に設定することがより好ましい。すなわち、離型剤の含有量が少なすぎたり、多すぎたりすると、硬化体の強度不足を招いたり、離型性の低下を引き起こす傾向がみられるからである。

[0046] 上記シラン化合物としては、シランカップリング剤やシランがあげられる。上記シランカップリング剤としては、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トリメトキシシラン、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エトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチル

トリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等があげられる。また、上記シランとしては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエチルシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、加水分解性基を含むシロキサン等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0047] 上記変性剤（可塑剤）としては、例えば、シリコーン類、アルコール類等があげられる。

[0048] 上記酸化防止剤としては、例えば、フェノール系化合物、アミン系化合物、有機硫黄系化合物、ホスフィン系化合物等があげられる。

[0049] 上記難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、臭素系難燃剤、窒素系難燃剤、リン系難燃剤等があげられ、さらに三酸化アンチモン等の難燃助剤を用いることもできる。

[0050] 上記消泡剤としては、例えば、シリコーン系等の従来公知の消泡剤があげられる。

[0051] 〈熱硬化性樹脂組成物〉

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、上記A～C成分、さらには硬化促進剤および離型剤、ならびに必要なに応じて用いられる各種添加剤を適宜配合した後、混練機等を用いて溶融混合し、ついで、これを冷却し固化して粉砕することにより粉末状の熱硬化性樹脂組成物を製造することができる。

[0052] そして、上記得られた熱硬化性樹脂組成物を、例えば、トランスファー成形または射出成形することで得られる硬化物としては、その光反射率が、波長450～800nmにおいて80%以上であることが好ましく、より好ましくは90%以上である。なお、上限は、通常100%である。具体的には

、上記硬化物の波長450nmにおける光反射率が85～98%であることが好ましい。上記光反射率は、例えば、つぎのようにして測定される。すなわち、厚み1mmの熱硬化性樹脂組成物の硬化物を、所定の硬化条件、例えば、175℃×2分間の成形後、175℃×3時間の後硬化にて作製し、室温（25±10℃）にて上記範囲内の波長での上記硬化物の光反射率を分光光度計（例えば、日本分光社製の分光光度計V-670）を用いることにより測定することができる。

[0053] 本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いてなる光半導体装置は、例えば、つぎのようにして製造される。すなわち、金属リードフレームをトランスファァー成形機の金型内に設置して上記熱硬化性樹脂組成物を用いてトランスファァー成形によりリフレクタを形成する。このようにして、光半導体素子搭載領域の周囲を囲うように環状のリフレクタが形成されてなる光半導体装置用の金属リードフレームを作製する。ついで、上記リフレクタの内部の、金属リードフレーム上の光半導体素子搭載領域に光半導体素子を搭載し、光半導体素子と金属リードフレームとをボンディングワイヤーを用いて電氣的に接続する。そして、上記光半導体素子を含むリフレクタの内側領域を、シリコーン樹脂等を用いて樹脂封止することにより封止樹脂層が形成される。このようにして、例えば、図1に示す立体状（カップ型）の光半導体装置が作製される。この光半導体装置は、前述のとおり、第1のプレート部1と第2のプレート部2とからなる金属リードフレームの第2のプレート部2上に光半導体素子3が搭載され、上記光半導体素子3の周囲を囲むように、本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる光反射用のリフレクタ4が形成されているという構成をとる。そして、上記金属リードフレームとリフレクタ4の内周面とで形成される凹部5には、光半導体素子3を封止する透明性を有する封止樹脂層6が形成されている。この封止樹脂層6には必要に応じて蛍光体が含有されている。図1において、7、8は金属リードフレームと光半導体素子3とを電氣的に接続するボンディングワイヤーである。

[0054] なお、本発明において、上記図1の金属リードフレームに代えて各種基板

を用いてもよい。上記各種基板としては、例えば、有機基板、無機基板、フレキシブルプリント基板等があげられる。また、上記トランスファー成形に変えて、射出成形によりリフレクタを形成してもよい。

[0055] また、上記構成と異なる光半導体装置として、板状の光半導体装置用リードフレームを用いた、例えば、図2および図3（図2のX-X' 矢視断面図）に示す光半導体装置があげられる。すなわち、この光半導体装置は、互いに間隔を設けて配置された金属リードフレーム10の厚み方向の片面の所定位置に光半導体素子3がそれぞれ搭載され、上記金属リードフレーム10間の隙間に本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる光反射用のリフレクタ11が形成されているという構成をとる。また、図3に示すように、金属リードフレーム10の隙間に本発明の熱硬化性樹脂組成物を充填し硬化してなるリフレクタ11が複数箇所形成されている。なお、図2および図3において、12は、上記光半導体素子3と金属リードフレーム10とを電氣的に接続するボンディングワイヤーである。このような光半導体装置は、上記金属リードフレーム10をトランスファー成形機の金型内に設置してトランスファー成形により、間隔を設けて配置された金属リードフレーム10の隙間および金属リードフレーム10の光半導体素子3搭載面とは反対面に形成された凹部に、熱硬化性樹脂組成物を充填し、硬化させることによりリフレクタ11をそれぞれ形成する。ついで、上記金属リードフレーム10の所定位置となる光半導体素子搭載領域に光半導体素子3を搭載した後、光半導体素子3と金属リードフレーム10とをボンディングワイヤー12を用いて電氣的に接続する。このようにして、図2および図3に示す光半導体装置が作製される。

[0056] 〈封止型光半導体素子〉

さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物をリフレクタ形成材料として用いた封止型光半導体素子を、図4に示す。すなわち、この封止型光半導体素子は、光半導体素子3の側面全面に本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる光反射用のリフレクタ15が形成され、さらに上記光半導体素子3の上部（発光面あるいは受光面）が封止層16にて被覆されているという構成をとる。図に

において、１７は接続用電極（バンプ）である。また、上記封止層１６はエポキシ樹脂やシリコン樹脂、あるいはガラスやセラミックス等の無機材料によって形成され、上記封止層１６には蛍光体が含有されていてもよいし蛍光体が配合されていないものであってもよい。

[0057] このような封止型光半導体素子３は、例えば、つぎのようにして製造することができる。すなわち、ダイシングテープ等の粘着面上にフリップチップタイプの光半導体（発光）素子３（例えば、青色ＬＥＤチップ等）を、その発光面とは反対面に設けられた接続用電極（バンプ）１７を上記テープ面に埋め込んだ状態で一定の間隔を設けて配置する。ついで、圧縮成形機，トランスファー成形機，または射出成形機を用いて上記光半導体素子３の側面全面、さらには発光面を本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて包埋する。そして、乾燥機等により後加熱を行なうことにより、上記熱硬化性樹脂組成物の熱硬化反応を完了させて光半導体素子３の側面全面に本発明の熱硬化性樹脂組成物からなる光反射用のリフレクタ１５を形成する。つぎに、発光面上に形成されたリフレクタ１５を研削して除去することにより発光面を露呈させ、この露呈した発光面上にシリコン樹脂等の封止材を、周囲をダム材にて囲った状態で注型する、あるいはシート状の封止材を発光面に貼付して封止層１６を形成する。つぎに、互いに光半導体素子３間の中央線をブレードダイサーを用いてダイシングすることにより個々の素子に個片化させる。そして、ダイシングテープを拡張延伸して粘着性を低減させ、ダイシングテープ上のリフレクタ１５が形成された封止型の光半導体素子３同士を完全に分離、個片化させることにより、図４に示す封止型の光半導体素子３を製造することができる。

[0058] このようにして得られる封止型の光半導体素子３を用いた構成の光半導体装置としては、例えば、配線回路基板の回路が形成された所定位置に、上記光半導体素子３の接続用電極１７を介して搭載してなる構成を備えた光半導体装置があげられる。

実施例

[0059] つぎに、実施例について比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

[0060] まず、熱硬化性樹脂組成物の作製に先立って下記に示す各成分を準備した。

[0061] [エポキシ樹脂]

トリグリシジルイソシアヌレート（エポキシ当量 100）

[0062] [硬化性成分]

4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（酸無水物当量 168）

[0063] [白色顔料 b1]

酸化亜鉛（バンドギャップ 3.3 eV、屈折率 2.0、平均粒径 2.9 μm ）（ハクスイテック社製、酸化亜鉛 1 種）

[白色顔料 b2]

酸化ジルコニウム（バンドギャップ 4~5 eV、屈折率 2.1、平均粒径 4.3 μm 、 Fe_2O_3 含有量 0.001 質量%、単斜晶）（第一稀元素化学工業社製、SG 酸化ジルコニウム）

[白色顔料 b']

ルチル型酸化チタン（バンドギャップ 3.0 eV、屈折率 2.7、単一粒径 0.2 μm ）（石原産業社製、CR-97）

[0064] [無機質充填剤]

溶融球状シリカ粉末（平均粒径 20 μm ）

[0065] [硬化促進剤]

テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド

[0066] [離型剤]

C（炭素数）>14、エトキシ化アルコール／エチレンホモポリマー（丸菱油化学工業社製、UNT750）

[カップリング剤]

3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業社製、KBM-403）

[0067] [実施例 1 ～ 15、比較例 1]

後記の表 1 ～ 表 3 に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ニーダーで熔融混練（温度 100 ～ 130℃）を行ない、熟成した後、室温（25℃）まで冷却して粉碎することにより目的とする粉末状の熱硬化性樹脂組成物を作製した。

[0068] このようにして得られた実施例および比較例の熱硬化性樹脂組成物を用い、下記の方法に従って各種評価〔初期光反射率、長期耐光性〕の測定を行った。その結果を後記の表 1 ～ 表 3 に示す。

[0069] [初期光反射率]

上記各熱硬化性樹脂組成物を用い、厚み 1 mm の試験片を所定の硬化条件（条件：175℃×2 分間の成形＋175℃×3 時間キュア）にて作製し、この試験片（硬化物）を用いて、室温（25℃）での光反射率を測定した。なお、測定装置として日本分光社製の分光光度計 V-670 を使用して、波長 450 nm の光反射率を室温（25℃）にて測定した。

[0070] [長期耐光性]

上記と同様にして作製した各試験片を用い、波長 600 nm の光反射率を室温（25℃）にて測定した。その後、その試験片を 110℃ のホットプレートで加熱した状態で、436 nm の光を 1 W/cm² の強さで 15 分間照射した後に、上記と同様にして波長 600 nm の光反射率を測定した（加速試験）。そして、上記加速試験前後での光反射率の低下度（加熱・光照射後の光反射率－加熱・光照射前の光反射率）を算出した。なお、測定には、上記と同様、日本分光社製の分光光度計 V-670 を使用した。上記光反射率の低下度において、実施例 11 ～ 13, 15 に関しては、0 を超えた値が測定・算出されたが、上記値は測定誤差であり、実質的には 0 以下になることから表中には「0」と記載した。

[0071]

[表1]

(重量部)

		実 施 例						
		1	2	3	4	5	6	7
エポキシ樹脂 (A)		100	100	100	100	100	100	100
硬化剤		132	132	132	132	132	132	132
白色顔料 b 1 (B)		155	310	463	364	220	439	551
白色顔料 b 2 (B)		—	—	—	—	—	—	—
白色顔料 b' (B)		—	—	—	—	—	—	—
無機質充填剤 (C)		726	670	602	858	1210	1122	1515
硬化促進剤		1	1	1	1	1	1	1
離型剤		3	3	3	3	3	3	3
カップリング剤		4	3	3	4	6	5	7
無機質充填剤と白色顔料の含有割合*	体積%	65	65	65	70	75	75	80
	重量%	78	80	81	83	85	86	89
白色顔料の含有割合*	体積%	5	10	15	10	5	10	10
	重量%	14	25	35	25	13	24	24
無機質充填剤／白色顔料の混合割合 (体積比)		11.9	5.5	3.3	6.0	14.0	6.5	7.0
無機質充填剤／白色顔料の混合割合 (重量比)		4.7	2.2	1.3	2.4	5.5	2.6	2.7
初期光反射率 (%)		92	93	93	93	91	92	91
長期耐光性		-2.1	-3.0	-1.1	-2.1	-2.4	-2.6	-2.5

* : 熱硬化性樹脂組成物 (エポキシ樹脂組成物) 全体に対する含有割合

[0072]

[表2]

(重量部)

		実 施 例		
		8	9	10
エポキシ樹脂(A)		100	100	100
硬化剤		132	132	132
白色顔料 b 1 (B)		93	132	166
白色顔料 b 2 (B)		—	—	—
白色顔料 b' (B)		—	—	—
無機質充填剤(C)		756	1240	1670
硬化促進剤		1	1	1
離型剤		3	3	3
カップリング剤		4	6	8
無機質充填剤と白色顔料の含有割合*	体積%	65	75	80
	重量%	77	84	88
白色顔料の含有割合*	体積%	3	3	3
	重量%	9	8	8
無機質充填剤／白色顔料の混合割合 (体積比)		20.7	23.9	25.6
無機質充填剤／白色顔料の混合割合 (重量比)		8.1	9.4	10.1
初期光反射率 (%)		90	90	90
長期耐光性		-2.4	-1.6	-2.0

* : 熱硬化性樹脂組成物 (エポキシ樹脂組成物)
全体に対する含有割合

[表3]

(重量部)

		実 施 例					比較例 1
		1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	
エポキシ樹脂(A)		100	100	100	100	100	100
硬化剤		132	132	132	132	132	132
白色顔料 b 1 (B)		—	—	—	—	—	—
白色顔料 b 2 (B)		468	360	310	150	510	—
白色顔料 b' (B)		—	—	—	—	—	405
無機質充填剤(C)		600	630	650	710	1450	1519
硬化促進剤		1	1	1	1	1	1
離型剤		3	3	3	3	3	3
カップリング剤		3	3	3	3	3	7
無機質充填剤と白色顔料の含有割合*	体積%	65	64	64	64	80	80
	重量%	82	80	81	78	89	88
白色顔料の含有割合*	体積%	15	10	11	5	9	10
	重量%	36	26	29	14	23	19
無機質充填剤／白色顔料の混合割合 (体積比)		3.4	5.6	4.7	12.7	7.6	7.2
無機質充填剤／白色顔料の混合割合 (重量比)		1.3	2.1	1.8	4.7	2.8	3.8
初期光反射率 (%)		95	94	93	89	92	93
長期耐光性		0	0	0	-0.3	0	-6.3

* : 熱硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物）全体に対する含有割合

[0074] 上記結果から、特定の白色顔料を配合してなる実施例品は、高い初期光反射率のみならず、長期耐光性に関しても優れた結果が得られた。

[0075] これに対して、バンドギャップが特定範囲を外れ小さい値である酸化チタ

ンを用いた比較例 1 品は、初期光反射率に関しては実施例品と同程度の高い測定結果が得られたが、長期耐光性に劣る結果となった。

[0076] [光半導体（発光）装置の作製]

つぎに、上記実施例品である粉末を打錠したタブレット状の熱硬化性樹脂組成物を用いて、図 1 に示す構成の光半導体（発光）装置を製造した。すなわち、銅（銀メッキ）製の複数の対となった第 1 のプレート部 1 と第 2 のプレート部 2 を有する金属リードフレームをトランスファー成形機の金型内に設置し、上記熱硬化性樹脂組成物を用いてトランスファー成形（条件：175℃×2 分間の成形+175℃×3 時間キュア）を行なうことにより、図 1 に示す、金属リードフレームの所定位置にリフレクタ 4 を形成した。ついで、光半導体（発光）素子（大きさ：0.5mm×0.5mm）3 を搭載し、この光半導体素子 3 と上記金属リードフレームをボンディングワイヤー 7, 8 にて電氣的に接続することにより、リフレクタ 4 と、金属リードフレームと、光半導体素子 3 とを備えたユニットを製造した。

[0077] つぎに、上記金属リードフレームとリフレクタ 4 の内周面とで形成される凹部 5 に、シリコン樹脂（信越シリコン社製、KER-2500）を充填して上記光半導体素子 3 を樹脂封止（成形条件：150℃×4 時間）することにより透明な封止樹脂層 6 を形成し、リフレクタごとにダイシングにより個片化し、図 1 に示す光半導体（発光）装置を作製した。得られた光半導体（発光）装置は、高い初期光反射率とともに、長期耐光性に優れたリフレクタ 4 を備えており、高信頼性を備えた良好なものが得られた。

[0078] また、前述の図 2 および図 3 に示す光半導体装置、および、図 4 に示す封止型光半導体素子におけるリフレクタ 11, 15 形成材料として、上記実施例品である粉末を打錠したタブレット状の熱硬化性樹脂組成物を用い、前述の製造方法に従って、図 2 および図 3 に示す光半導体装置、および、図 4 に示す封止型光半導体素子を作製した。得られた光半導体装置は、上記と同様、高信頼性を備えた良好なものが得られた。一方、上記得られた封止型光半導体素子を、配線回路基板の回路が形成された所定位置に、上記封止型光半

導体素子の接続用電極を介して搭載することにより光半導体装置を作製した。得られた光半導体装置は、上記と同様、高信頼性を備えた良好なものが得られた。

[0079] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物は、光半導体装置に内蔵された光半導体素子から発する光を反射させるリフレクタの形成材料として有用である。

符号の説明

- [0081]
- 1 第1のプレート部
 - 2 第2のプレート部
 - 3 光半導体素子
 - 4, 11, 15 リフレクタ
 - 5 凹部
 - 6, 封止樹脂層
 - 7, 8, 12 ボンディングワイヤー
 - 10 金属リードフレーム
 - 16 封止層

請求の範囲

- [請求項1] 下記の測定方法（ $\times$ ）にて測定されてなる、光反射率の低下度（ $\alpha_2 - \alpha_1$ ）が $-5 \sim 0$ の範囲であることを特徴とする光半導体リフレクタ用エポキシ樹脂組成物。
- （ $\times$ ）所定の硬化条件（条件： $175^\circ\text{C} \times 2$ 分間の成形＋ $175^\circ\text{C} \times 3$ 時間キュア）にして作製してなる厚み 1 mm の試験片を用い、室温（ 25°C ）下での波長 600 nm の光反射率（ α_1 ）を測定するとともに、その試験片を 110°C のホットプレートで加熱した状態で、波長 436 nm の光を $1\text{ W}/\text{cm}^2$ の強さで 15 分間照射した後、室温（ 25°C ）下での波長 600 nm の光反射率（ α_2 ）を測定する。
- [請求項2] 下記の（A）～（C）を含有することを特徴とする光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物。
- （A）熱硬化性樹脂。
- （B）バンドギャップ（禁制帯）が $3.3 \sim 5.5\text{ eV}$ である白色顔料。
- （C）無機質充填剤。
- [請求項3] 上記（B）の屈折率が $2.0 \sim 3.0$ である請求項2記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 上記（B）が、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび硫化亜鉛からなる群から選ばれた少なくとも一つである請求項2または3記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 上記（B）が、酸化ジルコニウムである請求項2または3記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 上記（B）および（C）の合計の含有割合が、熱硬化性樹脂組成物全体の $10 \sim 90$ 体積％であり、かつ（B）の含有割合が熱硬化性樹脂組成物全体の $3 \sim 50$ 体積％である請求項2～5のいずれか一項に記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 厚み方向の片面のみに光半導体素子を搭載するための板状の光半導

体装置用リードフレームであって、互いに隙間を隔てて配置される複数のプレート部を備えるとともに、上記隙間に、請求項 2～6 のいずれか一項に記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて充填し、硬化してなるリフレクタが形成されてなることを特徴とする光半導体装置用リードフレーム。

[請求項 8] 光半導体素子搭載領域を備え、それ自体の少なくとも一部で素子搭載領域の周囲を囲んだ状態でリフレクタが形成されてなる立体状の光半導体装置用リードフレームであって、上記リフレクタが、請求項 2～6 のいずれか一項に記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されてなることを特徴とする光半導体装置用リードフレーム。

[請求項 9] 上記リフレクタが、リードフレームの片面にのみ形成されている請求項 8 記載の光半導体装置用リードフレーム。

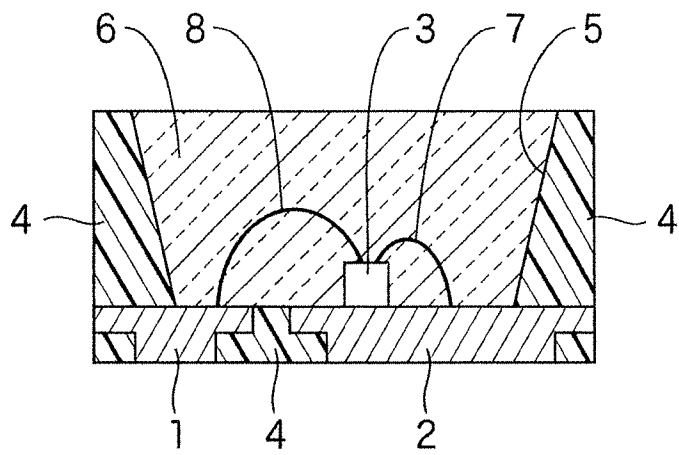
[請求項 10] 上記リフレクタがトランスファー成形または射出成形により光半導体装置用リードフレームに形成されてなる請求項 7～9 のいずれか一項に記載の光半導体装置用リードフレーム。

[請求項 11] その片面に光半導体素子を搭載するための素子搭載領域を有するプレート部が、互いに隙間を隔てて配置され、上記素子搭載領域の所定位置に光半導体素子が搭載されてなる光半導体装置であって、上記隙間に、請求項 2～6 のいずれか一項に記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて充填し、硬化してなるリフレクタが形成されてなることを特徴とする光半導体装置。

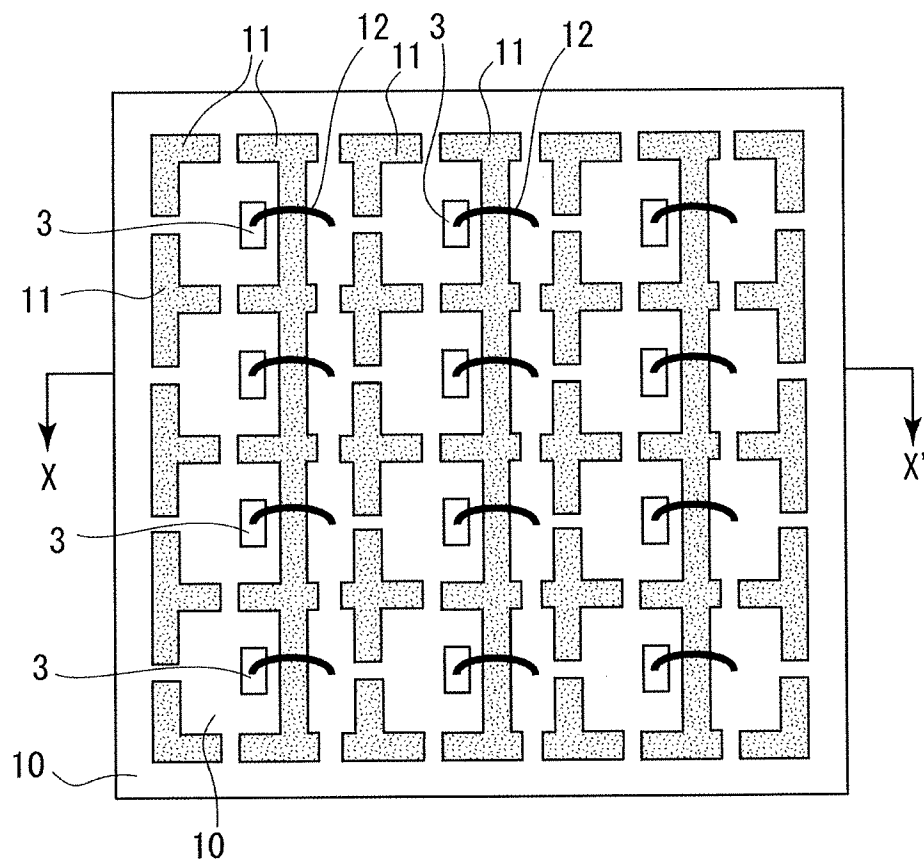
[請求項 12] 光半導体素子搭載領域を備え、それ自体の少なくとも一部で素子搭載領域の周囲を囲んだ状態でリフレクタが形成されてなる光半導体装置用リードフレームの所定位置に光半導体素子が搭載されてなる光半導体装置であって、上記リフレクタが、請求項 2～6 のいずれか一項に記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されてなることを特徴とする光半導体装置。

- [請求項13] リフレクタで囲まれた光半導体素子を含む領域をシリコン樹脂にて樹脂封止されてなる請求項 1 2 記載の光半導体装置。
- [請求項14] 裏面に複数の接続用電極が形成されてなる光半導体素子の側面に請求項 2 ～ 6 のいずれか一項に記載の光半導体装置用熱硬化性樹脂組成物からなるリフレクタが形成され、上記光半導体素子上部の発光面あるいは受光面が封止層にて被覆されてなることを特徴とする封止型光半導体素子。
- [請求項15] 配線回路基板の所定位置に、請求項 1 4 記載の封止型光半導体素子が、その接続用電極を介して搭載されてなる光半導体装置。

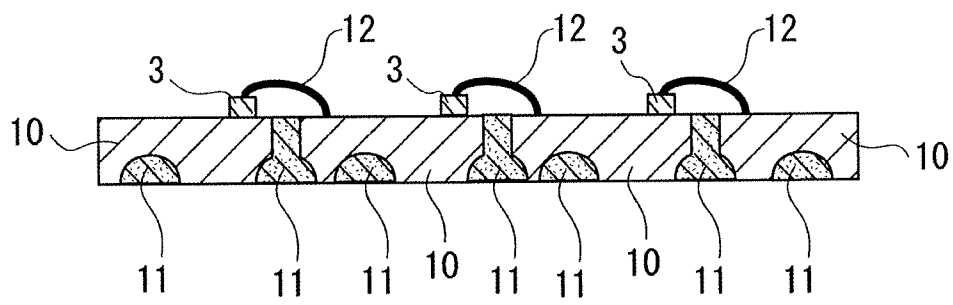
[図1]



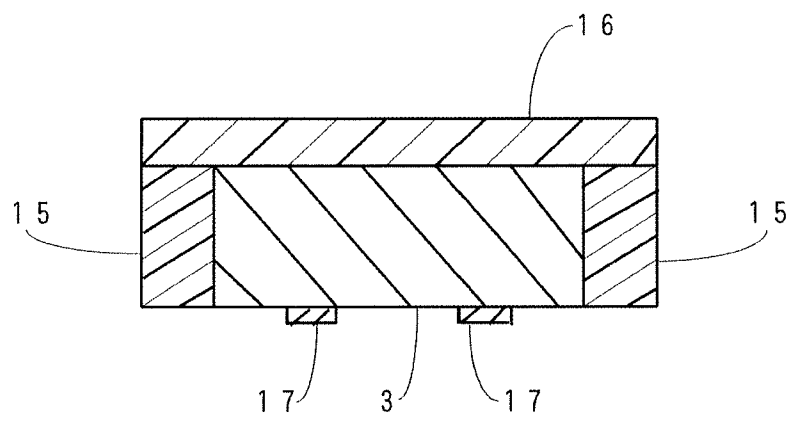
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L33/60(2010.01) 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) H01L33/00-33/64		
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 1996-2014 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014		
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.
X Y	JP 2013-40343 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 February 2013 (28.02.2013), paragraphs [0020], [0025], [0079] to [0083]; fig. 3 to 5 (Family: none)	1-12 13-15
A	JP 2013-91809 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), paragraphs [0046], [0049], [0050], [0065] to [0067]; fig. 2 & JP 2009-30019 A	1-15
A	JP 2010-47740 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), paragraphs [0067], [0068], [0101], [0102] (Family: none)	1-15
☒ 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 19 May, 2014 (19.05.14)		Date of mailing of the international search report 03 June, 2014 (03.06.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/061303

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-222315 A (Nitto Denko Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), paragraphs [0028], [0078]; fig. 9(e) & US 2012/0261699 A1 & EP 2511965 A2 & CN 102738362 A & KR 10-2012-0117660 A & TW 201242113 A	13-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L33/60(2010.01)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（I P C）） Int.Cl. H01L33/00-33/64			
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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 請求項の番号
X	JP 2013-40343 A（日立化成株式会社）2013.02.28,		1-12
Y	[0020][0025][0079]-[0083], 図 3-5（ファミリーなし）		13-15
A	JP 2013-91809 A（日立化成株式会社）2013.05.16, [0046][0049][0050][0065]-[0067], 図 2 & JP 2009-30019 A		1-15
A	JP 2010-47740 A（日立化成株式会社）2010.03.04, [0067][0068][0101][0102]（ファミリーなし）		1-15
☒ 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 19.05.2014		国際調査報告の発送日 03.06.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 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） 村井 友和 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 3207

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求項の番号
Y	JP 2012-222315 A (日東電工株式会社) 2012.11.12, [0028][0078], 図 9(e) & US 2012/0261699 A1 & EP 2511965 A2 & CN 102738362 A & KR 10-2012-0117660 A & TW 201242113 A	13-15