

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5550230号
(P5550230)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月30日 (2014. 5. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 59/18 (2006. 01)
H O 1 L 33/48 (2010. 01)C O 8 G 59/18
H O 1 L 33/00 4 0 0

請求項の数 13 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-320018 (P2008-320018)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成20年12月16日 (2008. 12. 16)		日立化成株式会社
(65) 公開番号	特開2010-47740 (P2010-47740A)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
(43) 公開日	平成22年3月4日 (2010. 3. 4)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成23年10月14日 (2011. 10. 14)		弁理士 長谷川 芳樹
審査番号	不服2013-18493 (P2013-18493/J1)	(74) 代理人	100128381
審査請求日	平成25年9月25日 (2013. 9. 25)		弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	特願2008-188405 (P2008-188405)	(74) 代理人	100162352
(32) 優先日	平成20年7月22日 (2008. 7. 22)		弁理士 酒巻 順一郎
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100139000
			弁理士 城戸 博兒
		(74) 代理人	100152191
			弁理士 池田 正人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、これを用いた光半導体素子搭載用基板及びその製造方法並びに光半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) エポキシ樹脂、
 (B) 硬化剤、
 (C) 下記一般式 (1) で表されるオニウム塩を含む硬化触媒、
 (D) 金属アルコキサイド、金属キレート及び金属アシレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物、並びに、
 (E) アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び無機中空粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種の白色顔料、
 を含有する熱硬化性樹脂組成物であって、

前記硬化触媒の融点が 80 ~ 250 であり、

前記エポキシ樹脂、前記硬化剤及び前記硬化触媒を含む混合物を 30 ~ 150 で溶解混練する工程を備える方法によって得ることのできる混練物であり、

光反射部材を形成するために用いられる、熱硬化性樹脂組成物。

【化 1】



〔式 (1) 中、

X⁺ は、脂肪族 4 級ホスホニウムイオン、芳香族 4 級ホスホニウムイオン、1, 8 - ジ 20

アザ - ビシクロ (5 , 4 , 0) ウンデカン - 7 - エンのオニウムイオン及びイミダゾール誘導体のオニウムイオンから選ばれるカチオンを示し、

Y⁻ は、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド酸イオン、トリス (トリフルオロメチルスルホニル) 炭素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ハロゲン化酢酸イオン、カルボン酸イオン及びハロゲンイオンから選ばれるアニオンを示す。]

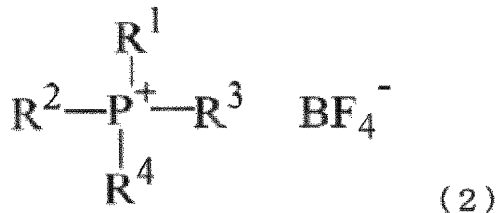
【請求項 2】

120 におけるゲルタイムが 2000 秒 ~ 20000 秒、かつ 180 におけるゲルタイムが 10 秒 ~ 2000 秒である、請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記オニウム塩が、下記一般式 (2) で表されるホスホニウム塩である、請求項 1 又は 2 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 2】



[式 (2) 中、R¹、R²、R³ 及び R⁴ はそれぞれ独立にアリール基、アラルキル基又は炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、前記アリール基及び前記アラルキル基はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。]

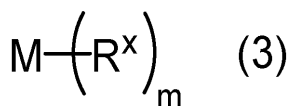
【請求項 4】

前記硬化触媒の含有率が、前記エポキシ樹脂及び前記硬化剤の合計量に対して 0.001 質量 % ~ 5 質量 % である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記金属化合物が下記一般式 (3) 又は (4) で表される化合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【化 3】

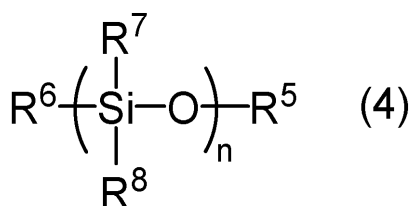


[式 (3) 中、

M は亜鉛、チタン、アルミニウム、バリウム、ホウ素、ケイ素及びジルコニウムから選ばれる金属又は半金属元素を示し、

R^x は、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 50 のアシレート基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 50 のアルコキシ基、又はキレート基を示し、m は M の結合価数を示し、同一分子中の複数の R^x は同一でも異なってもよい。]

【化 4】



[式 (4) 中、

10

20

30

40

50

n は正の整数を示し、

R⁵ は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、置換基を有していてもよいエチル基、置換基を有していてもよいプロピル基、置換基を有していてもよいイソプロピル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいグリシドキシプロピル基を示し、

R⁶、R⁷ 及び R⁸ はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、グリシドキシプロピル基、3 - アミノプロピル基、アミノフェニル基、アミノフェノキシプロピル基、キレート基、又はアシレート基を示し、同一分子中の複数の R⁷ 及び R⁸ は同一でも異なってもよい。]

10

【請求項 6】

前記金属化合物の含有率が、前記エポキシ樹脂及び前記硬化剤の合計量に対して 0 . 0 0 1 質量 % ~ 5 質量 % である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

前記エポキシ樹脂が 2 以上のエポキシ基を有する化合物であり、前記硬化剤が酸無水物基を有する化合物である、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記白色顔料の中心粒径が 0 . 1 μ m ~ 5 0 μ m である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 9】

前記白色顔料の含有率が、当該熱硬化性樹脂組成物全体に対して 1 0 体積 % ~ 8 5 体積 % である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 1 0】

硬化後の波長 4 0 0 n m における光反射率が 7 0 % 以上である、請求項 9 に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 1 1】

底面及び内周側面から構成される凹部を有するとともに、該内周側面を形成する樹脂成形品を有し、該底面が光半導体素子搭載領域である光半導体素子搭載用基板であって、

前記樹脂成形品が、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物から形成することのできるものである、光半導体素子搭載用基板。

30

【請求項 1 2】

底面及び内周側面から構成される凹部を有するとともに、該内周側面を形成する樹脂成形品を有し、該底面が光半導体素子搭載領域である光半導体素子搭載用基板の製造方法であって、

請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の熱硬化性樹脂組成物をトランスファー成形することにより前記樹脂成形品を形成する工程を備える、製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 1 に記載の光半導体素子搭載用基板と、

当該光半導体素子搭載用基板の光半導体素子搭載領域に搭載された光半導体素子と、

前記光半導体素子を当該光半導体素子搭載用基板の凹部内で覆う封止樹脂層と、
を備える光半導体装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、光反射部材を形成するために用いられる熱硬化性樹脂組成物、これを用いた光半導体素子搭載用基板及びその製造方法並びに光半導体装置に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

一般に、光半導体装置は、LED (Light Emitting Diode : 発光

50

ダイオード)などの光半導体素子と蛍光体を組み合わせて構成される。光半導体装置は高エネルギー効率、長寿命などの利点を有することから、近年、屋外用ディスプレイ、携帯液晶バックライト、車載用途などにおいてその需要が拡大している。

【0003】

光半導体素子搭載用基板を構成する光反射部材は、硬化後の光反射特性に優れた熱硬化性樹脂組成物によって形成することができる。光反射部材は、光反射とともに、電極間の絶縁維持、支持体等の機能を兼ね備える場合が多い。

【0004】

ところで、光半導体装置の用途拡大に対応して高輝度化が進むのに伴って、LEDの発熱量増大によるジャンクション温度の上昇又は直接的な光エネルギーの増大に起因する材料の熱劣化及び光劣化の問題が顕在化する傾向にある。

10

【0005】

そこで、例えば特許文献1には、エポキシ樹脂及び硬化剤を含有し、耐熱試験後の光反射特性に優れた熱硬化性樹脂組成物及びこれを用いた光半導体素子搭載用基板が開示されている。

【特許文献1】特開2006-140207号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、光反射部材を形成するために用いられる従来の熱硬化性樹脂組成物は、ある程度高温の加熱をともなう熔融混練によって得ることが困難であった。具体的には、熔融混練の際に熱硬化反応の進行により混練物が流動性を失って、固まった混練物の清掃作業、混練設備の破損などが起こりやすいという問題があり、効率的な製造と品質や特性の安定した熱硬化樹脂組成物を製造することが困難であった。そのため、例えば固体原料を熔融することなく低温で混練する方法によって熱硬化性樹脂組成物を製造する必要があり、このことが生産効率向上の妨げとなる場合があった。

20

【0007】

本発明に係る事情に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、硬化後の可視光から近紫外光の反射率が高く、光反射用部材を形成するための熱硬化性樹脂組成物において、より優れた生産性で製造されることを可能にすることにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、(A)エポキシ樹脂、(B)硬化剤及び(C)硬化触媒を含有する熱硬化性樹脂組成物に関する。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤及び硬化触媒を含む混合物を30～150で熔融混練する工程を備える方法によって得ることのできる混練物である。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の硬化後の波長800nm～350nmにおける光反射率(光拡散反射率)は70%以上である。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は光反射部材を形成するために用いられる。

【0009】

上記本発明に係る熱硬化性樹脂は、光反射部材を形成するために用いられる従来の熱硬化性樹脂組成物と比較して、より優れた生産性で製造されることが可能である。

40

【0010】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、120におけるゲルタイムが2000秒～200000秒、かつ180におけるゲルタイムが10秒～2000秒であることが好ましい。これにより、熔融混練の際に流動性を失うことがより確実に防止されるとともに、より優れた成形性、特にトランスファー成形性が得られる。

【0011】

硬化触媒は、好ましくは、25～250において固体の塩である。より具体的には、硬化触媒は、下記一般式(1)で表されるオニウム塩を含むことが好ましい。

【0012】

50

【化 1】



【0013】

式(1)中、 X^+ は、脂肪族4級ホスホニウムイオン、芳香族4級ホスホニウムイオン、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデカン-7-エンのオニウムイオン及びイミダゾール誘導体のオニウムイオンから選ばれるカチオンを示し、 Y^- は、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド酸イオン、トリス(トリフルオロメチルスルホニル)炭素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ハロゲン化酢酸イオン、カルボン酸イオン及びハロゲンイオンから選ばれるアニオンを示す。

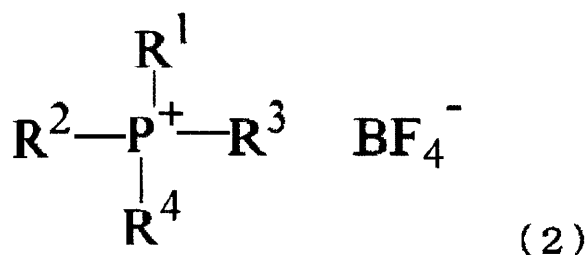
10

【0014】

上記オニウム塩は、下記一般式(2)で表されるホスホニウム塩であることが特に好ましい。これにより、熔融混練時の安定性が更に向上するとともに、より優れた成形性が得られる。

【0015】

【化 2】



20

【0016】

式(2)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にアリール基、アラルキル基又は炭素原子数1~18の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、アリール基及びアラルキル基はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。

【0017】

硬化触媒の含有率は、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量に対して0.001質量%~5質量%であることが好ましい。

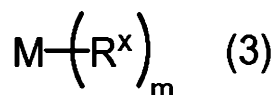
30

【0018】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、(D)金属アルコキサイド、金属キレート及び金属アシレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の金属化合物を更に含有していてもよい。この金属化合物は、好ましくは、下記一般式(3)又は(4)で表される化合物である。

【0019】

【化 3】



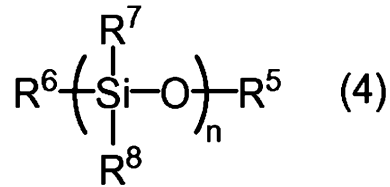
40

【0020】

式(3)中、Mは亜鉛、チタン、アルミニウム、バリウム、ホウ素、ケイ素及びジルコニウムから選ばれる金属又は半金属元素を示し、 R^x は、置換基を有していてもよい炭素数2~50のアシレート基、置換基を有していてもよい炭素数2~50のアルコキシ基、又はキレート基を示し、mはMの結合価数を示し、同一分子中の複数の R^x は同一でも異なってもよい。

【0021】

【化 4】



【 0 0 2 2 】

式(4)中、 n は正の整数を示し、 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、置換基を有していてもよいエチル基、置換基を有していてもよいプロピル基、置換基を有していてもよいイソプロピル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいグリシドキシプロピル基を示し、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、グリシドキシプロピル基、3-アミノプロピル基、アミノフェニル基、アミノフェノキシプロピル基、キレート基、又はアシレート基を示し、同一分子中の複数の R^7 及び R^8 は同一でも異なってもよい。

10

【 0 0 2 3 】

これら金属化合物の含有率は、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量に対して0.001質量%～5質量%であることが好ましい。

【 0 0 2 4 】

エポキシ樹脂が2以上のエポキシ基を有する化合物であり、硬化剤が酸無水物基を有する化合物であってもよい。

20

【 0 0 2 5 】

本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、(E)アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び無機中空粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種の白色顔料を更に含有することが好ましい。これにより、硬化後の光反射特性を更に優れたものとすることができる。これら白色顔料の中心粒径は好ましくは0.1 μm ～50 μm である。また、白色顔料の含有率は、当該熱硬化性樹脂組成物全体に対して10体積%～85体積%であることが好ましい。

【 0 0 2 6 】

別の側面において、本発明は、底面及び内周側面から構成される凹部を有するとともに、該内周側面を形成する樹脂成形品を有し、該底面が光半導体素子搭載領域である光半導体素子搭載用基板に関する。本発明に係る光半導体素子搭載用基板において、前記樹脂成形品は、上記本発明に係る熱硬化性樹脂組成物から形成することのできるものである。

30

【 0 0 2 7 】

更に別の側面において、本発明は、底面及び内周側面から構成される凹部を有するとともに、該内周側面を形成する樹脂成形品を有し、該底面が光半導体素子搭載領域である光半導体素子搭載用基板の製造方法に関する。本発明に係る製造方法は、上記本発明に係る熱硬化性樹脂組成物をトランスファー成形することにより前記樹脂成形品を形成する工程を備える。

40

【 0 0 2 8 】

更に別の側面において、本発明は光半導体装置に関する。本発明に係る光半導体装置は、上記本発明に係る光半導体素子搭載用基板と、当該光半導体素子搭載用基板の光半導体素子搭載領域に搭載された光半導体素子と、光半導体素子を当該光半導体素子搭載用基板の凹部内で覆う封止樹脂層と、を備える。

【発明の効果】

【 0 0 2 9 】

本発明によれば、硬化後の可視光から近紫外光の反射率が高く、優れた生産性で製造されることが可能な、光反射部材用の熱硬化性樹脂組成物が提供される。例えば、固まった樹脂の清掃作業、混練設備の破損などに起因する製造効率の低下を防ぐことができる。本

50

発明の熱硬化性樹脂組成物及びこれから得られる光半導体素子搭載用基板は、品質や特性の安定性の点でも優れる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、優れた成形性も有する。従来、光反射材用の熱硬化性樹脂組成物をトランスファー成形する際、金型内に注入された樹脂組成物の熔融粘度が上昇して、所定の形状を得るために必要な樹脂流動距離が著しく不足してしまう場合があり、熱硬化性樹脂組成物の混練時の時間や温度条件を厳密に管理しないと実用に供することができないという問題があった。係る問題を克服する上でも、本発明の熱硬化性樹脂組成物は有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【 0 0 3 1 】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【 0 0 3 2 】

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂、硬化剤及び硬化触媒を含有し、硬化後の可視光から近紫外光の波長領域における反射率が高く、光反射部材を形成するために用いられる。この熱硬化性樹脂組成物は、これらの混合物を、その流動性を維持しながら 30 ～ 150 で連続的に熔融混練する工程を備える方法によって得ることのできる混練物である。硬化反応を実質的に進行させることなく混合物を熔融混練することが好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

熱硬化性樹脂組成物の 120 におけるゲルタイムは 2000 秒～10000 秒であることが好ましい。この程度のゲルタイムを有する熱硬化性樹脂組成物であれば、通常、混合物の流動性を維持しながら 30 ～ 150 での熔融混練により得ることが可能である。

【 0 0 3 4 】

また、熱硬化性樹脂組成物の 180 におけるゲルタイムは 10 秒～2000 秒であることが好ましい。これにより、トランスファー成形等の方法により、熱硬化性樹脂組成物の硬化物である樹脂成形品を良好な成形性で形成することができる。

【 0 0 3 5 】

30

これらゲルタイムは、例えば、JSR型キュラストメータを用いる方法、又は、攪拌棒で混ぜながら熱硬化性樹脂組成物をホットプレート上で所定の温度に加熱し、樹脂組成物が流動性を失うまで時間をゲルタイムとして測定する方法によって測定することができる。後述の実施例では後者を選択した。

【 0 0 3 6 】

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、優れた貯蔵安定性を有する。貯蔵安定性とは、例えば熱硬化性樹脂組成物を製造した後、-5 以上 10 以下の環境下に所定時間保管されたときに、スパイラルフローの初期値からの変動が小さいことであると言い換えることができる。スパイラルフローはトランスファー成形時の流動性を評価する指標として用いることができる。

40

【 0 0 3 7 】

スパイラルフローの初期値に対する保持率は、好ましくは 30 % 以上、より好ましくは 50 % 以上、更に好ましくは 70 % 以上である。例えば、熱硬化性樹脂組成物を熔融混練によって製造した後、720 時間、10 以下の環境下で 720 時間に保管したときに、スパイラルフローの初期値（製造直後の値）に対する保持率が 50 % 未満であると、光半導体素子搭載用基板の凹部を形成するための金型中に、熔融粘度の上昇によって熱硬化性樹脂組成物が流入できなくなり、光半導体素子搭載用基板の製造が困難となる傾向がある。スパイラルフローの保持率が初期値に対して 70 % を超えると、製造後の長期保管がより容易になるため、特に粘度上昇にともなう樹脂組成物の廃棄によるロスが低減でき、実用上優れている。

50

【 0 0 3 8 】

熱硬化性樹脂組成物のスパイラルフローは、特に制限はないが、成形温度 1 0 0 ~ 2 0 0 、成形圧力 0 . 5 ~ 2 0 M P a 、 6 0 ~ 1 2 0 秒の条件で 5 0 c m 以上であることが好ましく、 8 0 c m 以上であることがより好ましく、 1 0 0 c m 以上であることがさらに好ましい。スパイラルフローが 5 0 c m 未満であると、光半導体素子搭載用基板の凹部を形成するための金型中に、熔融粘度の上昇によって熱硬化性樹脂組成物が流入できなくなり、光半導体素子搭載用基板の製造が困難となる傾向がある。スパイラルフローが 1 0 0 c m を超えると、成形用金型の設計における自由度が高く、一度の成形で複数個の光半導体素子搭載用基板の製造することが容易になり、特に優れた生産性が得られる。

【 0 0 3 9 】

熱硬化性樹脂組成物を構成するエポキシ樹脂及び硬化剤として、それぞれ複数種類用いることができる。

【 0 0 4 0 】

エポキシ樹脂は、電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料において一般に使用されている、 2 以上のエポキシ基を有するものであってもよい。例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂及びオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をはじめとする、フェノール類とアルデヒド類とから形成されるノボラック樹脂をエポキシ化したノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S 及び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、イソシアヌル酸等のポリアミンとエピクロルヒドリン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、並びに、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エポキシ樹脂及び脂環族エポキシ樹脂から 1 種又は複数種のエポキシ樹脂が選択される。

【 0 0 4 1 】

これらのうち比較的着色の少ないものが好ましい。具体的には、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、ジグリシジレイソシアヌレート、トリグリシジレイソシアヌレート、並びに、 1 , 2 - シクロヘキサジカルボン酸、 1 , 3 - シクロヘキサジカルボン酸及び 1 , 4 - シクロヘキサジカルボン酸から選ばれるジカルボン酸から誘導されるジカルボン酸ジグリシジルエステルが好ましい。同様の観点から、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、ナジック酸及びメチルナジック酸から選ばれるジカルボン酸のジグリシジルエステル、並びに、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又は核水素化ピロメリット酸のグリシジルエステルも好ましい。

【 0 0 4 2 】

また、シラン化合物を有機溶媒、有機塩基及び水の存在下に加熱して、加水分解縮合させることにより得られる、主鎖としてのシリコーン骨格とエポキシ基とを有するポリオルガノシロキサンも好ましい。

【 0 0 4 3 】

硬化剤は、電子部品封止用エポキシ樹脂成形材料で一般に使用されているものであってよく、エポキシ樹脂と反応して硬化物を形成可能なものであれば、特に制限なく用いることができるが、比較的着色のない硬化剤が好ましい。例えば、酸無水物系硬化剤、イソシアヌル酸誘導体、及びフェノール系硬化剤が好適である。

【 0 0 4 4 】

酸無水物系硬化剤としては、酸無水物基を有する化合物が用いられる。酸無水物系硬化剤は、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、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、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸から選ばれる。これらは単独で用いても 2 種類以上併用してもよい。

【 0 0 4 5 】

イソシアヌル酸誘導体は、例えば、 1 , 3 , 5 - トリス (1 - カルボキシメチル) イソ

10

20

30

40

50

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) イソシアヌレート及び1, 3 - ビス (2 - カルボキシエチル) イソシアヌレートから選ばれる。これらは単独で用いても2種類以上併用してもよい。

【0046】

これらのなかでも、硬化剤は、無水フタル酸、無水トリメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、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及び1, 3, 5 - トリス (3 - カルボキシプロピル) イソシアヌレートからなる群より選ばれる1種以上であることが特に好ましい。

10

【0047】

硬化剤の分子量は100 ~ 400程度が好ましい。また、無色又は淡黄色の硬化剤が好ましい。

【0048】

硬化剤は、ポリイミド樹脂の原料として一般的に使用される酸無水物を含んでもよい。例えば、無水トリメリット酸及び無水ピロメリット酸のような、芳香環を有する酸無水物の芳香環の不飽和結合のすべてを水素化させた水素化無水トリメリット酸及び水素化無水ピロメリット酸も硬化剤として好適である。

【0049】

熱硬化性樹脂組成物において、エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して、当該エポキシ基と反応する硬化剤中の活性基（例えば酸無水物基又は水酸基）の比率が0.5 ~ 0.9当量であることが好ましく、0.7 ~ 0.8当量であることがより好ましい。活性基が0.5当量未満であると、熱硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂組成物）の硬化速度が小さくなる傾向がある。また、得られる硬化体のガラス転移温度が低くなったり、十分な弾性率が得られなくなったりする場合もある。一方、上記活性基の比率が0.9当量を超えると硬化後の樹脂成形品の強度が低下する傾向がある。

20

【0050】

硬化触媒は、好ましくは、25 ~ 250において固体（好ましくは塩）である。言い換えると、硬化触媒は25 ~ 250の融点を有することが好ましい。硬化触媒が混練装置内で固体であると、エポキシ樹脂と硬化剤の反応効率が低下するため、混練装置内での増粘又は硬化を特に効果的に防ぐことができる。硬化触媒の融点が25未満であると、溶融混練の際に硬化触媒がエポキシ樹脂や硬化剤と相溶し、反応効率が向上して混練装置内での熱硬化性樹脂組成物の増粘又は硬化を招きやすくなる傾向がある。硬化触媒の融点が250を超えると、熱硬化性樹脂組成物をトランスファー成形により成形するときに、硬化時間が長くなる傾向がある。硬化時間が長くなると、光半導体素子搭載用基板の製造工程が長時間化してしまう場合がある。同様の観点から、硬化触媒はより好ましくは50 ~ 250、更に好ましくは80 ~ 230の温度域で固体である。言い換えると、硬化触媒の融点はより好ましくは50 ~ 250、更に好ましくは80 ~ 230である。

30

【0051】

硬化触媒は、下記一般式(1)で表されるオニウム塩を含むことが好ましい。

40

【0052】

【化5】



【0053】

式(1)中、 X^+ は、脂肪族4級ホスホニウムイオン、芳香族4級ホスホニウムイオン、1, 8 - ジアザ - ビシクロ (5, 4, 0) ウンデカン - 7 - エンのオニウムイオン及びイミダゾール誘導体のオニウムイオンから選ばれるカチオンを示し、 Y^- は、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフェニルホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ビスト

50

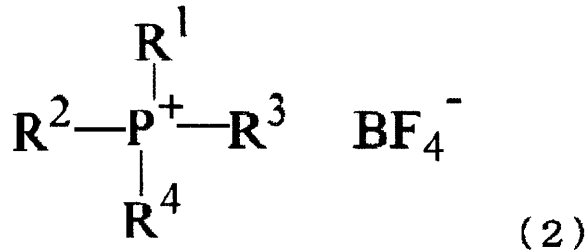
リフルオロメチルスルホニルイミド酸イオン、トリス（トリフルオロメチルスルホニル）炭素酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ハロゲン化酢酸イオン、カルボン酸イオン及びハロゲンイオンから選ばれるアニオンを示す。

【 0 0 5 4 】

上記オニウム塩は、下記一般式（ 2 ）で表されるホスホニウム塩であることが特に好ましい。

【 0 0 5 5 】

【 化 6 】



10

【 0 0 5 6 】

式（ 2 ）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立にアリール基、アラルキル基又は炭素原子数 1 ～ 18 の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基を示し、アリール基及びアラルキル基はヒドロキシ基又はアルコキシ基で置換されていてもよい。

20

【 0 0 5 7 】

硬化触媒の含有率は、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量に対して 0 . 0 0 1 質量 % ～ 5 質量 % であることが好ましい。

【 0 0 5 8 】

以上挙げた化合物の中でも、硬化触媒は、テトラエチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、テトラ n - ブチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリメチル n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリメチル n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリエチル n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリエチル n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n - オクチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n - デシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリブチル n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリフェニル n - ブチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリフェニル n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリフェニル n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、テトラ n - オクチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリオクチル n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリオクチル n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリプロピル n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリプロピル n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス（ヒドロキシプロピル） n - オクチルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス（ヒドロキシプロピル） n - ドデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素、トリス（ヒドロキシプロピル） n - テトラデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素及びトリス（ヒドロキシプロピル） n - ヘキサデシルホスホニウム 4 フッ化ホウ素からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のホスホニウム塩を含むことが好ましい。さらにこれらの中でも、硬化後の着色性が少なく、さらに貯蔵安定性にも優れる点から、テトラ - n - ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート及びテトラ - n - ブチルホスホニウムテトラフェニルボレートが好ましい。

30

40

【 0 0 5 9 】

硬化触媒は上記のようなオニウム塩を含むことが好ましいが、その場合にこれら以外のエポキシ樹脂用硬化触媒を更に含んでもよい。その他の硬化触媒としては、例えば、1, 8 - ジアザ - ビシクロ（ 5 , 4 , 0 ）ウンデカン - 7 - エン、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ェニルボレート、テトラ - n - ブチルホス

50

ホニウム - o , o - ジエチルホスホロジチオエート等の 4 級ホスホニウム塩、 4 級アンモニウム塩、有機金属塩類及びこれらの誘導体が挙げられる。これらは単独で使用してもよく又は併用してもよい。これらの硬化促進剤の中では、 3 級アミン類及びイミダゾール類が好ましい。

【 0 0 6 0 】

熱硬化性樹脂組成物における硬化触媒の含有率は、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量に対して 0 . 0 0 1 質量 % ~ 5 質量 % であることが好ましい。硬化触媒の含有率が 0 . 0 0 1 質量 % 未満であると、硬化促進効果が小さくなる傾向があり、 5 質量 % を超えると、得られる樹脂成形体に変色が見られる場合がある。同様の観点から、硬化触媒の含有率は 0 . 0 1 ~ 3 . 0 質量 % であることがより好ましい。

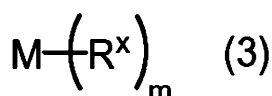
10

【 0 0 6 1 】

熱硬化性樹脂組成物は、金属アルコキサイド、金属キレート及び金属アシレートからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の金属化合物を更に含有することが好ましい。これら金属化合物によって硬化触媒を活性化させることができる。この金属化合物は、好ましくは、下記一般式 (3) 又は (4) で表される化合物である。

【 0 0 6 2 】

【化 7】



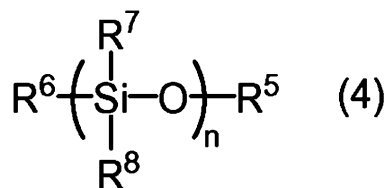
20

【 0 0 6 3 】

式 (3) 中、 M は亜鉛、チタン、アルミニウム、バリウム、ホウ素、ケイ素及びジルコニウムから選ばれる金属又は半金属元素を示し、 R^x は、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 5 0 のアシレート基、置換基を有していてもよい炭素数 2 ~ 5 0 のアルコキシ基、又はキレート基を示し、 m は M の結合価数を示し、同一分子中の複数の R^x は同一でも異なってもよい。

【 0 0 6 4 】

【化 8】



30

【 0 0 6 5 】

式 (4) 中、 n は正の整数を示し、 R^5 は、水素原子、置換基を有していてもよいメチル基、置換基を有していてもよいエチル基、置換基を有していてもよいプロピル基、置換基を有していてもよいイソプロピル基、置換基を有していてもよいフェニル基又は置換基を有していてもよいグリシドキシプロピル基を示し、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、グリシドキシプロピル基、 3 - アミノプロピル基、アミノフェニル基、アミノフェノキシプロピル基、キレート基、又はアシレート基を示し、同一分子中の複数の R^7 及び R^8 は同一でも異なってもよい。

40

【 0 0 6 6 】

これら金属化合物の含有率は、エポキシ樹脂及び硬化剤の合計量に対して 0 . 0 0 1 質量 % ~ 5 質量 % であることが好ましい。金属化合物の含有率が 0 . 0 0 1 質量 % 未満であると、硬化促進効果が小さくなる傾向があり、 5 . 0 質量 % を超えると硬化阻害が起きる場合や、トランスファー成形時の金型からの離型性が低下する場合がある。同様の観点から、金属化合物の含有率は 0 . 0 0 1 質量 % ~ 3 . 0 質量 % であることがより好ましい。

【 0 0 6 7 】

50

熱硬化性樹脂組成物は、高い反射率を達成するために、白色顔料を含有することが好ましい。白色顔料は、公知のものを特に制限なく使用することができる。白色顔料は、例えば、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン及び酸化ジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種である。白色顔料は無機中空粒子であってもよい。

無機中空粒子は、例えば、珪酸ソーダガラス、アルミ珪酸ガラス、硼珪酸ソーダガラス又はシラスを含む。白色顔料の中心粒径は0.1～50 µmの範囲にあることが好ましい。この中心粒径が0.1 µm未満であると粒子が凝集しやすいために分散性が低下する傾向があり、50 µmを超えると硬化物の反射特性が低下する可能性がある。

【0068】

熱硬化性樹脂組成物は、白色顔料以外の無機充填材を更に含有していてもよい。無機充填剤の配合によって成形性を調整することができる。無機充填材は、特に限定されないが、例えば、シリカ、酸化アンチモン、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸マグネシウム及び炭酸バリウムからなる群から選ばれる少なくとも1種である。熱伝導性、光反射特性、成型性及び難燃性の点からは、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、水酸化アルミニウム及び水酸化マグネシウムから選ばれる2種類以上の組み合わせが好ましい。

【0069】

無機充填材の中心粒径は、特に限定されないが、白色顔料とのパッキングが効率良くなるように1～100 µmの範囲にあることが好ましい。

【0070】

樹脂材料と白色顔料及び無機充填剤との濡れ性向上のために、カップリング剤の利用が有効である。白色顔料及び無機充填剤を予めカップリング剤で処理しておくことが好ましい。

【0071】

白色顔料及びこれ以外の無機充填材の合計量は、熱硬化性樹脂組成物全体に対して、10体積%～85体積%の範囲にあることが好ましい、この量が10体積%未満であると硬化物の光反射特性が低下する傾向があり、85体積%を超えると樹脂組成物の成型性が低下する傾向がある。樹脂組成物の成型性が低下すると基板の作製が困難となる。

【0072】

熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂及び硬化剤と無機充填材及び白色顔料との接着性を向上させる観点から、カップリング剤を含有することが好ましい。カップリング剤としては、特に限定されないが、例えば、シランカップリング剤及びチタネート系カップリング剤等がある。シランカップリング剤としては、エポキシシラン系、アミノシラン系、カチオニックシラン系、ビニルシラン系、アクリルシラン系、メルカプトシラン系及びこれらの組み合わせがある。任意の付着量で多々用いられる。カップリング剤の量、種類及び処理条件は特に限定されない。カップリング剤の配合量は熱硬化性樹脂組成物全体に対して5質量%以下が好ましい。

【0073】

熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、酸化防止剤、離型剤及びイオン捕捉剤等の添加剤を含有してもよい。

【0074】

熱硬化前の熱硬化性樹脂組成物は、加圧成形により室温(15～30)においてタブレットを形成可能であることが好ましい。加圧成形は、例えば、室温(25)において、5～50 MPa、1～5秒程度の条件下で成形を行うことができればよい。

【0075】

熱硬化性樹脂組成物の熱硬化によって形成される硬化物の光反射率は、波長350 nm～800 nmにおいて好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。この光反射率が70%未満であると、光反射部材による光半導体装置の輝度向上の効果が低下する傾向がある。

【0076】

10

20

30

40

50

本実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物は、上記各成分の混合物を溶融混練し、混練物を冷却及び粉碎する方法によって製造することができる。溶融混練の手段や条件等は特に限定されない。加熱、溶融、混合及び分散を工程を行なうことが可能な混練装置が用いることができる。混練装置は、例えば押出機、ニーダー、ロール及びエクストルーダーから選ばれる。この混練装置に原材料を一定量供給しながら、混合物を混練装置内で連続的に溶融混練する。

【0077】

溶融混練工程では、エポキシ樹脂、硬化剤及び硬化触媒を主として含む熱硬化樹脂成分を熱エネルギーによって融解し、熱硬化反応が実質的に進行しないように温度条件を管理しながら混合物が混練される。溶融混練の条件は、成分の種類や配合量により適宜決定すればよく、特に制限はない。溶融混練の条件は、第1に各種原材料の分散性向上、第2に加熱、溶融した樹脂成分と無機充填剤との濡れ性向上及び第3に硬化反応の制御に留意して設定される。

【0078】

溶融混練の温度及び時間は、好ましくは30 ～ 150 で2 ～ 40分間、より好ましくは60 ～ 140 で2 ～ 20分間である。

【0079】

溶融混練の温度が30未満であると、各成分を溶融混練させることが困難であり、分散性も低下する傾向にあり、150を超えると、樹脂組成物の高分子量化が進行し、樹脂組成物が装置内で硬化してしまう可能性がある。

【0080】

また、溶融混練の時間が2分未満であると、トランスファー成形時に樹脂バリが発生しやすくなる傾向がある。樹脂バリが発生すると、光半導体素子搭載領域の開口部に樹脂汚れが発生し、光半導体素子を搭載する際の障害になったり、光半導体素子と金属配線とをボンディングワイヤなど公知の方法により電気的に接続する際の障害になったりする可能性がある。一方、混練時間の時間が40分を超えると、樹脂組成物の高分子化が装置内で進行する可能性がある。

【0081】

原材料として用いられるエポキシ樹脂、硬化剤及び硬化触媒等の原材料は、粉末状であることが好ましい。この場合、必要に応じて、溶融混練の前に粉末状の各原材料を予備混合（乾式混合）して混合粉を得てもよい。粉末状の各原材料を、混合機能の高い混合機、例えば、高速羽攪拌混合機、ヘンシェルミキサ、レディゲミキサを使用して混合することが分散性向上に有効である。混合機は、高分散性を得られるものであればよく、これらに制限されるものではない。

【0082】

粉末状の原材料を用いる場合、それらの粒度を細かくすることにより、高い分散性で各原材料が混合された混合物を容易に得ることができる。場合によっては、予め微粉碎をして原材料の粒度を小さくしてもよい。

【0083】

混合の際、加熱により樹脂材料（エポキシ樹脂、硬化剤及び硬化触媒等）を溶融状態としながらこれらが無機充填剤と強力に混合することにより、樹脂材料と無機充填剤との良好な濡れ性を得ることができる。例えば、樹脂材料を軟化点付近まで加熱された樹脂材料が無機充填剤と混合し、圧縮、摩擦、剪断力等を与えて充填剤表面に樹脂材料がコーティングされた状態とするのがよい。各種原材料を配合し混合した後、加熱機構の付属した高速羽攪拌混合機や、ヘンシェルミキサ、レディゲミキサに混合物を投入して混合状態としながら、材料温度を樹脂材料の軟化点付近に加熱してやれば、混練と同程度の材料の均一分散と無機充填剤との濡れを得ることが可能である。

【0084】

この際、予め硬化触媒を分離しておくことにより、加熱されたときの硬化反応を抑制し、長時間の混合を行ったときの過反応によるゲル化を防止することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 5 】

粉末状の原材料の加熱方法として、高周波加熱方法を採用することにより、粉末状の原材料の内部も同時に均一に素早く加熱することができるようになる。

【 0 0 8 6 】

予備混合後の混合物を、高周波加熱装置を利用して加熱してもよい。この場合は、より濡れ性を向上させるために、高周波加熱処理後の混合物に対して機械的に圧縮力等を与えることが望ましい。具体的には圧縮ロールを使用するが、同様な効果を得ることができるものであれば、他の機械設備を使用しても差し支えない。

【 0 0 8 7 】

予め硬化触媒が混合されている場合、特に硬化反応の進行の抑制に留意が必要である。このため、混合加熱後の製品特性を満足した状態で混合物を取り出したならば、直ちに、冷却を行い混合物の温度を下げて硬化反応の進行を防止することが重要である。混合物の温度を下げる方法としては、冷却ロールを用いる方法がある。

10

【 0 0 8 8 】

エポキシ樹脂の硬化反応の制御は、前述の混合加熱時の材料温度と加熱時間及び硬化促進剤の種類と使用量の組み合わせに大きく影響される。各種の熱硬化性光反射用樹脂組成物により組成が異なり、さらに要求される流動性、成形性等も変わるため一概に論ずることはできないが、諸特性を満足するように混合物加熱時の材料温度と時間を調整してやればよい。

【 0 0 8 9 】

20

図 1 は光半導体装置の一実施形態を示す斜視図であり、図 2 は図 1 の I I - I I 線に沿う断面図である。図 1、2 に示す光半導体装置 1 は、底面 S 1 及び内周側面 S 2 から構成される凹部 1 1 を有する光半導体素子搭載用基板 1 0 と、光半導体素子搭載領域である底面 S 1 に搭載された光半導体素子 2 0 と、光半導体素子 2 0 を凹部 1 1 内で覆う封止樹脂層 3 0 とから主として構成される。

【 0 0 9 0 】

光半導体素子搭載用基板 1 0 は、板状の金属配線 1 2 と、金属配線 1 2 上に設けられた Ni / Ag めっき 1 3 及びリフレクター 1 5 を有する。Ni / Ag めっき 1 3 は底面 S 1 を構成している。リフレクター 1 5 は、底面 S 1 (Ni / Ag めっき 1 3) が露出する開口を形成する内周側面 S 2 を有する。リフレクター 1 5 は、上述の実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物を成形して形成される樹脂成形品である。

30

【 0 0 9 1 】

光半導体素子 2 0 は、ボンディングワイヤ 2 1 を介して金属配線 1 2 及び Ni / Ag めっき 1 3 と電気的に接続されている。金属配線 1 2 は、光半導体素子 2 0 の底部に接している部分とボンディングワイヤ 2 1 が接続されている部分とに分割されている。これら二つの部分の間には絶縁層 1 6 が介在している。絶縁層 1 6 は、上述の実施形態に係る熱硬化性樹脂組成物によって形成されていてもよい。

【 0 0 9 2 】

封止樹脂層 3 0 は、透明樹脂層 3 1 と、透明樹脂層 3 1 内に分散した波長変換手段である蛍光体 3 2 とを含む。封止樹脂層 3 0 は、蛍光体を含有する公知の透明封止樹脂組成物を用いて形成することができる。

40

【 0 0 9 3 】

光半導体装置 1 は、例えば、上述の実施形態に係る光反射用熱硬化性樹脂組成物をトランスファー成形により成形して金属配線 1 2 上にリフレクター 1 5 としての樹脂成形品を形成する工程と、金属配線 1 2 上に電気めっきにより Ni / Ag めっき 1 3 を形成する工程と、光半導体素子 2 0 を半導体搭載領域 (底面 S 1) に搭載する工程と、封止樹脂層 3 0 を形成する工程とを備える方法によって製造することができる。トランスファー成形の後、形成された樹脂成形品をアフターキュアすることなく、光半導体素子 2 0 の搭載等を行うことができる。

【 0 0 9 4 】

50

金属配線 12 は、例えば、金属箔からの打ち抜き及びエッチング等の公知の方法により形成することができる。金属配線 12 を所定形状の金型に配置し、金型の樹脂注入口から熱硬化性樹脂組成物を注入し、これを好ましくは金型温度 170 ~ 200 、成形圧力 0.5 ~ 20 MPa で 60 ~ 120 秒の条件で熱硬化させた後、金型を外す方法により、リフレクター 15 として樹脂成形品が得ることができる。

【0095】

本発明に係る光半導体素子搭載用基板及び光半導体素子は、上記実施形態に限定されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変形が可能である。例えば、図 3 の断面図に示されるように、光半導体素子 20 がはんだバンプ 22 を介して金属配線 12 及び Ni / Ag めっき 13 と電氣的に接続されていてもよい。また、図 4 に示されるように、金属配線を用いるのに代えて、リード 40 を用いてもよい。図 4 に示す実施形態に係る光半導体装置 1 においては、光半導体素子 (LED 素子) 20 がダイボンド材 42 によって半導体素子搭載用基板 10 に接着されている。光半導体素子搭載用基板は 2 以上の凹部を有していてもよい。

【実施例】

【0096】

以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。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。

【0097】

熱硬化性樹脂組成物の作製

(実施例 1 ~ 3、5、8、参考例 1 ~ 11)

表 1 及び表 2 に示す配合表に従って各材料を配合し、高速羽攪拌機 (カワタ社製、SMP-2) を用い回転数 3000 min⁻¹ で 10 分間乾式混合した。得られた混合物を、2 軸混練押出機 (栗本鉄工所社製、KEX-50) を用い、機内最低温度 50 、機内最高温度 130 の条件で熔融混練した。いずれの混合物も、装置内で硬化することなく流動性を維持した状態で熔融混練することができた。得られた混練物 (光反射部材用熱硬化性樹脂組成物) について以下の評価を行った。なお、表中の各成分の配合量の単位は、重量部であり、空欄は配合なしを意味する。

【0098】

熱硬化性樹脂組成物の評価

(光反射性試験)

各熱硬化性樹脂組成物を、成型温度 180 、成型圧力 6.9 MPa、キュア時間 90 秒の条件でトランスファー成型し、その後 150 で 2 時間ポストキュアすることにより、厚み 1.0 mm のテストピースとしての樹脂成形品を作製した。このテストピースの波長 400 nm における光反射率を、積分球型分光光度計、V-750 型 (日本分光株式会社製) を用いて測定した。そして、下記の評価基準に基づいて光反射特性を評価した。評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

光反射率の評価基準

A: 光波長 400 nm において光反射率 80 % 以上

B: 光波長 400 nm において光反射率 70 % 以上 80 % 未満

C: 光波長 400 nm において光反射率 70 % 未満

【0099】

(ゲルタイム)

120 又は 180 に設定したホットプレート上で加熱しながら、熱硬化性樹脂組成物 1 g をステンレス製スパチュラで攪拌し、熱硬化反応が進行して攪拌不可能となるまでに流動性が失われるまでの時間をゲルタイムとして測定した。評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

【0100】

(スパイラルフロー)

EMI-1-66 の規格に準じたスパイラルフロー測定用金型を用いて、熱硬化性樹

10

20

30

40

50

脂組成物を上記条件で成形し、そのときの流動距離（cm）を求めた。求めた結果を表 1 及び表 2 に示す。

【 0 1 0 1 】

【表 1】

			実施例			参考例	実施例	参考例		実施例	
			1	2	3	9	5	10	11	8	
配合比	(A)		100	100	100	100	100	100	100	100	
	エポキシ樹脂	トリグリシジルイソシアヌレート (*1)									
	(B)										
	硬化剤	ヘキサヒドロ無水フタル酸 (*2)	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	
	(C)	硬化触媒	テトラ-n-ブチルホスホニウム- テトラフルオロホレート(*3)	3.4	3.4	3.4	3.4				
			テトラ-n-ブチルホスホニウム- テトラフェニルホレート(*4)					3.4	3.4		
			テトラフェニルホスホニウム- テトラフェニルホレート(*5)							3.4	
			1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0) ウンテセンテトラフェニルホレート(*6)								3.4
			テトラ-n-ブチルホスホニウム-o,o ジエチ ルホスホロシチオエート(*7)								
			テトラブチルホスホニウム ジメチルホスフェート(*8)								
			テトラブチルホスホニウムアセテート(*9)								
			テトラブチルホスホニウム オクチレート(*10)								
			トリフェニルホスフィン(*11)								
			カップリング剤	トリメチルエポキシシラン(*12)	14.0	7.0	3.5		7.0		7.0
	無機充填剤	溶融シリカ(中心粒径 6 μm) (*13)	796	796	796	796	796	796	796	796	
白色顔料	中空粒子 (中心粒径 27 μm) (*14)	217	217	217	217	217	217	217	217		
	アルミナ(中心粒径 1 μm) (*15)	705	705	705	705	705	705	705	705		
特性	光反射率(%)		A	A	A	A	A	A	A	A	
	スパイラルフロー(cm)		120	135	140	90	110	85	120	130	
	ゲルタイム (秒)	120℃	1600	2100	5640	50000	7200	60000	3000	2700	
		180℃	90	150	210	1320	100	600	110	90	

【 0 1 0 2 】

【表 2】

			参考例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
配合比	(A) エポキシ樹脂	トリグリシジルイソシアヌレート (*1)	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) 硬化剤	ヘキサヒドロ無水フタル酸 (*2)	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4	123.4
	(C) 硬化触媒	テトラ-n-ブチルホスホニウム- テトラフルオロボレート(*3)								
		テトラ-n-ブチルホスホニウム- テトラフェニルボレート(*4)								
		テトラフェニルホスホニウム- テトラフェニルボレート(*5)								
		1,8-ジアザ-ビス(5,4,0) ウンデセンテトラフェニルボレート (*6)								
		テトラ-n-ブチルホスホニウム- o,o シェチルホスホロチオエート (*7)	3.4	2.2	1.0	3.4				
		テトラブチルホスホニウムシメチル ホスフェート(*8)					3.4			
		テトラブチルホスホニウムアセート (*9)						3.4		
		テトラブチルホスホニウム オクチレート(*10)							3.4	
		トリフェニルホスフィン(*11)								3.4
	カップリング剤	トリメチルエポキシシラン(*12)	7.0	7.0	7.0		7.0	7.0	7.0	7.0
	無機充填剤	熔融シリカ (中心粒径 6 μm) (*13)	796	796	796	796	796	796	796	796
	白色顔料	中空粒子 (中心粒径 27 μm) (*14)	217	217	217	217	217	217	217	217
		アルミナ(中心粒径 1 μm) (*15)	705	705	705	705	705	705	705	705
特性	光反射率(%)		A	A	A	A	A	A	A	C
	スパイラルフロー(cm)		40.0	55.0	60.0	30.0	38.0	30.0	32.0	40.0
	ゲルタイム (秒)	120℃	900	1300	1700	850	720	680	800	340
		180℃	21	29	36	23	19.5	15	20	18

【0103】

(A) エポキシ樹脂

1: トリグリシジルイソシアヌレート(エポキシ当量 100、日産化学社製、商品名 TEPIS-S)

(B) 硬化剤

2: ヘキサヒドロ無水フタル酸(和光純薬社製)

(C) 硬化触媒

3: テトラ-n-ブチルホスホニウムテトラフルオロボレート(日本化学工業社製、商品名 PX-4FB 融点 100)

4: テトラ-n-ブチルホスホニウムテトラフェニルボレート(日本化学工業社製、商品名 PX-4PB 融点 230)

5: テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート(東京化成工業社製)

6: 1,8-ジアザ-ビス(5,4,0)ウンデセンテトラフェニルボレート(サンプロ社製、商品名 U-CAT 5002、融点 130)

10

20

30

40

50

7：テトラ - n - ブチルホスホニウム - 0 , 0 - ジエチルホスホロジチエート（日本化学工業社製、商品名 P X - 4 E T、融点 25 以下）

8：テトラ - n - ブチルホスホニウムジメチルホスフェート（日本化学工業社製、商品名 P X - 4 M D、融点 25 以下）

9：テトラ - n - ブチルホスホニウムアセテート、融点 25 以下）

10：テトラ - n - ブチルホスホニウムオクチレート、融点 25 以下）

11：トリフェニルホスフィン（東京化成工業社製、融点 50 ）

（カップリング剤）

12： - グリシジドキシトリメトキシシラン（東レダウコーニング社製、商品名 A - 187）

（無機充填剤）

13：溶融シリカ（電気化学工業社製、商品名 F B - 301）

（白色顔料）

14：中空粒子（住友 3 M 社製、商品名 S 60 - H S ）

15：アルミナ（アドマテックス社製、商品名 A O - 25 R ）

【0104】

実施例の熱硬化性樹脂組成物は、最高温度 130 の溶融混練中によって得ることが可能であり、また、その硬化物の光反射特性が十分に優れていた。さらに、実施例の熱硬化性樹脂組成物は、適度なスパイラルフローを維持していることから、トランスファー成形時の流動性にも優れることは明らかである。

【0105】

さらに、表 1 及び表 2 に示すように、実施例の熱硬化性樹脂組成物は、光反射特性に優れていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0106】

【図 1】光半導体装置の一実施形態を示す斜視図である。

【図 2】図 1 の I I - I I 線に沿う断面図である。

【図 3】光半導体装置の一実施形態を示す断面図である。

【図 4】光半導体装置の一実施形態を示す断面図である。

【符号の説明】

【0107】

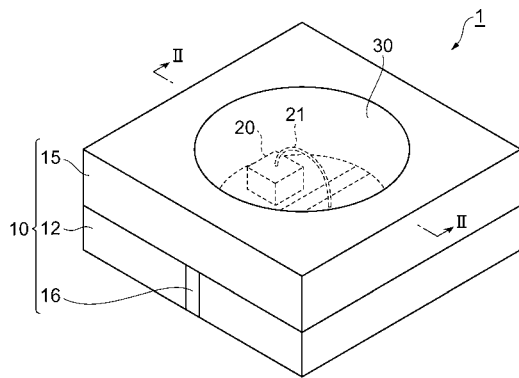
1 ... 光半導体装置、10 ... 光半導体素子搭載用基板、11 ... 凹部、12 ... 金属配線、15 ... リフレクター、16 ... 絶縁層、20 ... 光半導体素子、21 ... ボンディングワイヤ、22 ... はんだバンプ、30 ... 封止樹脂層、31 ... 透明樹脂層、32 ... 蛍光体、40 ... リード、42 ... ダイボンド材、S1 ... 底面（光半導体素子搭載領域）、S2 ... 内周側面。

10

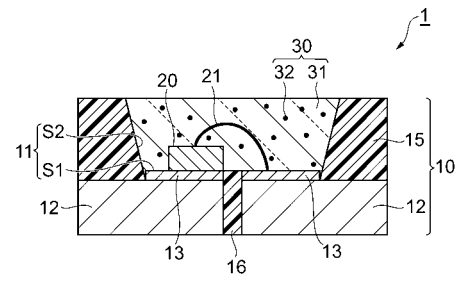
20

30

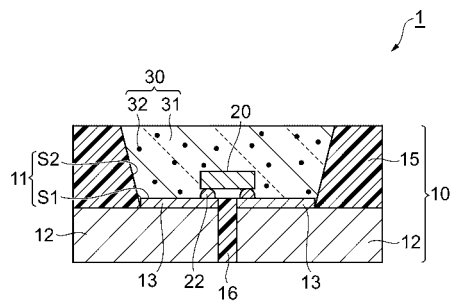
【図 1】



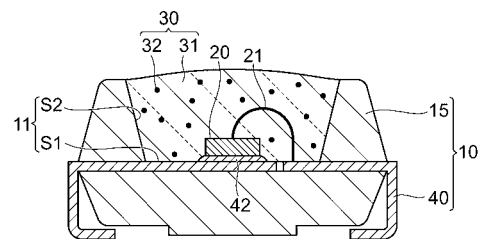
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 小谷 勇人
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内
- (72)発明者 浦崎 直之
茨城県つくば市和台4-8 日立化成工業株式会社内

合議体

審判長 小野寺 務

審判官 大島 祥吾

審判官 須藤 康洋

- (56)参考文献 特開2008-106226(JP,A)
特開2008-50573(JP,A)
特開2005-54060(JP,A)
特開2002-53644(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00 - 59/72

C08L 63/00 - 63/10

H01L 33/00 - 33/64