

(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
2010年12月23日(23.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/146979 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/32 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08G 59/42 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
H01L 23/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059064
- (22) 国際出願日: 2010年5月28日(28.05.2010)
- (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 2009-144119 2009年6月17日(17.06.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社(SONY CHEMICAL & INFORMATION DEVICE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1410032 東京都品川区大崎一丁目1番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 馬越 英明(UMAKOSHI Hideaki) [JP/JP]; 〒3228503 栃木県鹿沼市上石川1078 ソニーケミカル&イン

フォメーションデバイス株式会社 鹿沼事業所 第3工場内 Tochigi (JP).

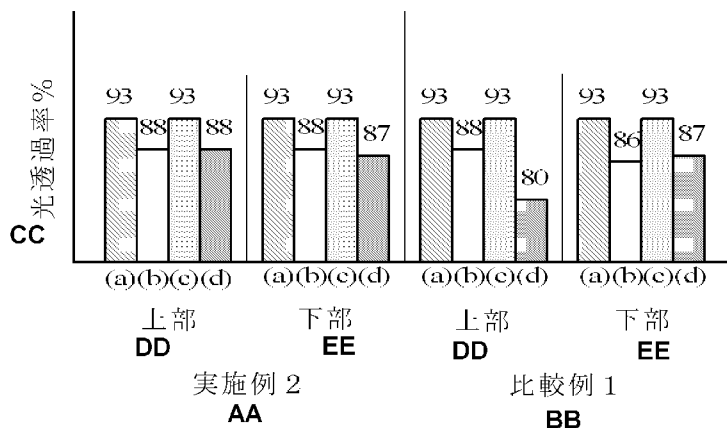
- (74) 代理人: 特許業務法人 田治米国際特許事務所(TAJIME & TAJIME); 〒2140034 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR ENCAPSULATION OF PHOTOSEMICONDUCTORS

(54) 発明の名称: 光半導体封止用樹脂組成物

[図1]



AA EXAMPLE 2
BB COMPARATIVE EXAMPLE 1
CC LIGHT TRANSMITTANCE (%)
DD UPPER ZONE
EE LOWER ZONE

(57) Abstract: A resin composition for the encapsulation of photosemiconductors, which comprises an epoxy component that contains a triglycidyl isocyanurate, an acid anhydride-type curing agent, a glycidyl-containing (meth)acrylate resin that has a weight-average molecular weight of 20000 to 65000 and a viscosity of 100 to 10000-Pa·s, and a cure accelerator, and which exhibits a viscosity of 10 to 200 Pa·s and a thixotropic index of 3 to 15.

(57) 要約: 光半導体封止用樹脂組成物は、トリグリシジルイソシアヌレート類を含有するエポキシ成分と、酸無水物系硬化剤と、重量平均分子量が20000~65000、粘度が100~10000 Pa·sであるグリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステル系樹脂と、硬化促進剤とを含有し、粘度が10~200 Pa·sであり、且つクソトロピックインデックスが3~15である。



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 光半導体封止用樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、無色透明な光半導体封止用樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、LED（発光ダイオード素子）、フォトランジスタ、フォトダイオード、CCD（電荷結合素子）、EPROM（消去・書込可能ROM）等の受光あるいは発光するための光半導体チップ分野で利用されているパッケージ封止の代表的態様の一つとして、半導体封止用樹脂組成物をシリンジに充填し、シリンジの細いノズル（約10 μ m経）から光半導体チップを収容したパッケージ容器に供給したり、実装基板に実装された光半導体チップにポッティングしたりするというディスペンス方式が広く利用されている。

[0003] このようなディスペンス方式に適用される光半導体封止用樹脂組成物に対しては、封止作業、特にポッティングの作業の際に、ディスペンサーから吐出させるときには低粘度を示し、ポッティング後には高粘度を示して流動しにくくなるように、高チクソ性を示すことが求められている。また、光半導体封止用樹脂組成物の硬化物に対しては、経時的に変化しない透明性が求められている。更に、硬化物と封止すべき光半導体チップを搭載する基材との間の線膨張係数の差に起因して硬化物に反りやクラックが生ずることがあるが、硬化物に対してはそのような反りやクラックの発生がないという性質、即ち、良好な耐クラック性を示すこと等が求められている。さらに、硬化した封止樹脂材料の紫外線による変色の抑制が急務の問題となっている。

[0004] このような様々な要求を満たすべく、ディスペンス方式に適用される従来の光半導体封止用樹脂組成物は、光透過性、接着性、コストの観点から、液状のビスフェノールA型エポキシ主剤あるいは脂環式エポキシ主剤に、ヘキサヒドロフタル酸無水物等の酸無水物系硬化剤と、硬化促進剤と、必要に応じて老化防止剤とを配合した比較的高粘度の樹脂組成物から構成されている

。

[0005] ところが、近年、光半導体チップにおいては、使用する光源の短波長化や高出力化が大きく進行しており、光半導体封止用樹脂組成物に対しても今まで以上の耐熱光耐久性が求められるようになってきている。このため、液状のエポキシ主剤の一部を、より良好な耐熱光耐久性を示す室温で粉末固体のトリスー（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートに換えることが提案されている（特許文献１の実施例１）。この半導体封止樹脂組成物の硬化物は、エポキシ主剤の一部にトリスー（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートを使用しているために、経時的に良好な透明性と、良好な耐クラック性と、良好な耐熱光耐久性とを示すと期待できる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２００５－３０６９５２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献１の光半導体封止用樹脂組成物の場合、トリスー（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートが液状のビスフェノールＡ型エポキシ主剤あるいは脂環式エポキシ主剤に溶解しにくく、いったん加熱溶解させたとしても冷却により析出してしまう場合があるという問題があった。このため、エポキシ主剤に高濃度でトリスー（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートを配合した光半導体封止用樹脂組成物あるいはエポキシ主剤としてトリスー（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートのみを使用した光半導体封止用樹脂組成物の場合、ディスペンサーノズルに目詰まりが生じるおそれがあるため、ディスペンス方式への適用が難しいという問題があった。しかも、析出したトリスー（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートが樹脂組成物中で沈降してしまい、均一な組成で樹脂封止することができないという問題もあった。しかも、特許文献１の光半導体封止

用樹脂組成物の場合、ディスペンス方式に適した高チクソ性を実現するための考慮は全くなされていない。

- [0008] 本発明の目的は、上述したような従来の問題点を解決しようとするものであり、トリスー（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレートなどのトリグリシジルイソシアヌレート類をエポキシ主剤として使用する光半導体封止用樹脂組成物に高チクソ性を付与し、しかもその硬化物に経時的に良好な透明性と良好な耐クラック性と良好な耐熱光耐久性とを同時に付与することである。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、エポキシ主剤であるトリグリシジルイソシアヌレート類を、特定の重量平均分子量と特定の粘度とを示す高チクソ性のグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂に分散させ、光半導体封止用樹脂組成物自体の粘度を特定範囲に調整すると共に、チクソトロピックインデックスも特定範囲に調整することにより、上述の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0010] 即ち、本発明は、トリグリシジルイソシアヌレート類を含有するエポキシ成分と、酸無水物系硬化剤と、重量平均分子量が２００００～６５０００、粘度が１０００～１００００Pa・sであるグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂と、硬化促進剤とを含有する光半導体封止用樹脂組成物であって、粘度が１０～２００Pa・sであり、且つチクソトロピックインデックスが３～１５であることを特徴とする光半導体封止用樹脂組成物を提供する。
- [0011] また、本発明は、光半導体チップが、上述の光半導体封止用樹脂組成物で半導体パッケージに封止されてなる光半導体装置を提供する。

発明の効果

- [0012] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、エポキシ主剤となるエポキシ成分にトリグリシジルイソシアヌレート類を配合し、且つエポキシ成分の分散媒体として特定の重量平均分子量と特定の粘度とを示す高チクソ性のグリシジ

ル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂を使用する。このため、光半導体封止用樹脂組成物は、高チクソ性を示し、しかもトリグリシジルイソシアヌレート類は沈降せずに良好な分散状態となっている。従って、本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、ディスペンス方式に適したものとなっている。また、その硬化物は、エポキシ主剤となるエポキシ化合物にトリグリシジルイソシアヌレート類を配合しているために、経時的に良好な透明性と良好な耐クラック性と良好な耐熱光耐久性とを同時に示す。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例2及び比較例1の封止用樹脂組成物をディスペンサーのシリンジに充填した場合のシリンジ上部と下部の封止用樹脂組成物の光透過率を示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、光半導体チップを半導体パッケージに封止するためのものであり、基本的にエポキシ主剤となるエポキシ成分とグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂と硬化促進剤とを含有する。ここで、光半導体チップとしては、発光または受光する機能を有する半導体チップが挙げられ、具体的にはLED（発光ダイオード素子）、フォトランジスタ、フォトダイオード、CCD（電荷結合素子）、EPROM（消去・書込可能ROM）等が挙げられる。また、従来の光半導体パッケージに使用されているものと同様のものを使用することができる。

[0015] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、レオメーター（例えば、レオストレスRS-150、HAAKE社製、パラレルプレート使用、ギャップ0.052mm、周波数0.6~600s⁻¹）を用いて25℃、10s⁻¹で測定した粘度が10~200Pa・s、好ましくは12~20Pa・sであり、且つ1s⁻¹で測定した粘度値を10s⁻¹で測定した粘度値で除して得たチクソトロピックインデックスが3~15、好ましくは4~7であることを特徴とする。粘度が10Pa・s未満であるとトリグリシジルイソシアヌレート類が沈降し、200Pa・sを超えるとディスペンサーノズルからの吐出が

困難となる。また、チクソトロピックインデックスが3未満であると、粉末のエポキシ成分の樹脂組成物中の含有量が少なすぎることを意味し、このことは、架橋相手の酸無水物系硬化剤の官能基が100%架橋できず、換言すれば官能基の一部が架橋反応に寄与しないこととなり、耐熱光特性に悪影響を与える。また、15を超えると粉末成分に対する液状成分の割合が高いことを意味し、樹脂組成物の吐出時及び吐出後に相分離が生じることが懸念される。ここで、レオメーター測定において「 10 s^{-1} 」という条件は、ディスプレイノズルから吐出されるときのような強い剪断力が付加された状態を想定しており、「 1 s^{-1} 」という条件は、シリンジ中で保存あるいは移送されているような弱い剪断力が付加された状態を想定している。

[0016] 本発明において使用するエポキシ成分は、トリグリシジルイソシアヌレート類を含有する。トリグリシジルイソシアヌレート類としては、トリスー(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、低級アルキル基、低級アルコキシ基または低級アシルオキシ基置換トリグリシジルイソシアヌレート(特開2008-45014号公報、段落0021~0023)、脂肪族または脂環式カルボン酸変性トリグリシジルイソシアヌレート(特開2008-45014号公報、段落0025~0032)を挙げることができる。特に好ましいトリグリシジルイソシアヌレート類としては、前述のトリスー(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレートを挙げることができる。

[0017] エポキシ成分中のトリグリシジルイソシアヌレート類の含有量は、少なすぎると耐熱光耐久性が不十分となるので、少なくとも60質量%、好ましくは80質量%以上である。エポキシ化合物の全量がトリグリシジルイソシアヌレート類でもよい。

[0018] エポキシ成分は、必要に応じて、トリグリシジルイソシアヌレート類以外の公知のエポキシ化合物を含有してもよい。この場合、透明性(特に無色透明性)を確保する観点から分子内に二重結合が存在しない液状のものが好ましく、特に脂環式エポキシ化合物および/または水添芳香族エポキシ化合物を使用することが好ましい。脂環式エポキシ化合物としては、3, 4-エポ

キシシクロヘキセニルメチルー 3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートあるいは 2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノール、1, 2-エポキシ-4-2(オキシラニル)シクロヘキサン付加物等が挙げられる。水添芳香族エポキシ化合物としては、水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物、水添ビスフェノール F 型エポキシ化合物等が挙げられる。中でも、耐熱光透過性の点から 3, 4'-エポキシシクロヘキセニルメチルー 3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート又は水添ビスフェノール A 型エポキシ化合物を好ましく使用することができる。また、液状の 1, 3, 5-トリ-2-プロペニルー 1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 5(1H, H, 5H)-トリオン、モノアリルグリシジルイソシアヌレート、ジアリルグリシジルイソシアヌレートも併用できる。

[0019] エポキシ成分の光半導体封止用樹脂組成物の配合量は、少なすぎても多すぎても耐熱光特性を低下させるので、エポキシ成分と酸無水物系硬化剤とグリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステル系樹脂との合計に対し、好ましくは 30~70 質量%、より好ましくは 40~60 質量%である。特に、トリグリシジルイソシアヌレート類の含有量は、エポキシ成分と酸無水物系硬化剤とグリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステル系樹脂との合計に対し、好ましくは 30~50 質量%、より好ましくは 35~45 質量%である。

[0020] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、エポキシ成分の硬化剤として酸無水物系硬化剤を使用する。この場合、硬化物の透明性を確保する観点から分子内に二重結合が存在しないものが好ましく、特に脂環式または脂肪族酸無水物が好ましい。脂環式酸無水物としては、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物等が挙げられる。脂肪族酸無水物としては、ドデセニル無水コハク酸が挙げられる。中でも、耐熱光透過性の点からメチルヘキサヒドロフタル酸無水物を好ましく使用することができる。

[0021] 酸無水物系硬化剤の光半導体封止用樹脂組成物中の配合量は、少なすぎても多すぎても耐熱光特性を低下させるので、エポキシ成分と酸無水物硬化剤とグリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステル系樹脂との合計に対し、好

ましくは40～60質量%、より好ましくは45～55質量%である。なお、官能基濃度という観点から見た場合には、酸無水物系硬化剤の酸無水物当量を、エポキシ成分並びにグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の合算エポキシ当量で除した当量比が、小さすぎると吸湿性が低下し、多すぎると耐熱光透過性及び吸湿性が低下するので、当量比が好ましくは0.85～1.15、より好ましくは0.95～1.05となるように酸無水物系硬化剤を配合する。

[0022] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物においては、トリグリシジルイソシアヌレート類を安定的に分散させ、且つ樹脂組成物全体に高チクソ性を付与する分散樹脂として、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂を使用する。ここで、“（メタ）アクリル”なる用語は、“アクリル”と“メタクリル”とを包含する。また、この（メタ）アクリル酸エステル系樹脂がグリシジル基を含有しなければならない理由は、エポキシ成分と相溶し、架橋反応することで硬化物に優れた耐熱性と適度な表面硬度とを与えるためである。

[0023] このグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の重量平均分子量は、十分な構造粘性を示すために20000～65000、好ましくは30000～55000という範囲である。

[0024] また、このグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の、レオメーターを用いて25℃、10 s⁻¹で測定した粘度は、100～10000 Pa・s、好ましくは200～5000 Pa・sである。粘度が100 Pa・s未満であることは、当該樹脂が過度に低分子量であることを意味し、このため硬化物の接着力の低下をもたらす結果となり、他方、10000 Pa・sを超えることは、当該樹脂が過度に高分子量であることを意味し、このため樹脂組成物の粘度が過度に高いものとなり、酸無水物系硬化剤に対する相溶性の低下をもたらす。

[0025] また、このグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂について、レオメーターを用いて25℃、1 s⁻¹で測定したその粘度値を、10 s⁻¹

で測定したその粘度値で除して得たグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂のチクソトロピックインデックスは、小さすぎると分散樹脂として十分に機能せず、粉末状のエポキシ成分が沈降してしまい、高粘度すぎてディスペンサーノズルから吐出できなくなることが懸念されるので、好ましくは2～50、より好ましくは4～30である。

[0026] グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の光半導体封止用樹脂組成物中の配合量は、少なすぎると分散樹脂として十分な機能を発現することができず、粉末状のエポキシ成分が沈殿し、相分離が生じ、封止用樹脂組成物の接着性が低下する。他方、多すぎると硬化物の耐熱光特性が低下するので、エポキシ成分と酸無水物系硬化剤とグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂との合計に対し、好ましくは5～30質量%、より好ましくは7～15質量%である。

[0027] なお、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂は、グリシジル基（メタ）アクリレート30質量部に対し、エチル、プロピルまたはブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート70質量部とを、アゾビスブチロニトリル等のラジカル重合開始剤の存在下で、ラジカル重合させることにより調製することができる。

[0028] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、樹脂組成物の硬化物の透明性を損なわない硬化促進剤を含有する。このような硬化促進剤としては、第四級アンモニウム塩、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン（DBU）-p-トルエンスルホン酸塩、有機ホスフィン等を使用することができる。中でも、耐熱光特性の点からテトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートを使用することが好ましい。

[0029] 硬化促進剤の光半導体封止用樹脂組成物中の配合量は、少なすぎると硬化反応が著しく遅くなり、多すぎると硬化反応が著しく早くなり、耐熱光特性が低下するので、エポキシ成分と酸無水物系硬化剤とグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂との合計100質量部に対し、好ましくは0

。 1～5質量部、より好ましくは0.1～3質量部である。

[0030] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、必要に応じて、老化防止剤を含有することができる。老化防止剤としては、硬化物の劣化過程で生成するラジカル（ $\text{ROO}\cdot$ ）を捕捉するラジカル連鎖禁止剤等の一次酸化防止剤、例えば、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤等を使用することができる。また、不安定な過酸化物（ ROOH ）を捕捉して積極的に分解して安定な化合物に変化させる過酸化物分解剤等の二次酸化防止剤、例えば、イオン系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等を使用することもできる。このような老化防止剤は、光半導体封止用樹脂組成物の硬化温度で樹脂組成物中に溶解することが好ましく、例えば、融点が 150°C 以下のものが好ましい。

[0031] 老化防止剤の光半導体封止用樹脂組成物中の配合量は、少なすぎても多すぎても耐熱光特性が低下するので、エポキシ成分と酸無水物系硬化剤とグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂との合計100質量部に對し、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～3質量部である。

[0032] 更に、本発明の光半導体封止樹脂組成物には、硬化物の用途などに応じて、公知の紫外線吸収剤、カップリング剤、難燃剤等を配合することができる。

[0033] 本発明の光半導体封止樹脂組成物は、エポキシ成分、酸無水物系硬化剤、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂、硬化促進剤、及び必要に応じて他の成分、例えば老化防止剤を均一に混合することにより調製することができる。

[0034] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、光半導体装置に好ましく適用できる。かかる光半導体装置も本発明の一部である。このような光半導体装置は、具体的には、光学用半導体チップが、光半導体パッケージ封止樹脂材料で半導体パッケージに封止されてなるものであり、封止樹脂として本発明の光半導体封止用樹脂組成物を使用する以外は、従来の光半導体装置と同様の構成とすることができる。

実施例

[0035] 以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂（分散樹脂）として使用したアクリル樹脂A、B及びCの製造例を以下に説明する。また、その後に使用した他の成分を説明する。

[0036] <アクリル樹脂Aの製造例>

攪拌棒と冷却管とを備えた四つ口フラスコに、ブチルアクリレートと、ブチルメタクリレートと、グリシジルメタクリレートと、2-エチルヘキシルメタクリレートと、ラジカル重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル））とを合計で100g（但し、30:30:30:2:0.05の質量比）、MEK300g、及びアセトン10gを投入し、80℃で4時間攪拌し、重量平均分子量35800、粘度300Pa・s（レオメーター（レオストレスRS-150、HAAKE社製；パラレルプレート使用、ギャップ0.052mm、周波数0.6~600s⁻¹）用いて25℃、10s⁻¹で測定した粘度）、チクソトロピックインデックス（TI）5.0（1s⁻¹で測定した粘度を10s⁻¹で測定した粘度値で除した数値）のグリシジル基を含有するアクリル樹脂Aを得た。

[0037] <アクリル樹脂Bの製造例>

攪拌棒と冷却管とを備えた四つ口フラスコに、ブチルアクリレートと、ブチルメタクリレートと、グリシジルメタクリレートと、ラジカル重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル））とを合計で100g（但し、30:50:20:0.05の質量比）、MEK300g、及びアセトン10gを投入し、80℃で4時間攪拌し、重量平均分子量31500、粘度250Pa・s（レオメーター（レオストレスRS-150、HAAKE社製；パラレルプレート使用、ギャップ0.052mm、周波数0.6~600s⁻¹）用いて25℃、10s⁻¹で測定した粘度）、チクソトロピックインデックス4.8（1s⁻¹で測定した粘度を10s⁻¹で測定した粘度値で除した数値）のグリシジル基を含有するアクリル樹脂Bを得た。

[0038] <アクリル樹脂Cの製造例>

攪拌棒と冷却管とを備えた四つ口フラスコに、ブチルアクリレートと、ブチルメタクリレートと、グリシジルメタクリレートと、2-エチルヘキシルメタクリレートと、ラジカル重合開始剤（2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル））とを合計で100g（但し、30:30:30:2:0.05の質量比）、MEK300g、及びアセトン10gを投入し、80℃で2時間攪拌し、重量平均分子量10000、粘度105Pa・s（レオメーター（レオストレスRS-150、HAAKE社製；パラレルプレート使用、ギャップ0.052mm、周波数0.6~600s⁻¹）用いて25℃、10s⁻¹で測定した粘度）、チクソトロピックインデックス4.5（1s⁻¹で測定した粘度を10s⁻¹で測定した粘度値で除した数値）のグリシジル基を含有するアクリル樹脂Cを得た。

[0039] <その他の成分>

エポキシ化合物：トリスー（2, 3-エポキシプロピル）イソシアヌレート（TEPIC-P、日産化学工業（株）：粉末 融点90℃）；3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチルー3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（CEL2021P、ダイセル化学工業（株））

酸無水物系硬化剤：メチルヘキサヒドロフタル酸無水物（MH-700（新日本理化（株））

硬化促進剤：テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート（TPP-K、北興化学工業（株））

老化防止剤：オクタデシルー3-（3, 5-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート（Irganox 1076、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ：粉末 融点 55℃）

[0040] 実施例1~2及び比較例1~7

表1に示した配合の成分を均一に混合することにより、150℃で2時間加熱することで透明な硬化物を与える光半導体封止樹脂組成物を得た。得られた封止樹脂組成物に関し、以下の評価試験(a)~(g)を行った。得られ

た結果を表 1 に示す。

[0041] ((a) 樹脂組成物の初期粘度評価試験)

封止用樹脂組成物のチクソ性を評価するために、レオメーター（レトストレス RS-150、HAAKE 社（測定環境条件：25℃、平行プレート使用、ギャップ 0.052 mm、周波数 0.6～600 s⁻¹））を用いて 10 s⁻¹ で封止用樹脂組成物の初期粘度を測定し、また、チクソトロピックインデックス値を求めた。チクソトロピックインデックス値（TI 値）は、1 s⁻¹ で測定した粘度値を、10 s⁻¹ で測定した粘度値で除した値である。ディスペンス方式に望ましい粘度は 10～200 Pa・s である。

[0042] ((b) 樹脂組成物の粘度経時変化評価試験)

封止用樹脂組成物を、内径 20 mm、長さ 200 mm のガラスシリンジに充填し、25℃、50%RH 環境下に 100 時間、200 時間、300 時間放置した後に、シリンジから封止用樹脂組成物を取り出し、上述の (a) 樹脂組成物の初期粘度評価試験と同様に、10 s⁻¹ で粘度を測定した。粘度変化がないことは、ポットライフが良好であることを示している。また、ディスペンス方式に望ましい粘度は長期保存後でも 10～200 Pa・s である。

[0043] ((c) 耐クラック性評価試験)

0.2 mm 厚のガラスエポキシ基板（60 mm 角）上に、Si チップ（0.5 mm 厚、2 mm 角）を貼り付け、その Si チップに封止用樹脂組成物を適用し硬化させ、Si チップを 10 mm×10 mm×0.5 mm 厚の封止用樹脂組成物の硬化物で封止したパッケージサンプルを作成した。このサンプルを -40℃（30 分）～100℃（30 分）の冷熱サイクル試験等に 48 時間投入した。48 時間後に Si チップのエッジ周辺におけるクラック発生の有無を目視にて観察した。クラックがされないことが望ましい。

[0044] ((d) 初期光透過率評価試験)

封止樹脂材料を、10 mm 角で 1 mm 厚のプレート状に硬化させ、硬化物の 400 nm の光に対する初期光透過率を分光光度計（U-3300 Spectrophotometer、日立ハイテクノロジーズ社）を用いて

測定した。初期光透過率は92%以上であることが望まれる。

[0045] ((e) 初期ヘーズ評価試験)

初期光透過率評価試験に用いたプレート状の硬化物の濁度を、ヘーズメータ ($\Sigma 80$ Color Measuring System、日本電色工業社) を用いて測定した。具体的には、この測定で得られた散乱光透過率の値を、全光線透過率の値で除することにより算出した。初期ヘーズは0.5以下であることが望まれる。

[0046] ((f) 耐熱光透過率評価試験)

封止樹脂材料を硬化させて得られた硬化物を、リフロー槽に投入し、最高260℃となる温度プロファイルの熱処理を3度(それぞれ10秒)繰り返した後、熱処理した硬化物を180℃に保たれたオーブンへ投入した。そして100時間経過後にサンプルを取り出し、再度光透過率を分光光度計 (U-3300 Spectro Photometer、日立ハイテクノロジーズ社) を用いて測定した。耐熱光透過率は70%以上であることが望まれる。

[0047] ((g) 耐熱耐光光透過率評価試験)

封止樹脂材料を硬化させて得られた硬化物を、リフロー槽に投入し、最高260℃となる温度プロファイルの熱処理を3度(それぞれ10秒)繰り返した後、熱処理した硬化物を、フェードメーター (スガ試験機社) を用いて、紫外線フェード試験 (30W/m²、380nmピーク波長光源、60℃) を100時間行い、再度光透過率を分光光度計 (U-3300 Spectro Photometer、日立ハイテクノロジーズ社) を用いて測定した。耐熱耐光光透過率は、80%以上であることが望まれる。

[0048]

[表1]

成分	明細	実施例		比較例						
		1	2	1	2	3	4	5	6	7
エポキシ化合物	TEPIC-P	40	40	50		40	40	20	50	40
	CEL2021P				40					
酸無水物系硬化剤	MH-700	50	50	50	50	50	50	50	50	50
分散樹脂	アクリル樹脂A	10	10		10		30	20	30	
	アクリル樹脂B					10				
	アクリル樹脂C									10
硬化促進剤	TPP-K	1	1	1	1	1	1	1	1	1
老化防止剤	Irganox 1076		1	1	1	1	1	1	1	1
評価試験結果										
(a)初期粘度[Pa・s]	1s ⁻¹ 条件	69	67	18	1	67	177	20	177	41
	10s ⁻¹ 条件	14	14	12	1	14	11	10	11	10
	TI	4.9	4.8	1.5	1	4.8	16	2	16	4.1
(b)粘度経時変化 [Pa・s](10s ⁻¹ 条件)	100hr後	17.8	17.8	16.7	1016	18	*2	*2	*2	*2
	200hr後	65	65	80	*1	69	*2	*2	*2	*2
	300hr後	167	168	185	*1	189	*2	*2	*2	*2
(c)耐クラック性	クラックの有無	無	無	無	無	*2	無	無	無	有
(d)初期光透過率	(%)	93	93	93	93	85	93	93	92	92
(e)初期ヘーズ		0	0	0	0	4	0	0	0	0
(f)耐熱光透過率	(%)	72	78	76	71	*2	72	71	72	76
(g)耐熱耐光光透過率	(%)	80	88	86	80	*2	82	70	77	79

*1: 測定不可、*2: 試験せず

[0049] 表1の結果から、実施例1及び2の封止用樹脂組成物の初期粘度は、いずれもディスペンス方式に適した粘度（10～200Pa・s）を示しており、しかも300時間という長期保存後もディスペンス方式に適した粘度範囲にあることがわかる。しかもチクソトロピックインデックスが4.8又は4.9であり、粉末のエポキシ化合物の良好な分散性を確保していることがわかる。また、耐クラック性、初期光透過率、初期ヘーズ、耐熱光透過率、耐熱耐光光透過率のいずれの評価項目についても、望ましい結果を示していたことがわかった。

[0050] なお、実施例2の封止用樹脂組成物は、昇温とともに低粘度化し、100℃付近で粘度が0.1Pa・s以下となった。この段階では、エポキシ化合物（TEPIC-P）は溶融しており、均一な溶融相となっていた。150℃付近で急激な粘度上昇が観察され、封止用樹脂組成物の硬化が確認できた。

[0051] また、表1の実施例1及び2の結果から、封止用樹脂組成物に老化防止剤

を添加することにより、耐熱光透過率と耐熱耐光光透過率とを向上させ得ることがわかった。

[0052] 他方、分散樹脂を含有していない比較例 1 の封止用樹脂組成物の場合、昇温とともに低粘度化し、75℃付近で粘度が0.1 Pa・s 以下となった。エポキシ化合物（TEPIC—P）の融点が90℃であるから、封止用樹脂組成物中で、粉末のエポキシ化合物が溶解しきれておらず、しかも樹脂組成物の粘度が低いものであるから、エポキシ化合物の粉末が沈降し、樹脂組成物中のエポキシ化合物と硬化剤との存在比が不均一になっていることがわかった。この点については、後述の試験例にて詳細に説明する。

[0053] エポキシ成分として、トリスー（2，3－エポキシプロピル）イソシアヌレートに代えて液状の脂環式エポキシ化合物を使用した比較例 2 の封止用樹脂組成物の場合、チクソ性を有するアクリル樹脂 A を使用しているにも関わらず、封止用樹脂組成物としてチクソ性を示さず、ディスペンス方式に適用できないものであった。しかも、脂環式エポキシ化合物が液状であるため硬化剤と反応し易く、ポットライフが100時間も持たないものであった。

[0054] 分散樹脂においてグリシジルメタクリレートの方が比較的に少ないアクリル樹脂 B を使用した比較例 3 の封止用樹脂組成物の場合、エポキシ化合物とアクリル樹脂 B との相溶性及び反応性が十分ではないため、硬化物が白濁してしまった。

[0055] アクリル樹脂 A とエポキシ化合物との混合比が実施例 2 と異なる比較例 4 ～ 6 の封止用樹脂組成物の場合、チクソトロピックインデックスが15を超えていた比較例 4 及び 6 の封止用樹脂組成物は、ディスペンサーノズルから吐出させる際に粘度が低すぎ、吐出後に相分離してしまった。また、チクソトロピックインデックスが3未満の比較例 5 の封止用樹脂組成物は、相対的にアクリル樹脂の割合がエポキシ成分に対し過剰となるため、耐熱光透過率及び耐熱耐光光透過率の結果が、実施例 2 の封止用樹脂組成物に比べ劣っていた。

[0056] 分散樹脂として重量平均分子量10000のアクリル樹脂 C を使用した比

較例 7 の封止用樹脂組成物の場合、耐クラック性が低下してしまった。

[0057] 試験例

分散樹脂を使用した場合（実施例 2）と分散樹脂を使用しない場合（比較例 1）とで、粉末のトリスー（2, 3-エポキシプロピル）イソシアヌレートの樹脂組成物中の沈降現象を以下のように確認した。

[0058] 実施例 2 及び比較例 1 の封止用樹脂組成物を、ディスペンサーのシリンジ（内径 20 mm、長さ 200 mm）に充填した。このシリンジから以下の（a）～（d）に従って得た硬化物の 400 nm の光に対する光透過率を分光光度計（U-3300 Spectro Photometer、日立ハイテクノロジーズ社）を用いて測定した。

（a）シリンジ充填直後に採取した樹脂組成物を 150℃で硬化させた硬化物

（b）（a）の硬化物を、リフロー槽に投入し、最高 260℃となる温度プロファイルの熱処理を 3 度（それぞれ 10 秒）繰り返した後、熱処理した硬化物を、フェードメーター（スガ試験機社）を用いて、紫外線フェード試験（30 W/m²、380 nm ピーク波長光源、60℃）を 100 時間行った硬化物

（c）シリンジ充填後 300 時間経過後に採取した樹脂組成物を 150℃で硬化させた硬化物

（d）（c）の硬化物を、リフロー槽に投入し、最高 260℃となる温度プロファイルの熱処理を 3 度（それぞれ 10 秒）繰り返した後、熱処理した硬化物を、フェードメーター（スガ試験機社）を用いて、紫外線フェード試験（30 W/m²、380 nm ピーク波長光源、60℃）を 100 時間行った硬化物

[0059] 上述の（a）～（d）の硬化物の光透過率を図 1 に示す。図 1 は、比較例 1 の場合には、明らかにシリンジの上部でのエポキシ化合物濃度が低下していることを示している。

産業上の利用可能性

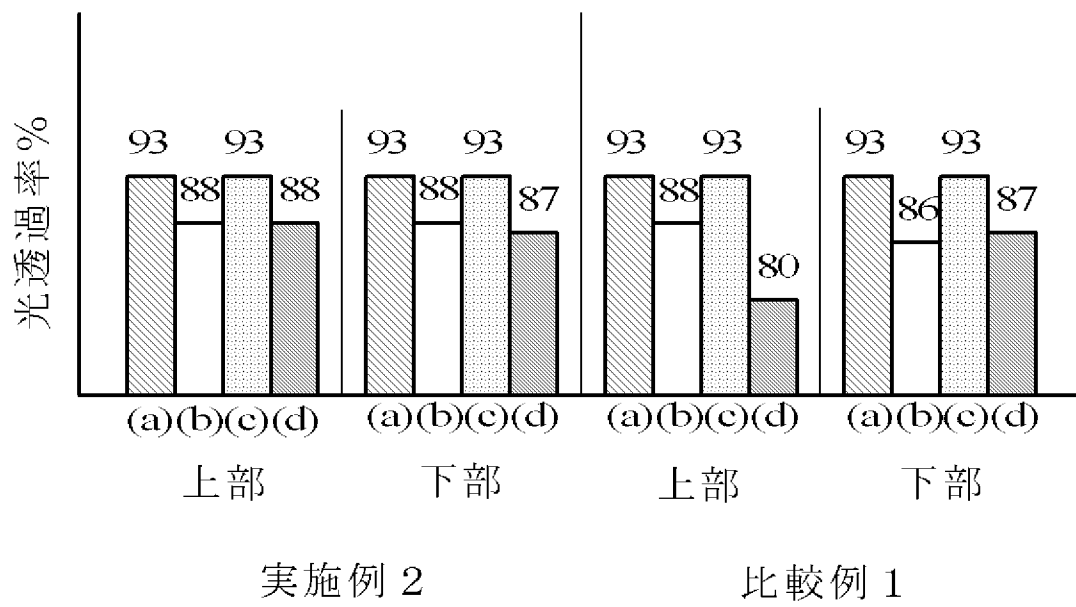
[0060] 本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、エポキシ主剤となるエポキシ成分にトリグリシジルイソシアヌレート類を配合し、且つエポキシ成分の分散媒体として特定の重量平均分子量と特定の粘度とを示す高チクソ性のグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂を使用する。このため、光半導体封止用樹脂組成物は、高チクソ性を示し、しかもトリグリシジルイソシアヌレート類は沈降せずに良好な分散状態となっている。従って、本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、ディスペンス方式で光半導体を封止する際に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] トリグリシジルイソシアヌレート類を含有するエポキシ成分と、酸無水物系硬化剤と、重量平均分子量が20000～65000、粘度が100～10000 Pa・sであるグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂と、硬化促進剤とを含有する光半導体封止用樹脂組成物であって、粘度が10～200 Pa・sであり、且つチクソトロピックインデックスが3～15であることを特徴とする光半導体封止用樹脂組成物。
- [請求項2] 粘度が12～20 Pa・sであり、チクソトロピックインデックスが4～7であることを特徴とする請求項1記載の光半導体封止用樹脂組成物。
- [請求項3] トリグリシジルイソシアヌレート類が、トリスー（2，3－エポキシプロピル）イソシアヌレートである請求項1または2記載の光半導体封止用樹脂組成物。
- [請求項4] エポキシ成分中のトリグリシジルイソシアヌレート類の含有量が、少なくとも60質量％である請求項1～3のいずれかに記載の光半導体封止用樹脂組成物。
- [請求項5] エポキシ成分と酸無水物系硬化剤とグリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂との合計に対するトリグリシジルイソシアヌレート類の割合が30～50質量％である請求項1～4のいずれかに記載の光半導体封止用樹脂組成物。
- [請求項6] グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂の重量平均分子量が30000～55000、粘度が200～5000 Pa・sである請求項1～5のいずれかに記載の光半導体封止用樹脂組成物。
- [請求項7] グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂について、グリシジル基含有（メタ）アクリル酸エステル系樹脂のチクソトロピックインデックスが、2～50である請求項1～6記載の光半導体封止用樹脂組成物。

- [請求項8] 更に、老化防止剤を含有する請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の光半導体封止用樹脂組成物。
- [請求項9] 光半導体チップが、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の光半導体封止用樹脂組成物で半導体パッケージに封止されてなる光半導体装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059064

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/32(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(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)

C08G59/00, C08L63/00, H01L23/29-23/31, H01L33/56

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2008-045014 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 February 2008 (28.02.2008), claims 1, 9; paragraphs [0062], [0065] (Family: none)	1-9
A	JP 2005-306952 A (Japan Epoxy Resins Co., Ltd.), 04 November 2005 (04.11.2005), claims 1, 3, 4, 6; paragraph [0043] (Family: none)	1-9
A	JP 2005-036218 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., NOF Corp.), 10 February 2005 (10.02.2005), claims 1, 5; paragraphs [0010], [0019], [0020], [0023], [0024] (Family: none)	1-9

☒ 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
05 August, 2010 (05.08.10)

Date of mailing of the international search report
17 August, 2010 (17.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059064

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-160640 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 June 2003 (03.06.2003), claims 1, 2, 4, 5, 7; paragraphs [0014], [0016], [0027], [0031] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G59/32(2006.01)i, C08G59/42(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(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. C08G59/00, C08L63/00, H01L23/29-23/31, H01L33/56

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
A	JP 2008-045014 A (三菱化学株式会社) 2008.02.28, 【請求項1】、【請求項9】、【0062】、【0065】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2005-306952 A (ジャパンエポキシレジン株式会社) 2005.11.04, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項4】、【請求項6】、【0043】 (ファミリーなし)	1 - 9

☒ 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

0 5 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 8 . 2 0 1 0

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

川上 智昭

4 J

3 7 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 請求項の番号
A	JP 2005-036218 A (三菱瓦斯化学株式会社、日本油脂株式会社) 2005.02.10, 【請求項1】、【請求項5】、【0010】、【0019】、【0020】、【0023】、【0024】 (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2003-160640 A (住友化学工業株式会社) 2003.06.03, 【請求項1】、【請求項2】、【請求項4】、【請求項5】、【請求項7】、【0014】、【0016】、【0027】、【0031】 (ファミリーなし)	1 - 9