



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103492482 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201280019625.1

(22)申请日 2012.06.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103492482 A

(43)申请公布日 2014.01.01

(30)优先权数据
2011-141847 2011.06.27 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.10.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2012/065488 2012.06.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/002052 JA 2013.01.03

(73)专利权人 株式会社大赛璐
地址 日本大阪府

(72)发明人 平川裕之 佐藤笃志

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 张平元

(51)Int.Cl.
C08L 63/00(2006.01)
C08K 3/22(2006.01)
C08L 21/00(2006.01)
G02B 5/08(2006.01)
H01L 23/29(2006.01)
H01L 23/31(2006.01)
H01L 33/60(2006.01)

(56)对比文件
US 2010/0016494 A1,2010.01.21,
JP 特开2010-53199 A,2010.03.11,
JP 特开2010-189554 A,2010.09.02,
US 2002/0111420 A1,2002.08.15,
审查员 王欢

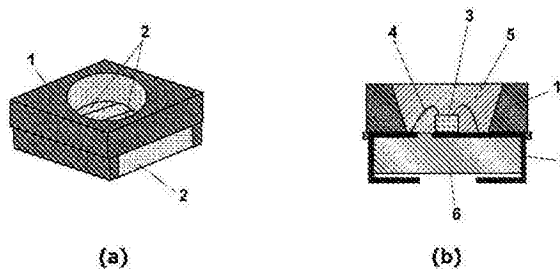
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

光反射用固化性树脂组合物及光半导体装置

(57)摘要

本发明提供固化性树脂组合物,其提供具有较高的光反射性、耐热性及耐光性优异、并且坚韧、光反射性不易经时降低的固化物。本发明提供含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)、固化剂(D)以及固化促进剂(E)的光反射用固化性树脂组合物,或者提供含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)以及固化催化剂(F)的光反射用固化性树脂组合物。



1. 光反射用固化性树脂组合物,其含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)、固化剂(D)以及固化促进剂(E),

其中,所述白色颜料(C)为选自氧化铝、氧化镁、氧化锑、氧化钛、氧化锆、以及无机中空粒子中的1种以上,

白色颜料(C)的用量相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量100重量份为80~500重量份,

所述橡胶粒子(B)由以(甲基)丙烯酸酯作为必需的单体成分的聚合物构成,在表面具有羟基和/或羧基,所述橡胶粒子(B)的平均粒径为10~500nm,最大粒径为50~1000nm,

所述脂环族环氧化合物(A)为下述式(1)所示的脂环族环氧化合物,



在上述式(1)中,Y表示单键或连接基团,所述连接基团为2价烃基、羰基(-CO-)、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-CONH-)、碳酸酯键(-OCOO-)或多个上述这些基团连接而成的基团。

2. 光反射用固化性树脂组合物,其含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)以及固化催化剂(F),

其中,所述白色颜料(C)为选自氧化铝、氧化镁、氧化锑、氧化钛、氧化锆、以及无机中空粒子中的1种以上,

白色颜料(C)的用量相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量100重量份为80~500重量份,

所述橡胶粒子(B)由以(甲基)丙烯酸酯作为必需的单体成分的聚合物构成,在表面具有羟基和/或羧基,所述橡胶粒子(B)的平均粒径为10~500nm,最大粒径为50~1000nm,

所述脂环族环氧化合物(A)为下述式(1)所示的脂环族环氧化合物,



在上述式(1)中,Y表示单键或连接基团,所述连接基团为2价烃基、羰基(-CO-)、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-CONH-)、碳酸酯键(-OCOO-)或多个上述这些基团连接而成的基团。

3. 根据权利要求1或2所述的光反射用固化性树脂组合物,其中,所述白色颜料(C)的中心粒径为0.1~50 μm 。

4. 根据权利要求1或2所述的光反射用固化性树脂组合物,其为LED封装用固化性树脂组合物。

5. 光半导体装置,其特征在于,至少具备光半导体元件和反射器,所述反射器包含权利要求4所述的光反射用固化性树脂组合物的固化物。

光反射用固化性树脂组合物及光半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及光反射用固化性树脂组合物及光半导体装置。更详细而言,涉及提供具有较高的光反射性、耐热性及耐光性优异、坚韧的固化物的光反射用固化性树脂组合物、以及至少具备光半导体元件和由上述固化物制成的反射器。

背景技术

[0002] 近年来,在各种室内或室外显示板、图像读取用光源、交通信号、大型显示器用单元等中,正逐步采用以光半导体元件作为光源的发光装置。作为这样的发光装置,一般而言,具有光半导体元件和保护该光半导体元件的周边的透明树脂,进而,为了提高由光半导体元件发出的光的提取效率,具有用于反射光的反射器(反射材料)的发光装置正被广泛利用。

[0003] 对上述反射器要求具有较高的光反射性,以及连续地持续发挥所述较高的光反射性。作为上述反射器的现有的构成材料,已知有:在以对苯二甲酸单元作为必需的构成单元的聚酰胺树脂(聚苯二甲酰胺树脂)中分散无机填料等而成的树脂组合物等(参照专利文献1~3)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2000-204244号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2004-75994号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2006-257314号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 然而,由上述聚酰胺树脂形成的反射器、特别是在以高输出的蓝光半导体或白光半导体作为光源的发光装置中,存在如下问题:从光半导体元件发出的光或热导致经时黄变等劣化,无法维持充分的光反射性。进而,伴随采用无铅焊锡,存在制造发光装置时的回流工序(回流焊接工序)中的加热温度变得更高的倾向,在这样的制造工序中所施加的热也会导致上述反射器经时劣化,产生光反射性降低这样的问题。

[0011] 进而,对于上述反射器,要求其在因切削加工或温度变化(例如如回流工序那样的非常高温下的加热或冷温循环等)等而施加应力的情况下,不易产生断裂(裂缝)(有时将这样的特性称为“抗断裂性”)等,为坚韧的。因为反射器若产生断裂,则光反射性降低(即,光的提取效率降低),变得难以保证发光装置的可靠性。

[0012] 因此,现状是要求耐热性及耐光性优异、并且坚韧的材料,其可以形成即使对于更高输出、更短波长的光或高温,光反射性也不易经时降低,且不易产生断裂的反射器。

[0013] 因此,本发明的目的在于提供固化性树脂组合物,所述固化性树脂组合物提供具有较高的光反射性、耐热性及耐光性优异、并且坚韧、光反射性不易经时降低的固化物。

[0014] 另外,本发明的目的在于提供光半导体装置,其光的亮度不易经时降低,可靠性高。

[0015] 解决问题的方法

[0016] 本发明人为了解决上述问题进行了潜心研究,结果发现:含有脂环族环氧化合物、橡胶粒子、白色颜料、固化剂以及固化促进剂作为必需的构成成分的固化性树脂组合物的固化物,或者含有脂环族环氧化合物、橡胶粒子、白色颜料以及固化催化剂作为必需的构成成分的固化性树脂组合物的固化物具有较高的光反射性、耐热性及耐光性优异、并且坚韧、光反射性不易经时降低,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明提供光反射用固化性树脂组合物,其含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)、固化剂(D)以及固化促进剂(E)。

[0018] 另外,本发明提供光反射用固化性树脂组合物,其含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)以及固化催化剂(F)。

[0019] 进而,本发明提供上述的光反射用固化性树脂组合物,其中,所述橡胶粒子(B)由以(甲基)丙烯酸酯作为必需的单体成分的聚合物构成,在表面具有羟基和/或羧基,所述橡胶粒子(B)的平均粒径为10~500nm,最大粒径为50~1000nm。

[0020] 进一步提供上述的光反射用固化性树脂组合物,其中,所述白色颜料(C)为选自氧化铝、氧化镁、氧化锑、氧化钛、氧化锆以及无机中空粒子中的1种以上。

[0021] 进一步提供上述的光反射用固化性树脂组合物,其中,所述白色颜料(C)的中心粒径为0.1~50 μm 。

[0022] 进一步提供上述的光反射用固化性树脂组合物,其为LED封装用固化性树脂组合物。

[0023] 另外,本发明提供光半导体装置,其特征在于,至少具备光半导体元件和由上述的光反射用固化性树脂组合物的固化物形成的反射器。

[0024] 发明效果

[0025] 由于本发明的光反射用固化性树脂组合物具有上述构成,因此,使该固化性树脂组合物固化而得到的固化物具有较高的光反射性,进而,耐热性及耐光性优异,并且坚韧,不易产生断裂,因此,光反射性不易经时降低。因此,本发明的光反射用固化性树脂组合物可以优选在光半导体装置相关的各种用途中使用。特别是由本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物形成的反射器(反射材料)可以长时间持续发挥较高的光反射性,因此,具备光半导体元件和上述反射器的光半导体装置(发光装置)可以发挥作为长寿命的光半导体装置的高可靠性。

附图说明

[0026] 图1是表示光半导体装置的一个例子的概略图,所述光半导体装置具有由本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物制成的反射器,(a)为立体图、(b)为剖面图。

[0027] 符号说明

[0028] 1:反射器(由本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物制成的反射器)

[0029] 2:金属配线

[0030] 3:光半导体元件

- [0031] 4: 键合线
 [0032] 5: 密封树脂
 [0033] 6: 封装树脂

具体实施方式

[0034] [光反射用固化性树脂组合物]

[0035] 本发明的光反射用固化性树脂组合物为：含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)、固化剂(D)以及固化促进剂(E)作为必需成分的固化性树脂组合物，或者含有脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)以及固化催化剂(F)作为必需成分的固化性树脂组合物。

[0036] 需要说明的是，在本说明书中，“光反射用固化性树脂组合物”意指通过进行使其固化可以形成具有较高的光反射性的固化物的固化性树脂组合物，具体而言，是指例如可以形成相对于波长450nm的光的反射率为80%以上的固化物的固化性树脂组合物。

[0037] [脂环族环氧化合物(A)]

[0038] 作为本发明的光反射用固化性树脂组合物的必需成分的脂环族环氧化合物(脂环族环氧树脂)(A)为具有由构成脂环的相邻2个碳原子和氧原子构成的环氧基的脂环族化合物，可以从众所周知惯用的化合物中任意地选择使用。从制备时、及浇铸时等的作业性的方面考虑，上述脂环族环氧化合物优选在常温(25℃)呈液状。

[0039] 作为上述脂环族环氧化合物(A)，特别是从耐热性及耐光性(特别是耐紫外线性)的方面考虑，优选下述式(1)所示的脂环族环氧化合物。

[0040] [化学式1]

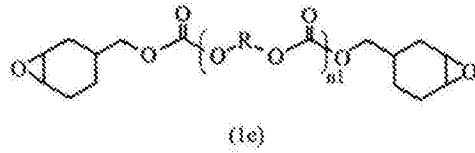
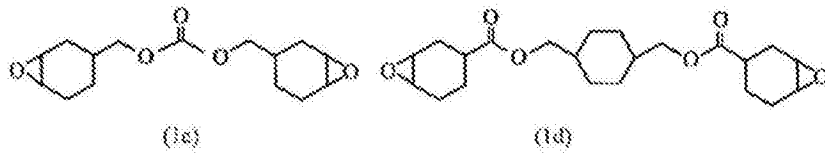


[0042] 在上述式(1)中，Y表示单键或连接基团，作为上述连接基团(具有1个以上的原子的2价基团)，例如可以举出：2价烃基、羰基(-CO-)、醚键(-O-)、酯键(-COO-)、酰胺键(-CONH-)、碳酸酯键(-OCOO-)以及多个上述基团连接而成的基团等。

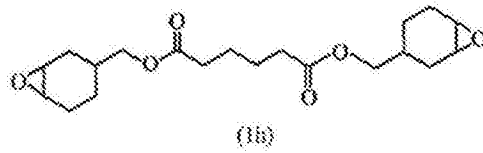
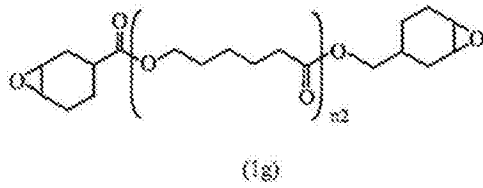
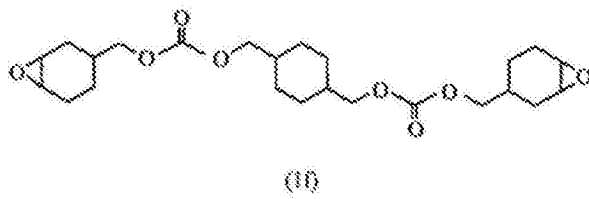
[0043] 作为上述2价烃基，例如可以举出：碳原子数为1~18的直链状或支链状亚烷基、2价脂环族烃基等。进一步地，作为碳原子数为1~18的直链状或支链状亚烷基，例如可以举出：亚甲基、甲基亚甲基、二甲基亚甲基、亚乙基、亚丙基、三亚甲基等。另外，作为2价脂环族烃基，例如可以举出：1,2-亚环戊基、1,3-亚环戊基、环戊叉、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、1,4-亚环己基、环己叉等2价亚环烷基(包含环叉基)等。

[0044] 作为上述式(1)所示的脂环族环氧化合物的代表例，可以举出：下述式(1a)~(1j)所示的化合物。需要说明的是，下述式中，n1~n8表示1~30的整数。式(1e)中，-O-R-O-表示二醇的残基。作为R，可以举出：2价烃基；多个2价烃基经由1或2个以上的醚键、酯键、酰胺键、羰基等连接基团键合而成的2价基团。作为2价烃基，可例示与上述Y中的2价烃基相同的基团。

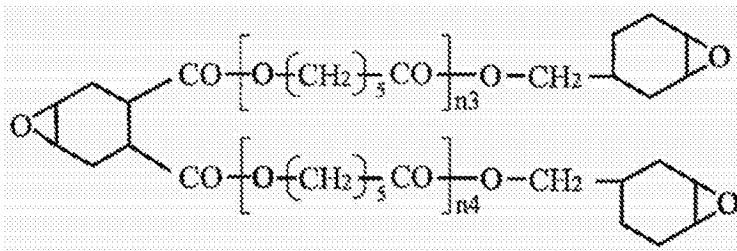
[0045] [化学式2]



[0046]

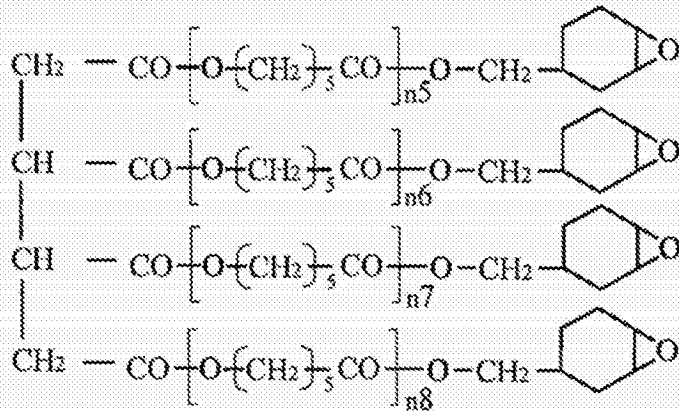


[0047] [化学式3]



(li)

[0048]



(lj)

[0049] 这些脂环族环氧化合物可以单独使用或组合使用2种以上。另外,也可以使用例如商品名为“Celloxide2021P”、“Celloxide2081”(以上为Daicel化学工业(株)制)等市售品。

[0050] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的脂环族环氧化合物(A)的用量(配合量)没有特别限定,相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量(全部的含有环氧基的化合物)(100重量%),优选为60~100重量%,更优选为80~100重量%。用量低于60重量%时,存在固化物的耐热性及耐光性降低的倾向。

[0051] [橡胶粒子(B)]

[0052] 作为本发明的光反射用固化性树脂组合物的必需成分的橡胶粒子(B),为具有橡胶弹性的粒子。橡胶粒子(B)没有特别限定,从耐热性及耐光性的方面考虑,优选为由以(甲基)丙烯酸酯作为必需的单体成分的聚合物(丙烯酸类聚合物)构成的橡胶粒子。进而,从分散性良好、容易得到韧性提高(抗断裂性提高)的效果的方面考虑,橡胶粒子(B)优选为具有多层结构(核壳结构)的橡胶粒子(核壳型橡胶粒子),所述多层结构包含具有橡胶弹性的核部分和包覆该核部分的至少1层的壳层。需要说明的是,这些橡胶粒子可以单独使用或组合使用2种以上。

[0053] 即,橡胶粒子(B)优选为以(甲基)丙烯酸酯作为必需的单体成分的聚合物(丙烯酸类聚合物)构成的核壳型橡胶粒子。

[0054] 在橡胶粒子(B)为核壳型橡胶粒子的情况下,作为构成具有上述橡胶弹性的核部分的聚合物的单体成分,必需(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸酯。作为可以含有的(甲基)丙烯酸酯以外的单体成分,例如可以举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯,丙烯腈、甲基丙烯腈等腈,丁二烯、异戊二烯等共轭二烯,

乙烯、丙烯、异丁烯等。这些单体成分可以单独使用或组合使用2种以上。

[0055] 在本发明中,构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的具有橡胶弹性的核部分的聚合物的单体成分,优选在含有(甲基)丙烯酸酯的同时,含有选自芳香族乙烯、腈、共轭二烯中的1种或组合含有2种以上。作为构成上述核部分的聚合物,例如可以举出:(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯、(甲基)丙烯酸酯/共轭二烯等二元共聚物;(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯/共轭二烯等三元共聚物等。需要说明的是,构成上述核部分的聚合物中,也可以含有聚二甲基硅氧烷或聚苯基甲基硅氧烷等聚硅氧烷或聚氨酯等。

[0056] 构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的具有橡胶弹性的核部分的单体成分,除上述单体成分以外,也可以含有与二乙烯基苯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、丁二醇二丙烯酸酯等对应的在1个单体(1分子)中具有2个以上的反应性官能团的反应性交联单体。

[0057] 其中,橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)中的具有橡胶弹性的核部分优选为由(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯的二元共聚物(特别是丙烯酸丁酯/苯乙烯的二元共聚物)构成的核部分。

[0058] 构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的具有橡胶弹性的核部分的聚合物的玻璃化转变温度没有特别限定,从韧性提高(抗断裂性提高)的观点考虑,优选-100~10℃,更优选为-80~-10℃,进一步优选为-60~-20℃。通过将玻璃化转变温度设为上述范围,可以提高固化物的韧性。需要说明的是,玻璃化转变温度例如可以使用各种热分析装置(例如,差示扫描量热仪(DSC)或热机械分析装置(TMA)等)进行测定。

[0059] 橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的具有橡胶弹性的核部分可以通过通常所使用的方法来制造,例如,可以通过利用乳液聚合法使上述单体聚合的方法等来制造。在乳液聚合法中,可以一并装入上述单体的总量进行聚合,也可以将上述单体的一部分聚合后,连续或间断地添加剩余的单体来聚合,还可以进一步采用使用种子粒子的聚合方法。

[0060] 需要说明的是,作为橡胶粒子(B),在使用不具有核壳结构的橡胶粒子的情况下,例如可以使用仅由具有上述橡胶弹性的核部分构成的橡胶粒子等。

[0061] 橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的壳层优选包含与构成上述核部分的聚合物不同的聚合物。另外,壳层优选具有作为可与脂环族环氧化合物(A)反应的官能团的羟基和/或羧基(羟基及羧基的任一者或两者)。即,橡胶粒子(B)优选在表面具有作为可与脂环族环氧化合物(A)反应的官能团的羟基和/或羧基。通过如上在橡胶粒子(B)的表面存在羟基和/或羧基,可以使得在与脂环族环氧化合物(A)的界面处的粘接性得以提高,通过使含有具有该壳层的橡胶粒子(B)的固化性树脂组合物固化,可得到坚韧的(特别是具有优异的抗断裂性)固化物。另外,也可以防止固化物的玻璃化转变温度的降低。

[0062] 构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的壳层的单体成分优选以(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等(甲基)丙烯酸酯作为必需成分。例如在使用丙烯酸丁酯作为构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的核部分的(甲基)丙烯酸酯的情况下,壳层优选使用丙烯酸丁酯以外的(甲基)丙烯酸酯(例如,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等)。作为可以含有的(甲基)丙烯酸酯以外的单体成分,例如可以举出:苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等芳香族乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈等腈等。在本发明中,作为构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的壳层的单体成分,优选在含有(甲基)丙烯酸酯的同时,

单独地或组合含有2种以上上述单体。

[0063] 进而,作为具有作为可与脂环族环氧化合物(A)反应的官能团的羟基和/或羧基的单体成分,优选含有与(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯等(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸等 α,β -不饱和酸、马来酸酐等 α,β -不饱和酸酐等对应的单体。

[0064] 在橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)中,作为构成壳层的单体成分,优选在含有(甲基)丙烯酸酯的同时,含有选自上述单体中的1种或组合含有2种以上。即,橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的壳层例如优选为由(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯/(甲基)丙烯酸羟基烷基酯、(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯/ α,β -不饱和酸等三元共聚物等构成的壳层。

[0065] 另外,与核部分同样,对于构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的壳层的单体成分而言,除上述单体以外,也可以含有与二乙烯基苯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、马来酸二烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、丁二醇二丙烯酸酯等对应的在1个单体(1分子)中具有2个以上反应性官能团的反应性交联单体。

[0066] 构成橡胶粒子(B)(核壳型橡胶粒子)的壳层的聚合物的玻璃化转变温度没有特别限定,从分散性的提高及韧性提高(抗断裂性提高)的观点考虑,优选20~200℃,更优选为40~180℃,进一步优选为60~160℃。通过将玻璃化转变温度设为上述范围,可以提高韧性。

[0067] 作为用壳层包覆核部分的方法,例如可以举出:在通过上述方法得到的具有橡胶弹性的核部分的表面涂布构成壳层的共聚物,由此进行包覆的方法;将通过上述方法得到的具有橡胶弹性的核部分作为干成分,将构成壳层的各成分作为枝成分来进行接枝聚合的方法等。

[0068] 橡胶粒子(B)的平均粒径没有特别限定,优选10~500nm,更优选为20~400nm。平均粒径超过500nm时,存在不易得到韧性提高的效果或凝聚因而不易混炼、分散性降低、光反射用固化性树脂组合物的成形性降低的倾向。另一方面,平均粒径低于10nm时,存在无法发挥橡胶粒子的充分的效果、韧性降低的倾向。

[0069] 另外,橡胶粒子(B)的最大粒径没有特别限定,优选50~1000nm,更优选为100~800nm。最大粒径超过1000nm时,存在不易得到韧性提高的效果或凝聚因而不易混炼、分散性降低、光反射用固化性树脂组合物的成形性降低的倾向。另一方面,最大粒径低于50nm时,存在无法发挥橡胶粒子的充分的效果、韧性降低的倾向。

[0070] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的橡胶粒子(B)的用量(配合量)没有特别限定,相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量(全部的含有环氧基的化合物)100重量份,优选1~50重量份,更优选为3~40重量份。用量低于1重量份时,存在不易得到韧性提高的效果的倾向。另一方面,用量超过50重量份时,存在不易混炼、脱泡性及分散性降低的倾向。

[0071] 橡胶粒子(B)也可以在配合构成本发明的光反射用固化性树脂组合物的各成分时预先分散在其它成分中来使用。特别是从分散性提高及作业性提高的观点考虑,橡胶粒子(B)优选预先分散在脂环族环氧化合物(A)中来使用(有时将使橡胶粒子(B)分散于脂环族环氧化合物(A)中而成的组合物称为“橡胶粒子分散环氧化合物”)。

[0072] 上述橡胶粒子分散环氧化合物,是使橡胶粒子(B)分散于脂环族环氧化合物(A)中而成的。上述橡胶粒子分散环氧化合物中的橡胶粒子(B)的量可以为构成光反射用固化性

树脂组合物的橡胶粒子(B)的总量,也可以为一部分的量。

[0073] 另外,构成上述橡胶粒子分散环氧化合物的脂环族环氧化合物(A)的量可以为构成本发明的光反射用固化性树脂组合物的脂环族环氧化合物(A)的总量,也可以为一部分的量。虽然没有特别限定,但相对于光反射性固化性树脂组合中所含的脂环族环氧化合物(A)的总量(100重量%),构成橡胶粒子分散环氧化合物的脂环族环氧化合物(A)的量优选为30~100重量%,更优选为50~100重量%。

[0074] 上述橡胶粒子分散环氧化合物中的橡胶粒子(B)的含量可根据需要适宜调整,没有特别限定,相对于橡胶粒子分散环氧化合物总量(100重量%),优选为0.5~30重量%,更优选为1~20重量%。

[0075] 上述橡胶粒子分散环氧化合物的粘度没有特别限定,25℃的粘度(粘度(25℃))优选为400mPa·s~50000mPa·s,更优选为500mPa·s~10000mPa·s。上述橡胶粒子分散环氧化合物的粘度(25℃)低于400mPa·s时,存在成形性降低的倾向。另一方面,橡胶粒子分散环氧化合物的粘度(25℃)超过50000mPa·s时,存在橡胶粒子分散环氧化合物的制造、光反射性固化性树脂组合物的制造的生产率均降低的倾向。

[0076] 上述橡胶粒子分散环氧化合物的粘度可通过使用(并用)反应性稀释剂来调整。作为上述反应性稀释剂,可优选使用常温(25℃)的粘度为200mPa·s以下的脂肪族多缩水甘油醚。作为粘度(25℃)为200mPa·s以下的脂肪族多缩水甘油醚,例如可以举出:环己烷二甲醇二缩水甘油醚、环己二醇二缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚等。这些反应性稀释剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0077] 上述反应性稀释剂的用量可以适宜调整,没有特别限定,优选相对于上述橡胶粒子分散环氧化合物总量100重量份为30重量份以下,更优选为25重量份以下(例如,5~25重量份)。用量超过30重量份时,存在难以得到坚韧性(抗断裂性提高)等所期望的性能的倾向。

[0078] 作为上述橡胶粒子分散环氧化合物的制造方法,没有特别限定,可以使用众所周知惯用的方法。例如可以使用在将橡胶粒子(B)脱水干燥制成粉体后,使其混合、分散于脂环族环氧化合物(A)的方法,或将橡胶粒子(B)的乳液和脂环族环氧化合物(A)直接混合、脱水的方法等。

[0079] [白色颜料(C)]

[0080] 作为本发明的光反射用固化性树脂组合物的必需成分的白色颜料(C),对于将上述固化性树脂组合物固化而得到的固化物,担负着发挥较高的光反射性的作用。作为白色颜料(C),可以使用众所周知乃至惯用的白色颜料,没有特别限定,例如可以举出:玻璃、粘土、云母、滑石、高岭石(高岭土)、多水高岭土、沸石、酸性白土、活性白土、勃姆石、拟勃姆石、无机氧化物、碱土金属盐等金属盐等无机白色颜料;苯乙烯类树脂、苯并胍胺类树脂、脲-甲醛类树脂、三聚氰胺-甲醛类树脂、酰胺类树脂等树脂颜料等有机白色颜料(塑料颜料等);具有中空结构(球形结构)的中空粒子等。这些白色颜料可以单独使用或组合使用2种以上。

[0081] 作为上述无机氧化物,例如可以举出:氧化铝(Alumina)、氧化镁、氧化锑、氧化钛(金红石型氧化钛、锐钛矿型氧化钛、板钛矿型氧化钛)、氧化锆、氧化锌、氧化硅等。另外,作

为上述碱土类金属盐,例如可以举出:碳酸镁、碳酸钙、碳酸钡、硅酸镁、硅酸钙、氢氧化镁、磷酸镁、磷酸氢镁、硫酸镁、硫酸钙、硫酸钡等。另外,作为碱土类金属盐以外的金属盐,例如可以举出:硅酸铝、氢氧化铝、硫化锌等。

[0082] 作为上述中空粒子,没有特别限定,例如可以举出:由无机玻璃(例如,硅酸钠玻璃、硅酸铝玻璃、硼硅酸钠玻璃、石英等)、二氧化硅、氧化铝等金属氧化物、碳酸钙、碳酸钡、碳酸镍、硅酸钙等金属盐等无机物构成的无机中空粒子(也含有火山灰微粒子等天然物);由苯乙烯类树脂、丙烯酸类树脂、有机硅类树脂、丙烯酸-苯乙烯类树脂、氯乙烯类树脂、偏氯乙烯类树脂、酰胺类树脂、聚氨酯类树脂、酚醛类树脂、苯乙烯-共轭二烯类树脂、丙烯酸-共轭二烯类树脂、烯炔类树脂等的聚合物(也含有这些聚合物的交联体)等有机物构成的有机中空粒子;由无机物和有机物的混合材料构成的无机-有机中空粒子等。需要说明的是,上述中空粒子可以由单一材料构成,也可以由2种以上的材料构成。另外,上述中空粒子的中空部(中空粒子的内部空间)可以为真空状态,也可以充满介质,特别是从反射率提高的观点考虑,优选充满折射率低的介质(例如,氮、氩等非活性气体或空气等)的中空粒子。

[0083] 需要说明的是,白色颜料(C)也可以为实施有众所周知乃至惯用的表面处理(例如,利用金属氧化物、硅烷偶联剂、钛偶联剂、有机酸、多元醇、聚硅氧烷等的表面处理剂)的白色颜料。通过实施这样的表面处理,有时可以提高与光反射用固化性树脂组合物中的其它成分的相容性及分散性。

[0084] 其中,作为白色颜料(C),从获得性、耐热性、耐光性的观点考虑,优选无机氧化物、无机中空粒子,更优选为选自氧化铝、氧化镁、氧化锶、氧化钛、氧化锆、及无机中空粒子中的1种以上的白色颜料。作为白色颜料(C),从具有更高的折射率的方面考虑,特别优选氧化钛。

[0085] 白色颜料(C)的形状没有特别限定,例如可以举出:球状、破碎状、纤维状、针状、鳞片状、晶须状等。其中,从白色颜料(C)的分散性的观点考虑,优选球状的白色颜料,特别优选真球状的白色颜料(例如,长宽比为1.2以下的球状的白色颜料)。

[0086] 白色颜料(C)的中心粒径没有特别限定,从光反射性提高的观点考虑,优选0.1~50 μm 。特别是在使用无机氧化物作为白色颜料(C)的情况下,该无机氧化物的中心粒径没有特别限定,优选0.1~50 μm ,更优选0.1~30 μm ,进一步优选0.1~20 μm ,特别优选0.1~10 μm ,最优选0.1~5 μm 。另一方面,在使用中空粒子(特别是无机中空粒子)作为白色颜料(C)的情况下,该中空粒子的中心粒径没有特别限定,优选0.1~50 μm ,更优选0.1~30 μm 。需要说明的是,上述中心粒径是指用激光衍射/散射法测定的粒度分布中的累计值50%的粒径(中值粒径)。

[0087] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的白色颜料(C)的用量(配合量)没有特别限定,相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量(全部的含有环氧基的化合物)100重量份,优选为80~500重量份,更优选为90~400重量份,进一步优选为100~380重量份。用量低于80重量份时,存在固化物的光反射性降低的倾向。另一方面,用量超过500重量份时,存在固化物的韧性降低的倾向。

[0088] 需要说明的是,白色颜料(C)可以通过众所周知乃至惯用的制造方法来制造。另外,作为白色颜料(C),可以使用市售品,例如可以使用商品名为“SR-1”、“R-42”、“R-45M”、“R-650”、“R-32”、“R-5N”、“GTR-100”、“R-62N”、“R-7E”、“R-44”、“R-3L”、“R-11P”、“R-21”、

“R-25”、“TCR-52”、“R-310”、“D-918”、“FTR-700”(以上为界化学工业(株)制)、商品名为“Tipaque CR-50”、“CR-50-2”、“CR-60”、“CR-60-2”、“CR-63”、“CR-80”、“CR-90”、“CR-90-2”、“CR-93”、“CR-95”、“CR-97”(以上为石原产业(株)制)、商品名为“JR-301”、“JR-403”、“JR-405”、“JR-600A”、“JR-605”、“JR-600E”、“JR-603”、“JR-805”、“JR-806”、“JR-701”、“JRNC”、“JR-800”、“JR”(以上为Teika(株)制)、商品名为“TR-600”、“TR-700”、“TR-750”、“TR-840”、“TR-900”(以上为富士钛工业(株)制)、商品名为“KR-310”、“KR-380”、“KR-380N”(以上为钛工业(株)制)、商品名为“ST-410WB”、“ST-455”、“ST-455WB”、“ST-457SA”、“ST-457EC”、“ST-485SA15”、“ST-486SA”、“ST-495M”(以上为钛工业(株)制)等金红石型氧化钛;商品名为“A-110”、“TCA-123E”、“A-190”、“A-197”、“SA-1”、“SA-1L”、“SSP系列”、“CSB系列”(以上为界化学工业(株)制)、商品名为“JA-1”、“JA-C”、“JA-3”(以上为Teika(株)制)、商品名为“KA-10”、“KA-15”、“KA-20”、“STT-65C-S”、“STT-30EHJ”(以上为钛工业(株)制)等锐钛矿型氧化钛等。

[0089] [固化剂(D)]

[0090] 在本发明的光反射用固化性树脂组合物中,固化剂(D)具有使具有环氧基的化合物固化的作用。作为固化剂(D),没有特别限定,可以使用周知惯用的固化剂作为环氧树脂用固化剂。作为固化剂(D),其中优选在25℃为液态的酸酐,例如可以举出:甲基四氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、十二烯基琥珀酸酐、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸酐等。另外,对于在常温(25℃)为固体状的酸酐(例如,邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基环己烯二羧酸酐等),也可以通过使其溶解于在常温(25℃)为液态的酸酐中制成液态混合物而用作固化剂(D)。这些固化剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0091] 在本发明中,作为固化剂(D),也可以使用商品名为“Rikacid MH-700”(新日本理化(株)制)、商品名为“HN-5500”(日立化成工业(株)制)等的市售品。

[0092] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的固化剂(D)的用量(配合量)没有特别限定,优选相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量(全部的含有环氧基的化合物)100重量份为50~150重量份,更优选为52~145重量份,进一步优选为55~140重量份。更具体而言,光反射用固化性树脂组合物中所含的全部的具有环氧基的化合物中的每1当量环氧基,优选以0.5~1.5当量的比例使用。固化剂(D)的用量低于50重量份时,存在固化不充分、固化物的韧性降低、抗断裂性降低的倾向。另一方面,固化剂(D)的用量超过150重量份时,有时固化物着色而使色相变差。

[0093] [固化促进剂(E)]

[0094] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的固化促进剂(E)为具有促进具有环氧基的化合物在通过固化剂(D)进行固化时的固化速度的功能的化合物。作为固化促进剂(E),可以使用众所周知惯用的固化促进剂,没有特别限定,例如可以举出:1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7(DBU)、及其盐(例如,酚盐、辛酸盐、对甲苯磺酸盐、甲酸盐、四苯基硼酸盐);1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5(DBN)、及其盐(例如,磷盐、铈盐、季铵盐、碘𐄂盐);苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、N,N-二甲基环己胺等叔胺;2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类;磷酸酯、三苯基磷等磷类;四苯基𐄂四对甲苯基硼酸酯等𐄂化合物;辛酸锡、辛酸锌等有机金属盐;金属络合物等。这些固化促进剂可

以单独使用或组合使用2种以上。

[0095] 在本发明中,作为固化促进剂(E),也可以使用商品名为“U-CAT SA506”、“U-CAT SA102”、“U-CAT5003”、“U-CAT18X”、“12XD(开发品)”(以上为San-Apro(株)制)、商品名为“TPP-K”、“TPP-MK”(以上为北兴化学工业(株)制)、商品名为“PX-4ET”(日本化学工业(株)制)等市售品。

[0096] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的固化促进剂(E)的用量(配合量)没有特别限定,优选相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量(全部的含有环氧基的化合物)100重量份为0.05~5重量份,更优选为0.1~3重量份,进一步优选0.2~3重量份,特别优选为0.25~2.5重量份。固化促进剂(E)的用量低于0.05重量份时,有时固化促进效果变得不充分。另一方面,固化促进剂(E)的用量超过5重量份时,有时固化物着色而使色相变差。

[0097] [固化催化剂(F)]

[0098] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的固化催化剂(F)具有引发光反射用固化性树脂组合物中的环氧化合物的聚合的作用。作为固化催化剂(F),优选通过实施紫外线照射或加热处理来产生阳离子种,引发环氧化合物(特别是脂环族环氧化合物(A))的聚合的阳离子聚合引发剂。

[0099] 作为通过紫外线照射产生阳离子种的阳离子聚合引发剂,例如可以举出:六氟锑酸盐、五氟羟基锑酸盐、六氟磷酸盐、六氟砷酸盐等。这些阳离子聚合引发剂可以单独使用或组合使用2种以上。作为上述阳离子聚合引发剂,例如可优选使用商品名为“UVACURE1590”(Daicel Cytec(株)制)、商品名为“CD-1010”、“CD-1011”、“CD-1012”(以上为美国Sartomer公司制)、商品名为“Irgacure264”(Ciba Japan(株)制)、商品名为“CIT-1682”(日本曹达(株)制)等市售品。

[0100] 作为通过实施加热处理来产生阳离子种的阳离子聚合引发剂,例如可以举出:芳基重氮盐、芳基碘盐、芳基铊盐、丙二烯-离子络合物等。这些阳离子聚合引发剂可以单独使用或组合使用2种以上。作为上述阳离子聚合引发剂,例如可优选使用商品名为“PP-33”、“CP-66”、“CP-77”(以上为ADEKA(株)制)、商品名为“FC-509”(3M(株)制)、商品名为“UVE1014”(G.E.(株)制)、商品名为“Sanaid SI-60L”、“Sanaid SI-80L”、“Sanaid SI-100L”、“Sanaid SI-110L”、“Sanaid SI-150L”(以上为三新化学工业(株)制)、商品名为“CG-24-61”(Ciba Japan(株)制)等市售品。进而,铝或钛等金属和乙酰乙酸或者二酮类的络合物与三苯基硅烷醇等硅烷醇的化合物、或者铝或钛等金属和乙酰乙酸或者二酮类的络合物与双酚S等酚类的化合物也可用作上述阳离子聚合引发剂。

[0101] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中的固化催化剂(F)的用量(配合量)没有特别限定,优选相对于光反射用固化性树脂组合物中所含的含有环氧基的化合物的总量(全部的含有环氧基的化合物)100重量份为0.01~15重量份,更优选为0.01~12重量份,进一步优选为0.05~10重量份,特别优选为0.1~10重量份。通过在上述范围内使用固化催化剂(F),可以得到耐热性、耐光性优异的固化物。

[0102] 本发明的光反射用固化性树脂组合物中,除上述脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)、固化剂(D)、固化促进剂(E)、固化催化剂(F)以外,也可以含有双酚A型、双酚F型等具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物;氢化双酚A型、脂肪族缩水甘油基型等

不具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物;缩水甘油酯类环氧化合物;缩水甘油胺类环氧化合物;多元醇化合物;氧杂环丁烷化合物;乙烯基醚化合物等。这些物质可以单独使用或组合使用2种以上。

[0103] 另外,即使在常温(25℃)为固体的环氧化合物,只要在配合后呈液态,则也可以含有。作为在常温(25℃)为固体的环氧化合物,例如可以举出:固态的双酚型环氧化合物、酚醛清漆型环氧化合物、缩水甘油酯、三缩水甘油基异氰脲酸酯、2,2-双(羟基甲基)-1-丁醇的1,2-环氧-4-(2-环氧乙基)环己烷加成物(商品名“EHPE3150”、Daicel化学工业(株)制)等。这些环氧化合物可以单独使用或组合使用2种以上。

[0104] 其中,从不会损害高耐热性且可提高韧性(抗断裂性)的方面考虑,本发明的光反射性固化性树脂组合物优选含有不具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物和/或在25℃呈液态的多元醇化合物(其中,聚醚多元醇除外),从不会损害高耐热性及耐光性且可提高韧性(抗断裂性)的方面考虑,特别优选含有不具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物。

[0105] [不具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物]

[0106] 上述不具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物含有脂肪族缩水甘油醚类环氧化合物、以及将芳香族缩水甘油醚类环氧化合物核氢化而成的化合物。作为上述不具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物,例如可优选使用商品名为“EPICLON703”、“EPICLON707”、“EPICLON720”、“EPICLON725”(以上为DIC(株)制)、商品名为“YH-300”、“YH-315”、“YH-324”、“PG-202”、“PG-207”、“Santohto ST-3000”(以上为东都化成(株)制)、商品名为“Rikaresin DME-100”、“Rikaresin HBE-100”(以上为新日本理化(株)制)、商品名为“Denacol EX-212”、“Denacol EX-321”(以上为长濑化成工业(株)制)、商品名为“YX8000”、“YX8034”(以上为日本环氧树脂(株)制)等市售品。

[0107] 上述不具有芳香环的缩水甘油醚类环氧化合物的用量没有特别限定,优选相对于脂环族环氧化合物(A)100重量份为10~60重量份,更优选为20~50重量份。

[0108] [在25℃呈液态的多元醇化合物]

[0109] 上述在25℃呈液态的多元醇化合物包括聚醚多元醇以外的多元醇化合物,例如包括聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等。

[0110] 作为上述聚酯多元醇,例如可以使用商品名为“Placel205”、“Placel205H”、“Placel205U”、“Placel205BA”、“Placel208”、“Placel210”、“Placel210CP”、“Placel210BA”、“Placel212”、“Placel212CP”、“Placel220”、“Placel220CPB”、“Placel220NP1”、“Placel220BA”、“Placel220ED”、“Placel220EB”、“Placel220EC”、“Placel230”、“Placel230CP”、“Placel240”、“Placel240CP”、“Placel210N”、“Placel220N”、“Placel L205AL”、“Placel L208AL”、“Placel L212AL”、“Placel L220AL”、“Placel L230AL”、“Placel305”、“Placel308”、“Placel312”、“Placel L312AL”、“Placel320”、“Placel L320AL”、“Placel L330AL”、“Placel410”、“Placel410D”、“Placel610”、“Placel P3403”、“Placel CDE9P”(以上为Daicel化学工业(株)制)等市售品。

[0111] 作为上述聚碳酸酯多元醇,例如可以使用商品名为“Placel CD205PL”、“Placel CD205HL”、“Placel CD210PL”、“Placel CD210HL”、“Placel CD220PL”、“Placel CD220HL”(以上为Daicel化学工业(株)制)、商品名为“UH-CARB50”、“UH-CARB100”、“UH-

CARB300”、“UH-CARB90(1/3)”、“UH-CARB90(1/1)”、“UC-CARB100”(以上为宇部兴产(株)制)、商品名为“PCDL T4671”、“PCDL T4672”、“PCDL T5650J”、“PCDL T5651”、“PCDL T5652”(以上为旭化成Chemicals(株)制)等市售品。

[0112] 上述在25℃呈液态的多元醇化合物的用量没有特别限定,优选相对于脂环族环氧化合物(A)及橡胶粒子(B)的总量100重量份为5~50重量份,更优选为10~40重量份。

[0113] 本发明的光反射用固化性树脂组合物除上述以外,也可以在不损害本发明的效果的范围内使用各种添加剂。

[0114] 作为上述添加剂,例如若使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油等具有羟基的化合物,则可以平缓地进行反应。此外,也可以在不对本发明的效果造成不良影响范围内使用硅酮类或氟类消泡剂、流平剂、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂、表面活性剂、填充剂、阻燃剂、着色剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、离子吸附物、颜料、脱模剂等惯用的添加剂。这些添加剂的用量优选相对于光反射用固化性树脂组合物的总量(100重量%)为5重量%以下。

[0115] 本发明的光反射用固化性树脂组合物,由于含有脂环族环氧化合物(A)及白色颜料(C)作为必需成分,因此,提供具有较高的光反射性、耐热性及耐光性优异的固化物。另外,上述固化物具有优异的坚韧性,不易产生断裂。上述固化物含有橡胶粒子(B),可通过橡胶粒子(B)缓和因加热等所施加的应力,进而,本发明的光反射用固化性树脂组合物通过含有橡胶粒子(B)和白色颜料(C)两者而具有适当的粘性,可以长时间稳定地保持橡胶粒子(B)和白色颜料(C)的良好分散状态,其结果推测为由于上述固化物中的分散性提高而得到的效果。进而,特别是在使用表面具有羟基和/或羧基的橡胶粒子作为橡胶粒子(B)的情况下,推测是由于通过橡胶粒子(B)和白色颜料(C)的相互作用而使它们分散性进一步提高,因此,上述固化物可发挥非常优异的坚韧性。

[0116] 本发明的光反射用固化性树脂组合物的制造方法没有特别限定,可以应用众所周知乃至惯用的方法。具体而言,例如可以举出:配合给定量的脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)、固化剂(D)、固化促进剂(E)、及任意的添加剂、或者给定量的脂环族环氧化合物(A)、橡胶粒子(B)、白色颜料(C)、固化催化剂(F)、及任意的添加剂,用溶解器、均质器等各种混合机、捏合机、辊、珠磨机、自公转式搅拌装置等搅拌、混合的方法等。另外,在搅拌、混合后,也可以在真空下进行脱泡。需要说明的是,如上所述,也可以使全部或一部分橡胶粒子(B)预先分散在脂环族环氧化合物(A)等中来使用。

[0117] 本发明的光反射用固化性树脂组合物可以通过加热和/或照射紫外线等的光进行固化来形成固化物。通过使本发明的光反射用固化性树脂组合物固化而得到的固化物具有较高的光反射性、耐热性及耐光性优异、进而坚韧。因此,上述固化物不易劣化,反射率不易经时降低。因此,本发明的光反射用固化性树脂组合物可优选作为LED封装用途(LED封装的构成材料、例如光半导体装置中的反射器材料、壳体材料等)、电子部件的粘接用途、液晶显示器用途(例如反射板等)、白色基板用油墨、密封剂等使用。其中,可特别优选作为LED封装用的固化性树脂组合物(特别是光半导体装置中的反射器用的固化性树脂组合物)使用。

[0118] 上述固化物(本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物)的反射率没有特别限定,例如波长450nm的光的反射率优选90%以上,更优选90.5%以上。特别是450~800nm的光的反射率优选90%以上,更优选90.5%以上。需要说明的是,上述反射率例如可以将本发明

的光反射用固化性树脂组合物的固化物(厚度:3mm)作为试验片,使用分光光度计(商品名“分光光度计UV-2450”、(株)岛津制作所制)进行测定。

[0119] 上述固化物(本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物)的25℃的储能模量没有特别限定,优选1.0~60GPa,更优选10~50GPa。25℃的储能模量低于1.0GPa时,虽然具有可挠性,但有时在试验片的成形时或加工时容易产生断裂。另一方面,25℃的储能模量超过60GPa时,有时韧性降低、容易产生断裂。

[0120] 上述固化物(本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物)的260℃的储能模量没有特别限定,优选0.10~2.0GPa,更优选0.20~1.8GPa。260℃的储能模量低于0.10GPa时,虽然具有可挠性,但有时试验片在测定中自固定夹具脱落或者断裂。另一方面,260℃的储能模量超过2.0GPa时,有时韧性降低、容易产生断裂。

[0121] 需要说明的是,对于上述储能模量,例如可以将本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物(宽度5mm×长度40mm×厚度1mm)作为试验片,使用动态粘弹性测定装置(商品名“DMS6100”、Seiko Instruments(株)制)进行测定。

[0122] [光半导体装置]

[0123] 本发明的光半导体装置为至少具备作为光源的光半导体元件和由本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物形成的反射器(反射材料)的光半导体装置。需要说明的是,反射器为在光半导体装置中用于使得从光半导体元件发出的光反射、提高光的指向性及亮度、提高光的提取效率的部件。图1是表示具有由本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物形成的反射器的光半导体装置(本发明的光半导体装置)的一个例子的概略图,(a)表示立体图,(b)表示剖面图。图1中的1表示反射器、2表示金属配线、3表示光半导体元件(LED元件)、4表示键合线、5表示密封树脂、6表示封装树脂。上述反射器1具有以环状地包围密封树脂5的周围、朝上方扩大该环的直径的方式倾斜的形状。在图1所示的光半导体装置中,通过用反射器1的表面(反射面)反射从LED元件3发出的光,可以高效率地提取来自光半导体元件3的光。

[0124] 作为形成上述反射器的方法,可以利用众所周知乃至惯用的成形方法,没有特别限定例如可以举出:转移成形、压缩成形、注射成形、LIM成形(注射成形)、利用分配器的随机成形等方法。

[0125] 具体而言,例如可以将本发明的光反射用固化性树脂组合物注入给定的成形模内,通过进行加热固化,可以形成反射器。作为此时的加热固化条件,例如可以将加热温度在80~200℃(优选80~190℃、进一步优选80~180℃)、加热时间在30~600分钟(优选45~540分钟、进一步优选60~480分钟)的范围内适宜调整,例如优选在提高加热温度的情况下缩短加热时间,在降低加热温度的情况下延长加热时间。加热温度及加热时间的任一者或两者低于上述范围时,存在固化不充分的倾向。另一方面,加热温度及加热时间的任一者或两者超过上述范围时,有时树脂成分发生分解。另外,加热固化处理可以以1阶段进行,也可以分成多阶段实施加热处理,阶段性地进行固化。

[0126] 在本发明中,其中,从可以防止急剧的固化反应引起的发泡、缓和固化引起的应力应变且提高韧性(抗断裂性)的方面考虑,优选分成多阶段实施加热处理,阶段性地进行固化。具体而言,例如在使用固化剂(D)的情况下,优选在温度80~150℃(优选100~140℃)、加热30~300分钟(优选45~270分钟)作为第一阶段,在温度100~200℃(优选110~180

℃)、加热30~600分钟(优选45~540分钟)作为第二阶段,使其固化。另外,例如在使用固化催化剂(F)的情况下,优选在温度30~150℃(优选40~140℃)、加热30~300分钟(优选45~270分钟)作为第一阶段,在温度60~200℃(优选80~180℃)、加热30~600分钟作为第二阶段,使其固化。

[0127] 本发明的光半导体装置由于至少具有由本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物形成的反射器,因此,即使在输出高亮度的光的情况下,也可以长时间、稳定地发光。进而,由本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物形成的反射器相对于光半导体元件的密封树脂(特别是环氧树脂)的密合性优异,进而不易产生经时的光度降低等问题。因此,本发明的光半导体装置可以发挥作为长寿命的光半导体装置的高可靠性。

[0128] 实施例

[0129] 以下通过实施例对本发明更具体地进行说明,但本发明并不限于这些实施例。

[0130] 需要说明的是,对橡胶粒子的平均粒径、最大粒径而言,使用以动态光散射法作为测定原理的“NanotractTM”形式的Nanotract粒度分布测定装置(商品名“UPA-EX150”、日机装(株)制)测定下述试样,在得到的粒度分布曲线中,将累计曲线成为50%的时刻的粒径即累计平均粒径作为平均粒径,将粒度分布测定结果的频率(%)超过0.00%的时刻的最大的粒径作为最大粒径。

[0131] 试样:

[0132] 使下述制造例2中得到的橡胶粒子分散环氧化合物1重量份分散于四氢呋喃20重量份中,将因此得到的物质作为试样。

[0133] 下述制造例2中得到的橡胶粒子分散环氧化合物(使橡胶粒子5重量份分散于Celloxide2021P(DaiceI化学工业(株)制)100重量份中得到的物质)的25℃的粘度使用数字粘度计(商品名“DVU-EII型”、(株)Tokimec制)进行测定。

[0134] 制造例1[橡胶粒子的制造]

[0135] 在带回流冷凝器的1L聚合容器中装入离子交换水500g、及二辛基琥珀酸钠1.3g,一边在氮气流下搅拌一边升温至80℃。在其中一并添加相当于为了形成核部分所需要的量的约5重量%份的、包含丙烯酸丁酯9.5g、苯乙烯2.57g、及二乙烯基苯0.39g的单体混合物,搅拌20分钟使其乳化后,添加过氧二硫酸钾12mg,搅拌1小时进行最初的种子聚合,接下来,添加过氧二硫酸钾228mg,搅拌5分钟。经2小时向其中连续添加为了形成核部分所需要的量的剩余(约95重量%份)的、将二辛基琥珀酸钠1.2g溶解于丙烯酸丁酯180.5g、苯乙烯48.89g、二乙烯基苯7.33g中而得到的单体混合物,进行第二次的种子聚合,然后,熟化1小时,得到核部分。

[0136] 接着,添加过氧二硫酸钾60mg并搅拌5分钟,用30分钟连续地向其中添加将二辛基琥珀酸钠0.3g溶解于甲基丙烯酸甲酯60g、丙烯酸2.0g、及甲基丙烯酸烯丙酯0.3g中而得到单体混合物,进行种子聚合。然后,熟化1小时,形成包覆核部分的壳层。

[0137] 接着,冷却至室温(25℃),通过用网眼120μm的塑料制网过滤,得到含有具有核壳结构的粒子的乳胶。将得到的乳胶在-30℃下冻结,用吸滤器脱水清洗后,在60℃鼓风机干燥一昼夜,得到橡胶粒子。得到的橡胶粒子的平均粒径为108nm、最大粒径为289nm。

[0138] 制造例2[橡胶粒子分散环氧化合物的制造]

[0139] 在氮气流下,在加热至60℃的状态下使用溶解器(1000rpm、60分钟),使制造例1中

得到的橡胶粒子5重量份分散于商品名“Celloxide2021P”(Daicel化学工业(株)制)100重量份中,进行真空脱泡,得到橡胶粒子分散环氧化合物(25℃的粘度:1036mPa·s)。

[0140] 实施例1~5、比较例1~3

[0141] [固化性树脂组合物的制备]

[0142] 根据表1所示的配合处方(单元:重量份),使用溶解器均匀地混合橡胶粒子分散环氧化合物(实施例1~5的情况)、环氧化合物(实施例2~5、比较例1~3的情况)、及白色颜料(氧化钛;商品名“TCR-52”、界化学工业(株)制),利用辊磨机在给定条件下(辊间距:0.2mm、转数:25赫兹、3路径)进行熔融混炼,得到混炼物。进而,对于得到的混炼物,根据表1所示的配合处方(单位:重量份),使用自公转式搅拌装置(商品名:脱泡练太郎AR-250”、Thinky(株)制)均匀地混合(2000rpm、5分钟)固化剂、固化促进剂、及添加剂,进行脱泡,得到固化性树脂组合物(固化性环氧树脂组合物)。需要说明的是,表1中的“-”是指未进行该成分的配合。

[0143] [固化性树脂组合物的固化物的评价]

[0144] 将上述固化性树脂组合物在模具中进行铸模,放入烘箱(商品名“GPHH-201”、Espec(株)制),通过在120℃加热7小时,得到固化物。根据下述的步骤测定上述固化物的反射率及储能模量,进行成形(切削加工)时有无断裂、及回流时有无断裂的评价。将评价结果示于表1。

[0145] 实施例6,7、比较例4,5

[0146] [固化性树脂组合物的制备]

[0147] 根据表1所示的配合处方(单位:重量份),使用溶解器均匀地混合橡胶粒子分散环氧化合物(实施例6,7的情况)、环氧化合物(实施例7、比较例4,5的情况)、白色颜料(氧化钛;商品名“TCR-52”、界化学工业(株)制)、固化催化剂,利用辊磨机在给定条件下(辊间距:0.2mm、转数:25赫兹、3路径)熔融混炼,最后使用自公转式搅拌装置(商品名:脱泡练太郎AR-250”、Thinky(株)制)进行脱泡,得到固化性树脂组合物(固化性环氧树脂组合物)。需要说明的是,表1中的“-”是指未进行该成分的配合。

[0148] [固化性树脂组合物的固化物的评价]

[0149] 将上述固化性树脂组合物在模具中进行铸模,放入烘箱(商品名“GPHH-201”、Espec(株)制),在65℃加热2小时,再升温至150℃并加热1小时,由此得到固化物。根据下述的步骤,测定上述固化物的反射率及储能模量,进行成形(切削加工)时有无断裂、及回流时有无断裂的评价。将评价结果示于表1。

[0150] [反射率评价]

[0151] 切削加工实施例及比较例中得到的固化物,制作厚度3mm的试验片。接着,使用分光光度计(商品名“分光光度计UV-2450”、(株)岛津制作所制)测定各试验片相对于波长450nm的光的反射率(作为“初期反射率”)。

[0152] [耐热性试验]

[0153] 将测定了初期反射率的试验片(厚度3mm)在120℃加热250小时后,测定相对于波长450nm的光的反射率(作为“加热老化后的反射率”)。然后,利用下述式算出反射率保持率(加热老化前后)。

[0154] [反射率保持率(加热老化前后)] = ([加热老化后的反射率]/[初期反射率]) ×

100

[0155] [耐光性试验]

[0156] 对于测定了初期反射率的试验片(厚度3mm)照射强度为10mW/cm²的紫外线250小时后,测定相对于波长450nm的光的反射率(作为“紫外线老化后的反射率”)。然后,利用下述式算出反射率保持率(紫外线老化前后)。

[0157] [反射率保持率(紫外线老化前后)]=([紫外线老化后的反射率]/[初期反射率])
×100

[0158] [储能模量评价]

[0159] 切削加工实施例及比较例中得到的固化物,制作宽度5mm×长度40mm×厚度1mm的试验片。接着,使用动态粘弹性测定装置(商品名“DMS6100”、Seiko Instruments(株)制)测定25℃的储能模量、及260℃的储能模量。

[0160] [切削加工时有无断裂的评价(坚韧性评价)]

[0161] 切削加工实施例及比较例中得到的固化物,制作宽度5mm×长度5mm×厚度3mm的试验片。上述固化物的切削加工使用微切割机(商品名“BS-300CL”、Meiwafosis(株)制),使用数字显微镜(商品名“VHX-900”、(株)Keyence制)观察确认在切削加工时固化物是否产生断裂。每1个样品制作10个试验片,将其中确认到产生断裂的试验片的个数[个/10个]作为评价结果示于表1。

[0162] [回流时有无断裂的评价(坚韧性评价)]

[0163] 对于上述通过切削加工得到的试验片(宽度5mm×长度5mm×厚度3mm)。使用回流炉(商品名“UNI-5016F”、日本Antom(株)制)实施将260℃作为最高温度、5秒,总回流时间为90秒的回流处理。然后,使用数字显微镜(商品名“VHX-900”、(株)Keyence制)观察确认该试验片是否因该回流处理产生断裂。每1个样品进行10个试验片的回流处理,将其中确认到产生断裂的试验片的个数[个/10个]作为评价结果示于表1。

[0164] [白色颜料的分散稳定性评价]

[0165] 作为实施例及比较例中得到的固化性树脂组合物(固化性环氧树脂组合物)中的白色颜料的分散稳定性的指标,使白色颜料及橡胶粒子分散在环氧化合物(环氧树脂)中而成的分散液(比较例的情况为使白色颜料分散在环氧化合物中得到的分散液)在常温静置30天时,确认该分散液中是否有白色颜料的沉降。具体而言,通过以下的步骤实施评价。

[0166] 根据表1所示的配合处方(单位:重量份),使用溶解器均匀地混合除固化剂、添加剂、固化促进剂、及固化催化剂以外的成分(橡胶粒子分散环氧化合物、环氧化合物、白色颜料),利用辊磨机在给定条件下(辊间距:0.2mm、公转数:25赫兹、3路径)下熔融混炼,最后使用自公转式搅拌装置(商品名:脱泡练太郎AR-250”、Thinky(株)制)进行脱泡,得到分散液。将该分散液放入透明的玻璃容器中,在常温下放置,肉眼观察评价30天后的白色颜料的分散稳定性。即,将分散液中白色颜料沉降的情况评价为分散稳定性不良(有沉降)、将白色颜料未沉降的情况评价为分散稳定性良好(无沉降),将结果示于表1。

氧乙基)环己烷加成物)、Daicel化学工业(株)制

[0171] • MH-700:商品名“Rikacid MH-700”(4-甲基六氢邻苯二甲酸酐/六氢邻苯二甲酸酐=70/30)、新日本理化(株)制

[0172] • U-CAT SA506:商品名“U-CAT SA506”(1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一碳烯-7-对甲苯磺酸盐)、San-Apro(株)制

[0173] • Sanaid SI-100L:商品名“Sanaid SI-100L”(芳基铈盐)、三新化学工业(株)制

[0174] • 乙二醇:和光纯药工业(株)制

[0175] • 白色颜料:商品名“TCR-52”(氧化钛)、界化学工业(株)制

[0176] 如表1所示,本发明的光反射用固化性树脂组合物的固化物具有优异的光反射性,另外,在切削加工时及回流时不会产生断裂且坚韧。进而,即使在加热老化及紫外线老化后也维持较高的光反射性,耐热性及耐光性优异。需要说明的是,本发明的光反射用固化性树脂组合物的白色颜料的分散稳定性优异。

[0177] 另一方面,在不具有橡胶粒子的情况(比较例)下,在切削加工时产生断裂,韧性差。需要说明的是,比较例的固化性树脂组合物的白色颜料的分散稳定性不良。

[0178] 工业实用性

[0179] 本发明的光反射用固化性树脂组合可优选用于含有光半导体相关的电气、电子用密封材料等用途的各方面。特别是在用作LED封装用固化性树脂组合物的情况下,得到的光半导体装置可以长时间持续发挥优异的性能,可以得到作为长寿命的光半导体装置的高可靠性。

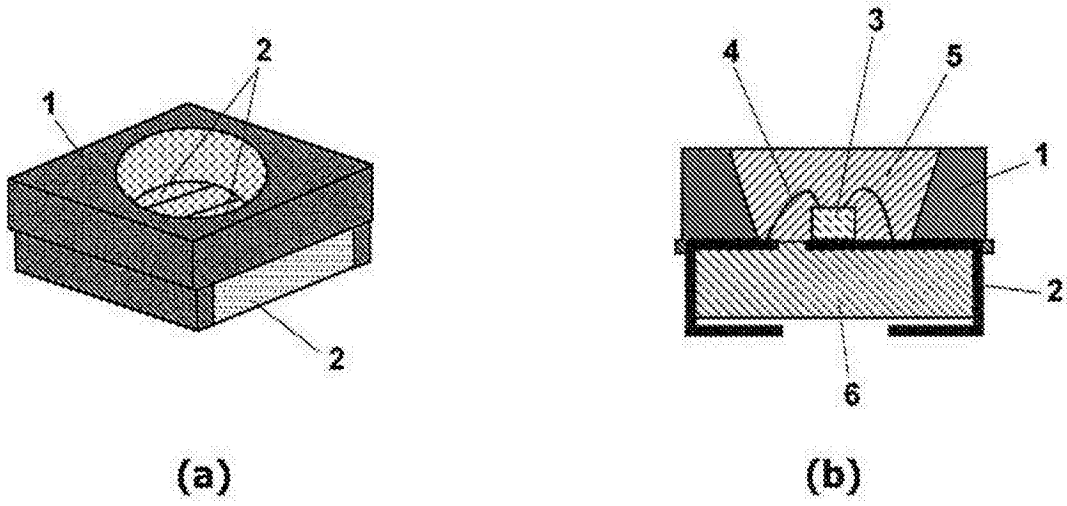


图1