



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110862802 B

(45) 授权公告日 2023. 04. 07

(21) 申请号 201910768219.9

(22) 申请日 2019.08.20

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110862802 A

(43) 申请公布日 2020.03.06

(30) 优先权数据  
2018-159118 2018.08.28 JP

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 小材利之 木村真司

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002  
专利代理师 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.

C09J 183/07 (2006.01)

C09J 183/05 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 2017147371 A, 2017.08.24

US 2011309407 A1, 2011.12.22

CN 105814142 A, 2016.07.27

CN 103571209 A, 2014.02.12

JP 2017218473 A, 2017.12.14

JP 2016023288 A, 2016.02.08

US 2018057638 A1, 2018.03.01

审查员 颜润琦

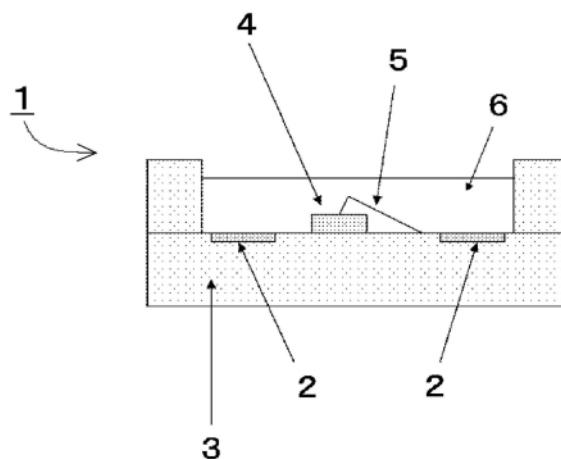
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

加成固化型有机硅组合物及半导体装置

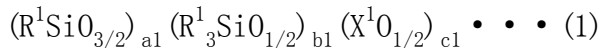
(57) 摘要

本发明为一种加成固化型有机硅组合物,其特征在于,其含有:(A)下述平均单元式(1)所示的有机聚硅氧烷;(B)下述平均单元式(2)所示的有机聚硅氧烷;(C)下述平均组成式(3)所示的、1分子中具有至少2个Si-H键的有机氢聚硅氧烷;及(D)氢化硅烷化反应催化剂。由此,本发明提供一种供给固化快、透光率高、耐高温性优异的固化物的加成固化型有机硅组合物以及使用了该组合物的半导体装置。 $(R^1SiO_{3/2})_{a1}(R^3SiO_{1/2})_{b1}(X^1O_{1/2})_{c1} \dots (1)$ ,  $(R^2SiO)_{a2}(R^3SiO_{1/2})_{b2} \dots (2)$ ,  $R^3H_eSiO_{[(4-d-e)/2]} \dots (3)$ 。



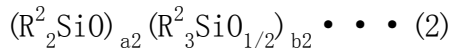
1. 一种加成固化型有机硅组合物, 其特征在于, 其包含:

(A) 下述平均单元式 (1) 所示的有机聚硅氧烷,



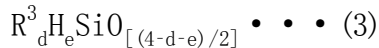
式中,  $R^1$  为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烃基, 全部  $R^1$  中的 0.1% 以上为乙烯基, 甲基的含有率为 80 摩尔% 以上, 剩余为乙烯基,  $X^1$  为氢原子或烷基,  $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$  为满足  $0.1 \leq a1 \leq 1$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.75$ 、 $0 \leq c1 \leq 0.1$ 、且  $a1+b1+c1=1$  的数;

(B) 下述平均单元式 (2) 所示的有机聚硅氧烷: 其相对于 100 质量份的 (A) 成分为 10~3000 质量份,



式中,  $R^2$  为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烃基, 全部  $R^2$  中的 0.01~25 摩尔% 为烯基,  $a2$ 、 $b2$  为满足  $0.33 \leq a2 \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq b2 \leq 0.67$ 、且  $a2+b2=1$  的正数;

(C) 下述平均组成式 (3) 所示的、1 分子中具有至少 2 个 Si-H 键的有机氢聚硅氧烷: 其相对于 (A) 成分与 (B) 成分的总量 100 质量份为 1~200 质量份,



式中,  $R^3$  为除脂肪族不饱和烃基以外的、可以相同也可以不同的取代或未取代的一价烃基,  $d$ 、 $e$  为满足  $0.7 \leq d \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq e \leq 1.0$ 、且  $0.8 \leq d+e \leq 2.7$  的正数; 及

(D) 氢化硅烷化反应催化剂: 相对于组合物整体, 其为以金属原子的质量换算计为 0.01~500ppm 的量。

2. 根据权利要求 1 所述的加成固化型有机硅组合物, 其特征在于, 相对于 (A) 成分与 (B) 成分的总量 100 质量份, 进一步含有 0.01~3 质量份的 (E) 含有环氧基的有机硅烷化合物及有机聚硅氧烷中的任意一种或两种。

3. 一种半导体装置, 其特征在于, 利用权利要求 1 或 2 所述的加成固化型有机硅组合物的固化物覆盖半导体元件。

## 加成固化型有机硅组合物及半导体装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及加成固化型有机硅组合物以及半导体元件被该组合物的固化物覆盖的半导体装置。

### 背景技术

[0002] 通过氢化硅烷化反应而固化的加成固化型有机硅组合物被用作光电耦合器、发光二极管、固态成像元件等光学用半导体装置中的半导体元件的保护性涂布剂。这样的半导体元件的保护性涂布剂的硬度或透明性有时因为由半导体元件产生的热或光而发生变化。为了抑制该变化,以往通过将Q单元( $\text{SiO}_2$ )导入分子内(专利文献1~4),进一步通过将软链段导入组成中来进行应对(专利文献5)。然而,这种应对方法不能应对永久性材料的硬度变化。此外,由于周边元件使用了不耐热的树脂,因此在以 $20\sim 80^\circ\text{C}$ 等低温使其固化时,通常增加固化催化剂来进行应对,因此具有不经济的缺点。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平7-252419号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2011-252175号公报

[0007] 专利文献3:日本特开2013-067683号公报

[0008] 专利文献4:日本特开2009-052038号公报

[0009] 专利文献5:日本特开2007-63538号公报

### 发明内容

[0010] 本发明要解决的技术问题

[0011] 本发明鉴于上述情况而成,其目的在于提供一种供给固化快、透光率高、耐高温性优异的固化物的加成固化型有机硅组合物,以及使用了该组合物的半导体装置。

[0012] 解决技术问题的技术手段

[0013] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种加成固化型有机硅组合物,其特征在于,其包含:

[0014] (A) 下述平均单元式(1)所示的有机聚硅氧烷,

[0015]  $(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_{a1} (\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_{b1} (\text{X}^1\text{O}_{1/2})_{c1} \cdots (1)$

[0016] 式中, $\text{R}^1$ 为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烷基,全部 $\text{R}^1$ 中的 $0.1\sim 50\%$ 为烯基, $\text{X}^1$ 为氢原子或烷基, $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 为满足 $0.1\leq a1\leq 1$ 、 $0\leq b1\leq 0.75$ 、 $0\leq c1\leq 0.1$ 、且 $a1+b1+c1=1$ 的数;

[0017] (B) 下述平均单元式(2)所示的有机聚硅氧烷:其相对于100质量份的(A)成分为 $0\sim 5,000$ 质量份,

[0018]  $(\text{R}^2\text{SiO})_{a2} (\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2})_{b2} \cdots (2)$

[0019] 式中, $\text{R}^2$ 为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烷基,全部 $\text{R}^2$ 中的

0.01~25摩尔%为烯基,  $a_2$ 、 $b_2$ 为满足 $0.33 \leq a_2 \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq b_2 \leq 0.67$ 、且 $a_2 + b_2 = 1$ 的正数;

[0020] (C) 下述平均组成式(3)所示的、1分子中具有至少2个Si-H键的有机氢聚硅氧烷:其相对于(A)成分与(B)成分的总量100质量份为1~200质量份,

[0021]  $R^3_d H_e SiO_{[(4-d-e)/2]} \cdots (3)$

[0022] 式中, $R^3$ 为除脂肪族不饱和烃基以外的、可以相同也可以不同的取代或未取代的一价烃基, $d$ 、 $e$ 为满足 $0.7 \leq d \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq e \leq 1.0$ 、且 $0.8 \leq d+e \leq 2.7$ 的正数;及

[0023] (D) 氢化硅烷化反应催化剂:相对于组合物整体,其为以金属原子的质量换算计为0.01~500ppm的量。

[0024] 由这样的本发明的加成固化型有机硅组合物形成的固化物的固化快、透光率高、耐高温性优异,因此作为反光材料,例如作为发光装置用、特别是发光二极管用的密封材料是有用的。

[0025] 此外,优选:在所述(A)成分中,所述平均单元式(1)中的 $R^1$ 包含碳原子数为1~3的烷基。

[0026] 若为这样的化合物,则能够得到耐热性及固化性更优异的固化物。

[0027] 此外,优选:在所述(A)成分中,所述平均单元式(1)中的 $R^1$ 中,甲基的含有率为80摩尔%以上,剩余为乙烯基。

[0028] 若为这样的化合物,则能够得到耐热性及固化性更优异的固化物。

[0029] 此外,优选:相对于(A)成分与(B)成分的总量100质量份,进一步含有0.01~3质量份的(E)含有环氧基的有机硅烷化合物及有机聚硅氧烷中的任意一种或两种。

[0030] 如上所述,通过含有(E)成分,能够提高粘合性。

[0031] 进一步,本发明提供一种半导体装置,其特征在于,利用上述记载的加成固化型有机硅组合物的固化物覆盖半导体元件。

[0032] 若为这样的半导体装置,则由于由如上所述的固化快、透光率高、耐高温性优异的固化物构成,因此为可靠性优异的半导体装置。

[0033] 发明效果

[0034] 由本发明的加成固化型有机硅组合物形成的固化物的固化快、透光率高、耐高温性优异,因此作为反光材料,例如作为发光装置用、特别是发光二极管用的密封材料是有用的。

## 附图说明

[0035] 图1为示出本发明的半导体装置的一个例子的剖面示意图。

[0036] 附图标记说明

[0037] 1...半导体装置、2...镀银基板、3...封装、4...半导体芯片、5...接合线、6...加成固化型有机硅组合物(的固化物)。

## 具体实施方式

[0038] 本申请的发明人对上述技术问题反复进行了深刻研究,结果发现,含有具有特定结构的有机聚硅氧烷的加成固化型有机硅组合物可供给固化性、透明性、耐热性优异的固

化物,从而完成了本发明。

[0039] 即,本发明为一种加成固化型有机硅组合物,其包含:

[0040] (A) 下述平均单元式(1)所示的有机聚硅氧烷,

[0041]  $(R^1SiO_{3/2})_{a1}(R^1_3SiO_{1/2})_{b1}(X^1O_{1/2})_{c1} \cdots (1)$

[0042] 式中, $R^1$ 为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烃基,全部 $R^1$ 中的0.1~50%为烯基。 $X^1$ 为氢原子或烷基, $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 为满足 $0.1 \leq a1 \leq 1$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.75$ 、 $0 \leq c1 \leq 0.1$ 、且 $a1+b1+c1=1$ 的数;

[0043] (B) 下述平均单元式(2)所示的有机聚硅氧烷:其相对于100质量份的(A)成分为0~5,000质量份,

[0044]  $(R^2SiO)_{a2}(R^2_3SiO_{1/2})_{b2} \cdots (2)$

[0045] 式中, $R^2$ 为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烃基,全部 $R^2$ 中的0.01~25摩尔%为烯基, $a2$ 、 $b2$ 为满足 $0.33 \leq a2 \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq b2 \leq 0.67$ 、且 $a2+b2=1$ 的正数;

[0046] (C) 下述平均组成式(3)所示的、1分子中具有至少2个Si-H键的有机氢聚硅氧烷:其相对于(A)成分与(B)成分的总量100质量份为1~200质量份,

[0047]  $R^3_dH_eSiO_{[(4-d-e)/2]} \cdots (3)$

[0048] 式中, $R^3$ 为除脂肪族不饱和烃基以外的、可以相同也可以不同的取代或未取代的一价烃基, $d$ 、 $e$ 为满足 $0.7 \leq d \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq e \leq 1.0$ 、且 $0.8 \leq d+e \leq 2.7$ 的正数;及

[0049] (D) 氢化硅烷化反应催化剂:相对于组合物整体,其为以金属原子的质量换算计为0.01~500ppm的量。

[0050] 以下,对本发明进行详细说明,但本发明并不限于此。另外,在本说明书中,粘度为利用旋转粘度计测定的值。

[0051] <加成固化型有机硅组合物>

[0052] 本发明的加成固化型有机硅组合物含有下述(A)~(D)成分而成。以下,对各成分进行详细说明。

[0053] [(A)成分]

[0054] (A)成分为下述平均单元式(1)所示的有机聚硅氧烷。

[0055]  $(R^1SiO_{3/2})_{a1}(R^1_3SiO_{1/2})_{b1}(X^1O_{1/2})_{c1} \cdots (1)$

[0056] 式中, $R^1$ 为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烃基,全部 $R^1$ 中的0.1~50%为烯基。 $X^1$ 为氢原子或烷基。 $a1$ 、 $b1$ 、 $c1$ 为满足 $0.1 \leq a1 \leq 1$ 、 $0 \leq b1 \leq 0.75$ 、 $0 \leq c1 \leq 0.1$ 、且 $a1+b1+c1=1$ 的数。

[0057] 作为 $R^1$ 中的烯基,可优选例示出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基,特别优选乙烯基。 $R^1$ 中,烯基的含有率为0.1~50摩尔%,优选为0.1~30摩尔%,特别优选为0.3~20摩尔%。若小于0.1摩尔%,则组合物的固化性不充分,若超过50摩尔%,则固化物变脆。

[0058] 此外,作为 $R^1$ 中的除烯基以外的、与硅原子键合的有机基团,可例示出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基;氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基取代或未取代的脂肪族一价烃基,其中,从耐热性方面出发,最优选甲基。 $R^1$ 中,若这些除烯基以外的、与硅原子键合的有机基团的含有率为20摩尔%以上,则能够赋予稳定的耐热性,因此优选,所述含有率更优选为40摩尔%以上。

[0059] 在(A)成分中,若上述平均单元式(1)中的 $R^1$ 包含碳原子数为1~3的烷基,则可得到耐热性及固化性优异的固化物,因此特别优选。

[0060] 此外,在(A)成分中,上述平均单元式(1)中的 $R^1$ 中,若甲基的含有率为80摩尔%以上,剩余为乙烯基,则可得到耐热性及固化性优异的固化物,因此特别优选。

[0061]  $X^1$ 为氢原子或烷基,作为该烷基,可列举出与作为 $R^1$ 例示的基团相同的基团,特别优选甲基或乙基。

[0062]  $a_1$ 为0.1~1, $b_1$ 为0~0.75, $c_1$ 为0~0.1, $a_1+b_1+c_1$ 为1。若 $a_1$ 、 $b_1$ 及 $c_1$ 在上述范围以外,则得到的固化物的硬度和/或强度不充分。

[0063]  $a_1$ 优选为0.15~0.9,特别优选为0.2~0.8; $b_1$ 优选为0~0.5,特别优选为0~0.4; $c_1$ 优选为0~0.05。

[0064] (A)成分的分子量没有限定,但利用使用了THF溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法测定的标准聚苯乙烯换算的重均分子量( $M_w$ )优选为500~20,000,更优选为700~15,000,特别优选为1,000~10,000。

[0065] [(B)成分]

[0066] (B)成分为下述平均单元式(2)所示的有机聚硅氧烷。

[0067]  $(R^2_2SiO)_{a_2}(R^2_3SiO_{1/2})_{b_2} \cdots (2)$

[0068] 式中, $R^2$ 为可以相同也可以不同的取代或未取代的脂肪族一价烃基,全部 $R^2$ 中的0.01~25摩尔%为烯基。 $a_2$ 、 $b_2$ 为满足 $0.33 \leq a_2 \leq 0.999$ 、 $0.001 \leq b_2 \leq 0.67$ 、且 $a_2+b_2=1$ 的正数。

[0069]  $R^2$ 可列举出与(A)成分中的 $R^1$ 相同的基团,作为 $R^2$ 中的烯基,可优选例示出乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基,特别优选乙烯基。 $R^2$ 中,烯基的含有率为0.01~25摩尔%,优选为0.1~20摩尔%,特别优选为0.3~20摩尔%。若小于0.01摩尔%,则组合物的固化性不充分,若超过25摩尔%,则固化物变脆。

[0070] 此外,作为 $R^2$ 中的除烯基以外的、与硅原子键合的有机基团,可例示出甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基;氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基取代或未取代的脂肪族一价烃基,其中,从耐热性方面出发,最优选甲基。 $R^2$ 中,若这些脂肪族一价烃基的含有率为20摩尔%以上,则能够赋予稳定的耐热性,因此优选,所述含有率更优选为40摩尔%以上。

[0071]  $a_2$ 为0.33~0.999,优选为0.90~0.998,进一步优选为0.956~0.997。 $b_2$ 为0.001~0.67,优选为0.002~0.10,进一步优选为0.003~0.044。若 $a_2$ 及 $b_2$ 在上述范围以外,则得到的固化物的硬度和/或强度不充分。

[0072] 相对于100质量份的(A)成分,上述(B)成分的掺合量为0~5,000质量份,优选为10~3000质量份,进一步优选为20~1,000质量份。若掺合量超过5,000质量份,则无法得到充分的硬度和/或强度。

[0073] [(C)成分]

[0074] (C)成分为下述平均组成式(3)所示的有机氢聚硅氧烷。

[0075]  $R^3_dH_eSiO_{(4-d-e)/2} \cdots (3)$

[0076] 式中, $R^3$ 为除脂肪族不饱和烃基以外的、可以相同也可以不同的取代或未取代的一价烃基。 $d$ 、 $e$ 为满足 $0.7 \leq d \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq e \leq 1.0$ 、且 $0.8 \leq d+e \leq 2.7$ 的正数。

[0077] (C)成分在25℃下的粘度优选为0.5~1,000mPa·s,更优选为1~500mPa·s。

[0078] R<sup>3</sup>所示的一价烃基的碳原子数优选为1~20,更优选为1~10,作为这样的烃基,可例举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、己基等烷基、环己基等环烷基等饱和烃基;苯基、甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;3,3,3-三氟丙基等卤素取代的烃基;氰基取代的烃基等,优选甲基。

[0079] 从与(A)成分的相容性及固化物的物性等的点出发,优选键合于硅原子的全部R<sup>3</sup>与H(氢原子)中的20摩尔%以上为甲基,更优选50摩尔%以上为甲基。

[0080] (C)成分在1分子中具有至少2个、优选具有3个以上的Si-H键(即,键合于硅原子的氢原子),在25℃下的粘度优选为0.5~1,000mPa·s,更优选为1~500mPa·s。

[0081] 作为(C)成分的硅氧烷链的结构,没有特别限定,优选为直链状或环状的有机氢聚硅氧烷。

[0082] d、e为满足 $0.7 \leq d \leq 2.1$ 、 $0.01 \leq e \leq 1.0$ 、且 $0.8 \leq d+e \leq 2.7$ 的正数,若d、e在上述范围以外,则得到的固化物的硬度和/或强度不充分。

[0083] d优选为满足 $1.0 \leq d \leq 1.8$ 的正数;e优选为满足 $0.02 \leq e \leq 1.0$ ,更优选为满足 $0.10 \leq e \leq 1.0$ 的正数;d+e优选为满足 $1.01 \leq d+e \leq 2.4$ ,更优选为满足 $1.6 \leq d+e \leq 2.2$ 的正数。

[0084] 相对于100质量份的(A)成分,(C)成分的掺合量为1~200质量份,优选为5~80质量份,若掺合量小于1质量份,则固化性不充分,若超过200质量份,则无法得到充分的硬度和/或强度。

[0085] 以使(C)成分中的与硅原子键合的氢原子(即,SiH基)相对于(A)成分及(B)成分中的烯基的总量的摩尔比成为0.5~5摩尔/摩尔的量掺合(C)成分,尤其是更优选以使摩尔比成为1~3摩尔/摩尔的量进行掺合。

[0086] [(D)成分]

[0087] (D)成分的氢化硅烷化反应催化剂为用于促进(A)成分及(B)成分中的烯基与(C)成分中的与硅原子键合的氢原子的氢化硅烷化反应的催化剂。作为这样的(D)成分,可例示出铂类催化剂、铑类催化剂、钯类催化剂,由于能够显著促进本组合物的固化,因此优选铂类催化剂。作为该铂类催化剂,可例示出铂微细粉末、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯炔络合物、铂-羰基络合物,特别优选铂-烯基硅氧烷络合物。作为烯基硅氧烷,可例示出1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷;这些烯基硅氧烷的甲基的一部分被乙基、苯基等基团取代而成的烯基硅氧烷;这些烯基硅氧烷的乙烯基被烯丙基、己烯基等基团取代而成的烯基硅氧烷。由于该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性良好,因此特别优选1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。

[0088] 此外,为了提高该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性,优选向该络合物中添加1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷等的烯基硅氧烷或二甲基硅氧烷低聚物等有机硅氧烷低聚物,特别优选添加烯基硅氧烷。

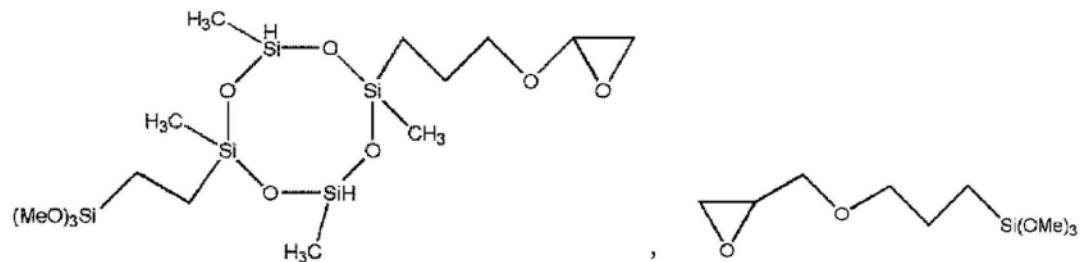
[0089] (D)成分的含量只要为促进本组合物的固化(氢化硅烷化反应)的量即可,具体而言,相对于本组合物,本成分中的金属原子以质量单位计优选为0.01~500ppm的范围内的

量,进一步优选为0.05~100ppm的范围内的量,特别优选为0.01~50ppm的范围内的量。当(D)成分的含量在上述范围以外时,无法得到充分的固化性,同时会产生着色等问题,而且不经济。

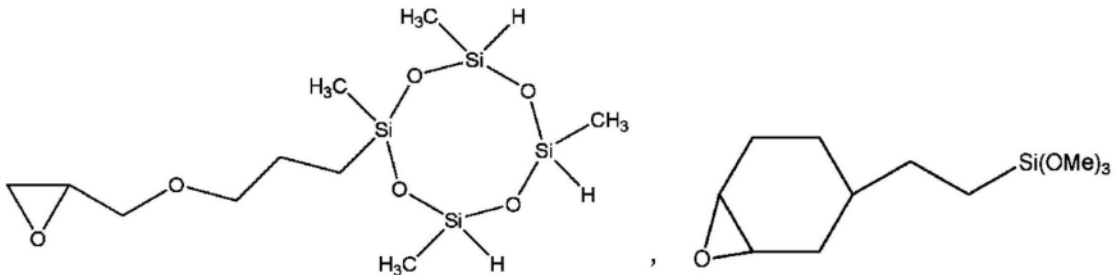
[0090] [(E)成分]

[0091] 本发明的加成固化型有机硅组合物也可以进一步包含含有环氧基的有机硅烷化合物或有机聚硅氧烷作为(E)成分。(E)成分为用于提高对镀银、铝、聚邻苯二甲酰胺、氧化铝陶瓷、聚对苯二甲酸环己二甲醇酯的粘合性的助粘剂,作为环氧基,若具体地例示,则可列举出3-环氧丙氧基丙基、4-环氧丙氧基丁基等环氧丙氧基烷基;2-(3,4-环氧环己基)乙基、3-(3,4-环氧环己基)丙基等环氧环己基烷基;4-环氧乙烷基丁基、8-环氧乙烷基辛基等的环氧乙烷基烷基等含环氧基的一价有机基团。以下例示出含有这些一价有机基团的有机聚硅氧烷及有机硅烷化合物。

[0092] [化学式1]



[0093]



[0094] 相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,(E)成分的含量优选为0.01~3质量份,更优选为0.03~2质量份,进一步优选为0.1~1质量份。若在这样的范围内,则可得到良好的粘合性,且不对耐热性造成影响。

[0095] [任意成分]

[0096] 作为其他任意的成分,本组合物中也可以含有乙炔基环己醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇等炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷、苯并三唑等反应抑制剂。该反应抑制剂的含量没有限定,但相对于(A)成分与(B)成分的总量100质量份,优选在0.0001~5质量份的范围内。

[0097] 此外,本组合物中也可以含有用于提高其粘合性的增粘剂。作为该增粘剂,优选一分子中具有至少1个、优选具有2个以上键合于硅原子的烷氧基的有机硅化合物。作为该烷氧基,可例示出甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲氧基乙氧基,特别优选甲氧基。此外,作为键合于该有机硅化合物的硅原子的除烷氧基以外的基团,可例示出作为R<sup>1</sup>等而例示的所述烷基、所述烯基、所述芳基、所述芳烷基、所述卤代烷基等取代或未取代的一价烃基;3-甲基丙烯酰氧基丙基等含丙烯酰基的一价有机基团;氢原子。具体而言,可例示出含(甲基)丙



烯酰基的硅烷偶联剂等硅烷偶联剂或其部分水解缩合物(硅烷偶联剂的低聚物)等。

[0098] 更具体而言,可例示出3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷化合物;在一分子中分别具有至少一个与硅原子键合的烯基或与硅原子键合的氢原子、及与硅原子键合的烷氧基的硅氧烷化合物;具有至少一个与硅原子键合的烷氧基的硅烷化合物或硅氧烷化合物、与在一分子中分别具有至少一个与硅原子键合的羟基和与硅原子键合的烯基的硅氧烷化合物的混合物;聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯、含环氧基的聚硅酸乙酯。

[0099] 优选该增粘剂为低粘度液状,其粘度没有限定,但优选在25℃下在1~500mPa·s的范围内。

[0100] 此外,在上述组合物中,该增粘剂的含量没有限定,但相对于100质量份的(A)成分,优选为0.01~10质量份。

[0101] 此外,作为其他任意的成分,本组合物中也可以含有二氧化硅、玻璃、氧化铝、氧化锌等无机填料;聚甲基丙烯酸酯树脂等有机树脂微细粉末;耐热剂、染料、颜料、阻燃剂、溶剂等。

[0102] 此外,优选本组合物进行固化而形成下述固化物:用邵氏A型硬度计(Durometer)测量的JIS中规定的硬度为10以上、特别优选为30~90的固化物。

[0103] 此外,为了赋予具有被组合物的固化物覆盖的半导体元件的半导体装置充分的可靠性,优选通过固化本组合物而得到的固化物在可见光(589nm)下的折射率(25℃)为1.4以上,固化物的透光率(25℃)为80%以上。

[0104] 另外,该折射率例如能够利用阿贝(ABBE)折射仪进行测定。此时,通过改变阿贝折射仪中的光源的波长,能够测定任意波长下的折射率。此外,例如通过利用分光光度计测量光程长度为2.0mm的固化物,能够求出该透光率。

[0105] 此外,优选固化本组合物而得到的固化物在200nm~250nm的波长下的紫外线的透射率(25℃)为10%以下。这是由于,利用本组合物的固化物覆盖半导体元件而成的半导体装置在受到200nm~250nm的短波长的紫外线照射时,防止构成该半导体装置的材料劣化。例如通过利用分光光度计测量光程长度为2.0mm的固化物,能够求出该紫外线透射率。

[0106] 本组合物可在室温下或通过加热而固化,为了迅速地固化,优选进行加热。作为该加热温度,优选在50~200℃的范围内。

[0107] 固化本组合物而得到的固化物为弹性体状,例如可得到凝胶状或柔软的橡胶状乃至具有弹性的树脂状。这样的本组合物能够用作电气·电子用的粘合剂、灌封剂、保护性涂布剂、底部填充剂,由于透光率高,因此特别适合作为光学用途的半导体元件的粘合剂、灌封剂、保护性涂布剂、底部填充剂。

[0108] 本发明进一步提供一种使用了如上所述的本发明的加成固化型有机硅组合物的半导体装置。

[0109] 以下,参照附图,对本发明的半导体装置进行说明,但本发明并不限于此。

[0110] 图1为示出本发明的半导体装置的一个例子(此时为LED(发光二极管))的剖面示意图。

[0111] 本发明的半导体装置1在形成有镀银基板2的封装3上芯片接合有半导体芯片4,该半导体芯片4通过接合线5而被引线接合(wire bonding)。

[0112] 接着,利用上述本发明的加成固化型有机硅组合物的固化物6覆盖半导体芯片4。

[0113] 通过涂布上述本发明的加成固化型有机硅组合物6,并通过加热使加成固化型有机硅组合物6固化,从而进行半导体芯片4的覆盖。此外,当然也可以在其他公知的固化条件下,利用公知的固化方法使其固化。

[0114] 另外,此时,从不易受外部应力的影响或极力抑制灰尘等的附着的角度出发,优选加成固化型有机硅组合物6通过固化而形成下述固化物:用邵氏A型硬度计测量的JIS中规定的硬度为30以上的固化物。

[0115] 由于本发明的加成固化型有机硅组合物形成透光率高、对基材的密合性高、抗裂性优异、耐热后的硬度变化小的固化物,因此使用了这样的本发明的组合物的本发明的半导体装置的可靠性优异,特别适合作为二极管、LED等。

[0116] 实施例

[0117] 以下,示出实施例与比较例,对本发明具体地进行说明,但本发明并不受下述实施例等的限定。

[0118] 另外,实施例中的粘度为在25℃下使用旋转粘度计测定的值,重均分子量为利用使用了THF溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法测定的标准聚苯乙烯换算的值。此外,通过以下方式对加成固化型有机硅组合物及其固化物的特性进行评价,将结果示于表1。

[0119] [固化性]

[0120] 使用Alpha Technology Co.,Ltd.制造的流变仪MDR2000,在120℃下对加成固化型有机硅组合物进行30分钟测定,将与结束时相比、达到10%的扭矩(torque)的时间设为T10、达到90%的扭矩的时间设为T90,评价材料达到固化状态的速度。T10与T90之间的差越小,达到固化状态的时间越快,即表示固化性良好。

[0121] [硬度]

[0122] 使用热风循环烘箱,在150℃下对加成固化型有机硅组合物进行3小时加热,由此制备固化物。使用邵氏A型硬度计测定该固化物的硬度。

[0123] [透光率]

[0124] 针对使用150℃的热风循环烘箱、对加成固化型有机硅组合物进行3小时加热而固化并制备的固化物(光程长度为2.0mm),测定其在25℃下的400nm波长的透光率。

[0125] [抗裂性]

[0126] 将如图1所示制作并通过150℃×4小时的加热而固化的封装放入以{-40℃(30分钟)、100℃(30分钟)}为1个循环的热冲击试验机中,使用光学显微镜观察经过100个循环后的封装,将在固化物上观察到裂痕的情况评为×、未观察到裂痕的情况评为○、不确定有无裂痕的情况评为△。

[0127] [耐热性(透明性)]

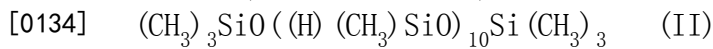
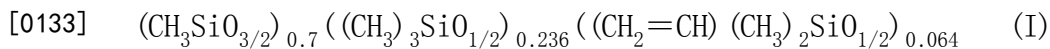
[0128] 使用180℃的热风循环烘箱,对在上述透光率测定中使用的固化物进一步进行500小时加热后,测定其在25℃下的400nm波长的透光率,换算为将加热前的透光率设为100时的值来进行评价。

[0129] [耐热性(硬度)]

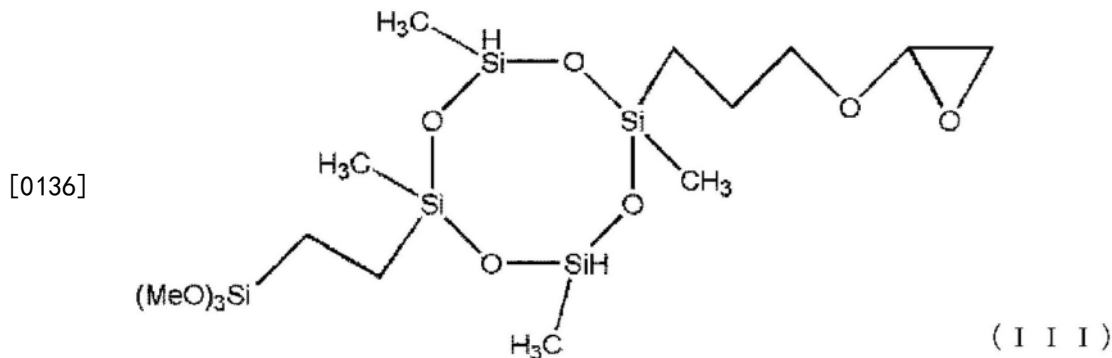
[0130] 使用180℃的热风循环烘箱,对在上述硬度测定中使用的固化物进一步进行500小时加热后,使用邵氏A型硬度计测定该固化物的硬度,换算为将加热前的硬度设为100时的值来进行评价。当测定值达到测定极限以上时,评为极限以上。

[0131] [实施例1]

[0132] 混合作为(A)成分的下述平均单元式(I)所示的支链状有机聚硅氧烷{性状=固体状(25℃),所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的乙烯基的含有率=4.0摩尔%,所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的甲基的含有率=96摩尔%,标准聚苯乙烯换算的重均分子量=13,000}50质量份、作为(B)成分分子链末端由二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(与硅原子键合的乙烯基的含有率=0.6摩尔%,50质量份)、作为(C)成分的下述式(II)所示的有机氢聚硅氧烷(粘度为5,000mPa·s)4.5质量份、相对于组合物整体而言以铂金属的质量换算计为20ppm的量的、作为(D)成分的铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物、作为反应抑制剂的乙炔基环己醇0.1质量份、作为增粘剂的下述结构式(III)所示的化合物0.5质量份,制备粘度为3,500mPa·s的加成固化型有机硅组合物。

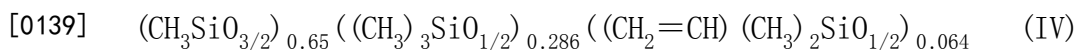


[0135] [化学式2]

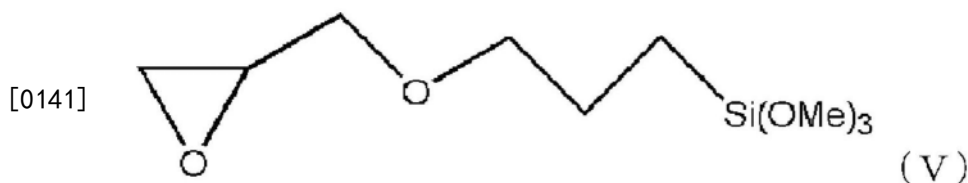


[0137] [实施例2]

[0138] 混合作为(A)成分的下述平均单元式(IV)所示的支链状有机聚硅氧烷{性状=固体状(25℃),所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的乙烯基的含有率=4.0摩尔%,所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的甲基的含有率=96摩尔%,重均分子量=15,000}50质量份、作为(B)成分分子链末端由二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷(粘度为5,000mPa·s,与硅原子键合的乙烯基的含有率=0.6摩尔%)50质量份、作为(C)成分的上述式(II)所示的有机氢聚硅氧烷5.0质量份、相对于组合物整体而言以铂金属的质量换算计为20ppm的量的、作为(D)成分的铂的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物、作为反应抑制剂的乙炔基环己醇0.1质量份、作为增粘剂的下述结构式(V)所示的化合物1.0质量份,制备粘度为3,500mPa·s的加成固化型有机硅组合物。

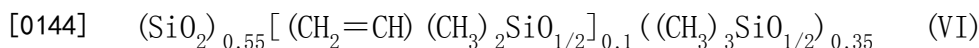


[0140] [化学式3]



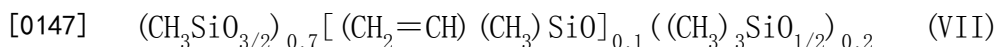
[0142] [比较例1]

[0143] 混合下述平均单元式 (VI) 所示的支链状的有机聚硅氧烷 {性状=固体状 (25℃), 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的乙烯基的含有率=7.4摩尔%, 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的甲基的含有率=92.6摩尔%, 重均分子量=3,600} 50质量份、分子链末端由二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷 (粘度为 5,000mPa·s, 与硅原子键合的乙烯基的含有率=0.6摩尔%) 50质量份、上述式 (II) 所示的有机氢聚硅氧烷 4.0质量份、相对于组合物整体而言以铂金属的质量换算计为 20ppm 的量的、铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物、作为反应抑制剂的乙炔基环己醇 0.1质量份、作为增粘剂的上述结构式 (V) 所示的化合物 2.0质量份, 制备粘度为 6,500mPa·s 的加成固化型有机硅组合物。



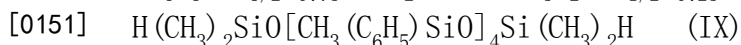
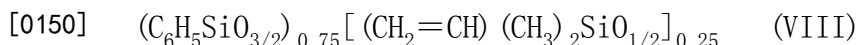
[0145] [比较例2]

[0146] 混合下述平均单元式 (VII) 所示的支链状的有机聚硅氧烷 {性状=固体状 (25℃), 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的乙烯基的含有率=6.3摩尔%, 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的甲基的含有率=93.8摩尔%, 重均分子量=5,600} 50质量份、分子链末端由二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷 (粘度为 5,000mPa·s, 与硅原子键合的乙烯基的含有率=0.6摩尔%) 50质量份、上述式 (II) 所示的有机氢聚硅氧烷 4.0质量份、相对于组合物整体而言以铂金属的质量换算计为 20ppm 的量的、铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物、作为反应抑制剂的乙炔基环己醇 0.1质量份、作为增粘剂的上述结构式 (V) 所示的化合物 2.0质量份, 制备粘度为 6,500mPa·s 的加成固化型有机硅组合物。



[0148] [比较例3]

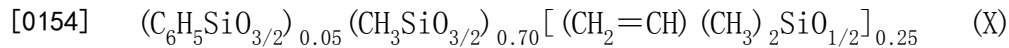
[0149] 混合下述平均单元式 (VIII) 所示的支链状的有机聚硅氧烷 {性状=固体状 (25℃), 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的乙烯基的含有率=20摩尔%, 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的苯基的含有率=60摩尔%, 重均分子量=1,600} 45质量份、分子链两末端由二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷 (粘度为 3,500mPa·s, 与硅原子键合的乙烯基的含有率=0.20摩尔%, 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的苯基的含有率=49摩尔%) 55质量份、下述式 (IX) 所示的分子链两末端由二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷 24质量份、相对于组合物整体而言以铂金属的质量换算计为 2.5ppm 的量的、铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物、作为反应抑制剂的乙炔基环己醇 0.1质量份、作为增粘剂的上述结构式 (V) 所示的化合物 2.0质量份, 制备粘度为 1,700mPa·s 的加成固化型有机硅组合物。



[0152] [比较例4]

[0153] 在实施例1中,除了将上述平均单元式 (I) 所示的支链状有机聚硅氧烷替换为下述平均单元式 (X) 所示的支链状的有机聚硅氧烷 {性状=固体状 (25℃), 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的乙烯基的含有率=16.7摩尔%, 所有与硅原子键合的有机基团中的、与硅原子键合的苯基的含有率=3.3摩尔%, 重均分子量 2,100} 以外, 以与实施

例1相同的方式,制备粘度为2,300mPa·s的加成固化型有机硅组合物。



[0155] [表1]

	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
固化性 T10/T90	0.8/1.9	1.4/3.1	1.5/21	1.2/15	1.6/3.5	2.1/5.1
硬度 Hs(邵氏A型硬度计)	55	57	80	55	80	84
[0156] 透光率 (%)	91	90	91	91	88	88
抗裂性	○	○	×	○	×	×
耐热性 (透明度)	99	99	99	99	40	40
耐热性 (硬度)	102	104	极限以上	130	极限以上	极限以上

[0157] 如表1所示,实施例1及2中,固化物的硬度充分,固化物的固化性、透光率及耐热性也良好,也未在固化物上观察到裂痕的产生。进一步,也未发生由催化剂毒物引起的剥离,密合性高。

[0158] 另一方面,在比较例1、3、4中,虽然硬度充分,但观察到了裂痕的产生,具有SiO<sub>2</sub>单元的比较例1的固化性差。此外,具有SiO单元的比较例2虽没有产生裂痕,但耐热性差。此外,含有具有苯基的有机聚硅氧烷的比较例3、4的耐热性也差。进一步,发生了由催化剂毒物引起的剥离。

[0159] 综上所述,证实了若为本发明的加成固化型有机硅组合物,则形成透光率高、对基材的密合性高、耐热性·抗裂性优异的固化物,因此适合于各种光学用途等。

[0160] 上述实施例中,作为半导体元件的灌封剂使用了本发明的加成固化型有机硅组合物,由于本发明的加成固化型有机硅组合物的透光率高,因此除灌封剂之外,也特别适合作为光学用途的半导体元件的粘合剂、保护性涂布剂、底部填充剂等,此外,也能够用作电气·电子用粘合剂、灌封剂、保护性涂布剂、底部填充剂等。

[0161] 另外,本发明并不限定于上述实施方式。上述实施方式是例示,任何具有与本发明的权利要求书中记载的技术构思实质相同的构成、发挥相同效果的技术方案均包含在本发明的技术范围内。

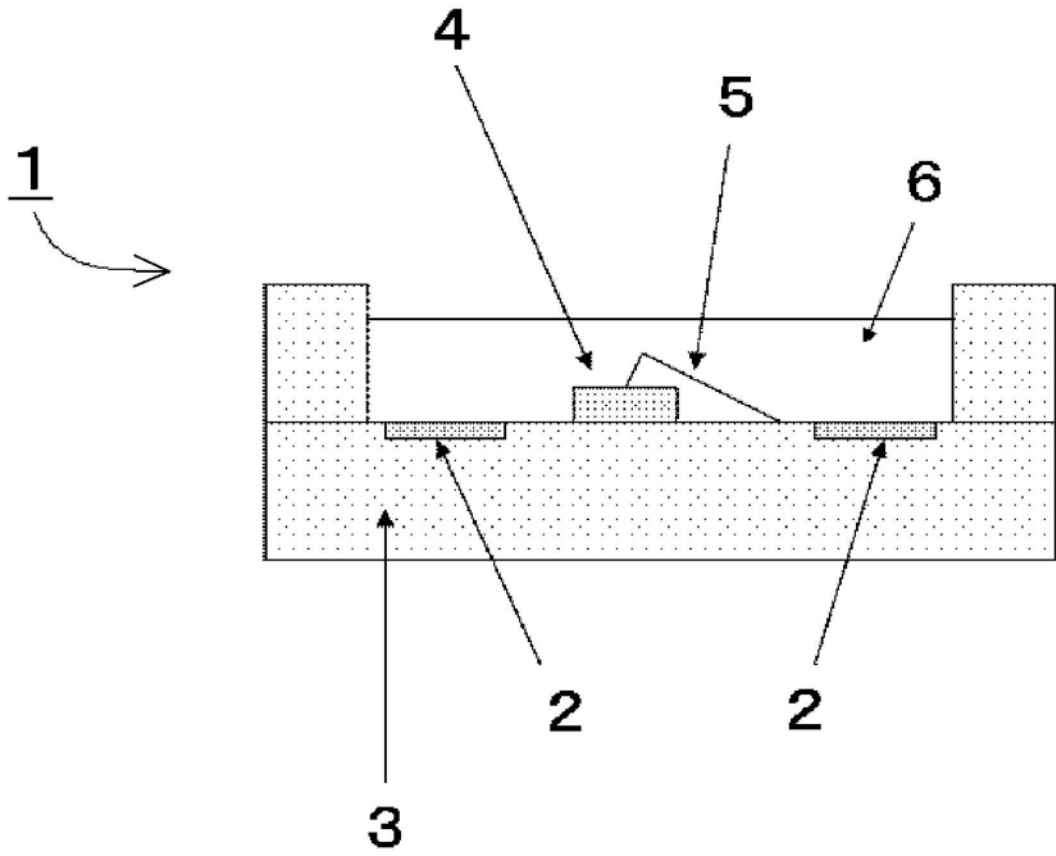


图1