

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4680274号
(P4680274)

(45) 発行日 平成23年5月11日(2011.5.11)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int.Cl.		F I	
CO8L 83/07	(2006.01)	CO8L 83/07	
CO8K 5/549	(2006.01)	CO8K 5/549	
CO8L 83/05	(2006.01)	CO8L 83/05	
HO1L 23/29	(2006.01)	HO1L 23/30	R
HO1L 23/31	(2006.01)		

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-60090 (P2008-60090)	(73) 特許権者	000002060
(22) 出願日	平成20年3月10日(2008.3.10)		信越化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2009-215420 (P2009-215420A)		東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(43) 公開日	平成21年9月24日(2009.9.24)	(74) 代理人	100084308
審査請求日	平成22年1月22日(2010.1.22)		弁理士 岩見谷 周志
前置審査		(72) 発明者	三好 敬
			群馬県安中市松井田町人見1-10 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内
		審査官	前田 孝泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高硬度シリコンゴムを与える組成物およびそれを封止材として用いた半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一分子中に2個以上の、アルケニル基及びシクロアルケニル基から選ばれる脂肪族不飽和基を有し、25℃にて50mPa・s~150,000mPa・sの粘度を有する本質的に直鎖状のオルガノポリシロキサン：100質量部、

(B) R¹₃SiO_{1/2}単位と、R¹SiO_{3/2}単位およびSiO₂単位の少なくとも1種の単位と、さらに場合により存在してもよいR¹₂SiO単位とから成り(式中、R¹は独立に置換又は非置換の炭素原子数1~10の一価炭化水素基を示す。)、一分子中に2個以上の、アルケニル基及びシクロアルケニル基から選ばれる脂肪族不飽和基を有する、オルガノポリシロキサン樹脂：50~300質量部、

(C) 一分子中に3個以上の、アルケニル基及びシクロアルケニル基から選ばれる脂肪族不飽和基を有する環状オルガノポリシロキサン：(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して10~30質量部、

(D) 一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を平均2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：本成分中のケイ素原子に結合した水素原子の量が(A)成分、(B)成分および(C)成分中のアルケニル基及びシクロアルケニル基から選ばれる脂肪族不飽和基の合計1モル当たり0.8~5モルとなる量、および

(E) 白金族金属系触媒：有効量

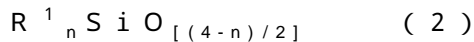
を含有する、25℃での粘度が10,000mPa・s以下の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 2】

(C)成分が、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して10~25質量部の量で含まれる、請求項1に係る組成物。

【請求項 3】

前記(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂が、平均組成式(2)：



(式中、 R^1 は前記の通りであり、 n は $1 < n < 2$ を満たす数である。)

で表される請求項1または2に係る組成物。

【請求項 4】

前記(B)成分が $R^1_3 Si O_{1/2}$ 単位(式中、 R^1 は前記のとおり)および $Si O_2$ 単位からなるオルガノポリシロキサンである請求項1~3のいずれか1項に係る組成物。

10

【請求項 5】

(A)成分および(B)成分において、前記脂肪族不飽和基はケイ素に結合したものであり、該脂肪族不飽和基以外のケイ素に結合した置換基はすべてメチル基である請求項1~4のいずれか1項に係る組成物。

【請求項 6】

さらに(F)反応制御剤を含有する請求項1~5のいずれか1項に係る組成物。

【請求項 7】

さらに(G)接着助剤を含有する請求項1~6のいずれか1項に係る組成物。

【請求項 8】

請求項1~7のいずれか1項に係る組成物を硬化させてなるJIS Type A硬度が85以上であるシリコーンゴム硬化物。

20

【請求項 9】

半導体チップと、請求項1~7のいずれか1項に係る組成物を硬化させてなり、JIS K 6253に規定のタイプAデュロメータで測定した硬さが85以上であり、前記半導体チップを封止する硬化物とを有する半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は硬化前においては低粘度であり、硬化後は高硬度材料となる付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物に関する。更に詳しくは、半導体装置の封止や、微小隙間のシール材として使用可能なゴム状硬化物を形成する事が出来る、低粘度の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

付加反応硬化型シリコーン組成物は、種々の用途に用いられている。その一つとして半導体装置では半導体チップの被覆ないしは封止の材料として、光半導体装置の場合にはさらにレンズ形成材料として使用されている。これらの用途においては、非常に厳しい信頼性が要求される。即ち、硬化物として電気絶縁性及び耐熱性に優れていること、物理的又は機械的なストレスを吸収、緩和するバッファ効果を得るために低弾性であること、光半導体装置の場合は透明性に優れていること等が要求されている。更に、これらの半導体装置が航空機等に使用される場合には、-50以下、特に-65~-50の低温環境下でも使用に耐えられる耐寒性も要求される。また、使用温度の著しく変化が起こっても封止剤等として用いた硬化物に生じるストレスが半導体装置の不良原因(例えば、ワイヤーオープン(リード線のボンディング不良))にならないように低温から高温に到るまで弾性率変化が少ないことも求められている。

40

【0003】

これらの要求特性を満たす付加反応硬化型シリコーン組成物として、特許文献1に記載のものが知られている。該シリコーン組成物は、(A)一分子中に2個以上のアルケニル基を含有するジオルガノポリシロキサン、(B) $Si O_2$ 単位、 $Vi(R)_2 Si O_{1/2}$ 単位、および $R_3 Si O_{1/2}$

50

単位（ここで、Viはビニル基、Rは脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基を示す。）からなる樹脂構造のオルガノポリシロキサン、(C)一分子中にケイ素原子結合水素原子を2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、(D)白金族金属系触媒、および(F)特定の接着性向上剤を含有するシリコン組成物である。

【0004】

ところが、この特許文献1のシリコン組成物はJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータで測定した硬さ（以下、「タイプA硬度」という）が85に満たないゴム状の硬化物を与えるものであるため、これらのシリコン組成物の硬化物で封止された半導体装置において内部にワイヤーボンディングなどの微細構造を有する場合には、外部からの応力により配線がゆがんでしまったり、断線してしまったりすることがあった。またこれらの硬化物（即ち、ゴム状の硬化物）は、通常の高硬度ゴムと比較すれば表面のタック感が少なくゴミ等が付着しにくいものであるが、完全にゴミ等の付着を防止することはできないという不都合があった。

10

【0005】

そこで、硬化後のタイプA硬度が85以上である組成物が求められる。シリコン硬化物の硬度は組成物にフィラーを大量に充填することにより大きく高める得ることが知られている。しかし、この手法を使用した場合、透明材料を得る事は出来ず、光デバイス用途への応用は出来なくなる。また、特許文献1の組成物において、(B)成分の添加量を増やすことによって、硬化物のタイプA硬度が85以上となる組成物とすることは可能であるが、この組成物の粘度は非常に高粘度となり、作業性が悪く、微小な隙間にシール材として用いるには適しないという問題点を有していた。

20

【特許文献1】特許第3595731号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、特許文献1の組成物の優れた特性を有しつつ、硬化した場合にタイプA硬度が85以上である高硬度の材料（いわゆる高硬度樹脂又はレジン状の材料）を与える、硬化前には低粘度の組成物を提供することである。

【0007】

本発明者らは、特許文献1の組成物の検討を行った結果、シリコン樹脂成分を増加させながら、且つ環状ビニルシロキサンを反応性希釈剤として使用することにより、組成物の大きな粘度上昇を招くことなく、ゴム弾性を有するタイプA硬度が85以上である高硬度材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【0008】

即ち、本発明は、

(A)一分子中に2個以上の脂肪族不飽和基を有する本質的に直鎖状のオルガノポリシロキサン：100質量部

(B) $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位および SiO_2 単位の少なくとも1種の単位と、さらに場合により存在してもよい R^1_2SiO 単位とから成り（式中、 R^1 は独立に置換又は非置換の炭素原子数1~10の一価炭化水素基を示す。）、一分子中に2個以上の脂肪族不飽和基を有する、オルガノポリシロキサン樹脂：50~300質量部

40

(C)一分子中に3個以上の脂肪族不飽和基を有する環状オルガノポリシロキサン：(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して5~30質量部、

(D)一分子中にケイ素原子に結合した水素原子を平均2個以上有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：本成分中のケイ素原子に結合した水素原子の量が(A)成分、(B)成分および(C)成分中の脂肪族不飽和基の合計1モル当たり0.8~5モルとなる量、および、

(E)白金族金属系触媒：有効量

を含有する、25での粘度が10,000 mPa・s以下の付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物を提供する。

50

【 0 0 0 9 】

更に本発明は、上記組成物を硬化させてなるタイプA硬度が85以上のシリコンゴム硬化物を提供する。

また、本発明は、半導体チップと、上記の組成物を硬化させてなるタイプA硬度が85以上であり、前記半導体チップを被覆または封止する硬化物とを有する半導体装置を提供する。

【発明の効果】

【 0 0 1 0 】

本発明の組成物は、硬化前は低粘度であるため作業性に優れ、微小な隙間にも容易に挿入することができる。硬化後は電気絶縁性及び耐熱性に優れ、低弾性であるので物理的又は機械的なストレスを吸収、緩和するバッファ効果を発揮し、光半導体装置の場合に求められる透明性に優れ、更に、-50以下の低温環境下での耐寒性、および低温から高温に到るまで弾性率変化が少ないとの特徴に加えて、硬度がタイプA硬度で85以上に向上した硬化物を与える。従って、半導体装置の被覆または封止、微小隙間のシール材としての有用である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下に本発明の組成物の各成分について詳細に説明する。なお、「室温」とは周囲温度を意味し、通常15~30の範囲内の温度である。

【 0 0 1 2 】

20

〔(A)成分〕

(A)成分の脂肪族不飽和基含有オルガノポリシロキサンは、本組成物の硬化後においてゴム弾性を与えるための必須成分となるものである。そのため、本質的に直鎖状であり、好ましくは直鎖状である。「本質的に直鎖状である」とは、本成分中の全てのシロキサン単位が主に2官能性のD単位(即ち、式： R^2_2SiO 単位で表される)で構成されるが、3モル%以下(0~3モル%)、好ましくは2モル%以下(0~2モル%)で分岐を形成する3官能のT単位(即ち、式： $R^2SiO_{3/2}$ で表される単位)および4官能のQ単位(式： $SiO_{4/2}$ 単位で表される単位)の少なくとも1種のシロキサン単位を含有してもよいことを意味する。好ましくは両末端のみが一官能性のM単位(式： $R^2_3SiO_{1/2}$ で表される単位)で構成され、その他のシロキサン単位がすべてD単位からなる直鎖状のジオルガノポリシロキサンである。ここで、 R^2 は置換もしくは非置換の炭素原子数1~10の一価炭化水素基である。

30

【 0 0 1 3 】

上記において、 R^2 で表される置換もしくは非置換の炭素原子数1~10の一価炭化水素基としては、特に炭素原子数1~6のもの、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、ピフェニル基等のアリール基；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基；、メチルベンジル基等のアルカリール基およびこれらの炭化水素基の1個以上の水素原子がフッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、またはシアノ基などで置換された基、例えば、クロロメチル基、2-プロモエチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基、シアノエチル基、3,3,4,4,5,5,6,6-ノナフルオロヘキシル基などが挙げられる。

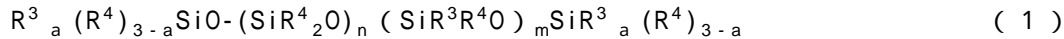
40

【 0 0 1 4 】

(A)成分として好ましい上記の直鎖状のジオルガノポリシロキサンの中でも、より好ましい例としては、以下の一般式(1)で表されるポリマーが挙げられる。

50

【 0 0 1 5 】



(上記式中、 R^3 は炭素原子数2～6の脂肪族不飽和基、 R^4 は置換または非置換の脂肪族不飽和結合を含まない炭素原子数1～10の一価の炭化水素基、 a は0～3の整数、 n は30～2000の整数、そして m は0～60の整数を示す。但し、 $a=0$ の場合は、 m は2以上である。)

【 0 0 1 6 】

一般式(1)において、 R^3 で表される炭素原子数2～6の脂肪族不飽和基の具体例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基が挙げられ、特にビニル基、アリル基等の炭素原子数2～4の低級アルケニル基が好ましく、工業的に入手し易い点でビニル基が一般的に使用される。

10

【 0 0 1 7 】

R^4 で表される置換または非置換の脂肪族不飽和結合を含まない炭素原子数1～10の一価炭化水素基としては、上で R^2 に関して非置換または置換の炭素原子数1～10の一価炭化水素基の例として挙げたものの内、アルケニル基およびシクロアルケニル基以外の一価炭化水素基を例示することができる。これらの中では工業的に入手し易い点ではメチル基、フェニル基が一般的であるが、メチル基は得られる硬化物の耐熱性の観点から優れている。他方、高い屈折率が必要な場合は、フェニル基の使用が有効であり、耐溶剤性が必要な場合はトリフルオロプロピル基の使用が有効である。

20

【 0 0 1 8 】

(A)成分の粘度は室温で液状であれば使用可能であるが、好ましくは25℃にて50mPa・s以上、150,000mPa・s以下であることが望ましく、60mPa・s以上、特に1000mPa・s以上で、100,000mPa・s以下であることが更に望ましい。50mPa・s未満の粘度となると、得られる硬化物が脆くなる傾向があり、硬さは得られても、例えば半導体装置の封止などの用途では、温度サイクルによりクラックが発生して信頼性を確保できない。また、成形体を作成する用途では、脱型時に成形体が壊れてしまうという問題を発生する可能性が高くなる。一方、150,000mPa・sを超える粘度では、得られる組成物の粘度が極端に高くなり、作業性が著しく悪くなる。例えば、微小隙間のシール、コーティング、キャストの用途では、5000mPa・s以下の粘度、好ましくは2000mPa・s以下の粘度であることが作業性の面で求められる場合が多い。

30

【 0 0 1 9 】

[(B)成分]

(B)成分の脂肪族不飽和基を有するオルガノポリシロキサン樹脂は、本発明の中で高硬度を実現するための必須成分である。この(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂は予め三次元架橋されており、本質的に、 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位および SiO_2 単位から選ばれる少なくとも1種の単位とからなるが、さらに場合により R^1_2SiO 単位が存在してもよい。即ち、 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位および SiO_2 単位から選ばれる少なくとも1種の単位とを必須に含有するものである。好ましくは、 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位とからなる。ここで、 R^1 は、独立に、置換または非置換の炭素原子数1～10の一価炭化水素基である。

40

(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂は一分子中に2個以上の、好ましくは3個以上の脂肪族不飽和基を有する。全 R^1 の1～50モル%、特に5～30モル%が脂肪族不飽和基、特にアルケニル基であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

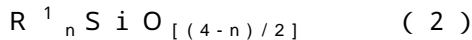
(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂は「樹脂である」点、換言すると「樹脂構造を有する」点で(A)成分の本質的に直鎖状であるオルガノポリシロキサンと相違する。本明細書において、「樹脂である」または「樹脂構造を有する」とは該オルガノポリシロキサン樹脂中の全シロキサン単位の3モル%を超える量、好ましくは30モル%以上、より好ましくは40モル%以上が、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位および SiO_2 単位から選ばれる少なくとも1

50

種からなることを意味する。これらの単位は分子の主鎖に分岐を形成しさらには分子構造の3次元性を高めるので、(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂は3次元構造または網状構造を有する。但し、これら分岐形成可能なシロキサン単位としてSiO₂単位のみが選ばれた場合にはその割合は100モル%未満である。

【0021】

この(B)成分の特徴は、さらに具体的には、(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂が次の平均組成式(2)：



(式中、R¹は前記の通りであり、nは1 ≤ n < 2を満たす数であり、好ましくは1.0 ~ 1.8、より好ましくは1.05 ~ 1.7、更に好ましくは1.1 ~ 1.5の範囲の数

10

である。)で表される平均組成を有することでより具体的に示される。

【0022】

上記平均組成式(2)においても当然ながら、全R¹の1 ~ 50モル%、特に5 ~ 30モル%が脂肪族不飽和基、特にアルケニル基であることが好ましい。

【0023】

該(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂は、25℃において粘度が10mPa・s以上である液状または固体である。

【0024】

上記において、R¹で表される基のうち、非置換または置換の炭素原子数1 ~ 10の一価炭化水素基としては、(A)成分の説明においてR²について例示した通りである。それらの中でも、R¹としては、メチル基、エチル基、プロピル基、クロロメチル基、2-プロモエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、シアノエチル基等の非置換または置換の炭素原子数1 ~ 3のアルキル基；ビニル基、アリル基等の炭素原子数2 ~ 6のアルケニル基；およびフェニル基、クロロフェニル基、フルオロフェニル基等の非置換または置換のフェニル基が特に好ましい。

20

【0026】

(B)成分のオルガノポリシロキサン樹脂としては、例えばSiO₂単位(Q単位)、ViR¹₂SiO_{1/2}単位(M₁単位)およびR¹₃SiO_{1/2}単位(M₂単位)(ここでR¹は前記の通りであるが、アルケニル基等の脂肪族不飽和基を除くものであり、Viはビニル基を示す。)からなるものがある。通常、(M₁単位 + M₂単位)/Q単位のモル比が好ましくは0.3以上2未満であり、より好ましくは0.7以上1.0以下の範囲であり、且つM₁単位/Q単位のモル比が好ましくは0.01以上1以下、より好ましくは0.07以上0.2以下である。

30

【0027】

(B)成分の添加量としては、(A)成分100質量部に対して50 ~ 300質量部の範囲が好ましく、更に好ましくは100 ~ 200質量部の範囲である。50質量部より添加量が少ない場合は、硬化物を高硬度にすることが出来ず、また、機械的強度も低下する。一方、300質量部より多い場合は、目的とする硬化物の高硬度および良好な機械的強度は得られるが、組成物の粘度の上昇が著しく、作業性が悪いばかりでなく、均一な組成物を調製することも困難となる。

40

【0028】

[(C)成分]

(C)成分の脂肪族不飽和基含有環状オルガノポリシロキサンは、硬化物の高硬度化を実現しつつ、組成物の粘度を低下させる事を可能にする成分である。本成分は、通常、3 ~ 20個、好ましくは3 ~ 10個、より好ましくは3 ~ 8個程度のジオルガノシロキサン単位(D単位)の繰り返しからなる環状構造を有するオルガノポリシロキサンに3個以上、好ましくは4個以上の脂肪族不飽和基、特にアルケニル基を有することを特徴とする。

【0029】

これらの脂肪族不飽和基は主鎖のケイ素原子に結合していることが望ましい。好ましくは全てのケイ素原子に脂肪族不飽和基が結合したものが良い。脂肪族不飽和基としては、炭

50

素原子数1~6のものが好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、シクロヘキセニル基等のシクロアルケニル基等が挙げられ、好ましくはビニル基およびアリル基、さらに好ましくはビニル基である。

【0030】

該環状オルガノポリシロキサンにおいて、これらの脂肪族不飽和基以外のケイ素原子に結合した1個の基または原子はすべて脂肪族不飽和結合を含有しない置換もしくは非置換の炭素原子数1~6の炭化水素基であり、その例は(A)成分の説明においてR²に関して非置換または置換の炭素原子数1~10の一価炭化水素基の例として挙げたものの内、アルケニル基およびシクロアルケニル基以外の炭素原子数1~6の一価炭化水素基を例示することができる。これらの中では工業的に入手し易い点ではメチル基、フェニル基が一般的であるが、メチル基は得られる硬化物の耐熱性の観点から優れている。他方、高い屈折率が必要な場合は、フェニル基の使用が有効であり、耐溶剤性が必要な場合はトリフルオロプロピル基の使用が有効である。

10

【0031】

(C)成分として好ましいビニル基含有環状オルガノポリシロキサンの例としては、

【0032】

【化1】



20

【0033】

(上記式中、R⁵は脂肪族不飽和結合を含有しない置換もしくは非置換の炭素原子数1~6の炭化水素基を示し、具体的には一般式(1)のR⁴について説明した通りである。)が挙げられる。

【0034】

(C)成分の添加量は(A)および(B)成分の合計100質量部に対して5~30質量部であり、好ましくは8~25質量部の範囲である。5質量部未満であると、目的とする硬化物の高硬化化、および組成物の低粘度化の効果が現れず、逆に30質量部を超える添加は、硬化物の高硬化化、および組成物の低粘度化という目的は達成できるものの、得られる硬化物が脆くなるという問題が発生し、例えば半導体装置の封止などの用途では、温度サイクルによりクラックが発生して信頼性を確保できない。また、成形体を作成する用途では、脱型時に成形体が壊れてしまうという問題が発生する可能性が高くなる。

30

【0035】

[(D)成分]

(D)成分のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、(A)、(B)および(C)成分を化学的に架橋させる架橋成分である。該オルガノヒドロジェンポリシロキサンは、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子(Si-H基)を平均2個以上有し、平均3個以上有することが好ましい。更に好ましくは、その分子を構成する全てのケイ素原子中の70モル%以上、好ましくは80モル%以上のケイ素原子に水素原子が結合している。これらのケイ素原子に結合した水素原子以外のケイ素原子に結合した1個の基または原子は、すべて脂肪族不飽和結合を含有しない置換もしくは非置換の炭素原子数1~6の炭化水素基であり、その例は(A)成分の説明においてR²に関して非置換または置換の炭素原子数1~10の一価炭化水素基の例として挙げたものの内、アルケニル基およびシクロアルケニル基以外の非置換または置換の炭素原子数1~6の一価炭化水素基を例示することができるが、好ましくはメチル基、フェニル基である。

40

【0036】

(D)成分の構造は特に制限されるものではなく、直鎖状、環状、分岐状のいずれでもよい。

【0037】

50

(D)成分の添加量は、(A)、(B)および(C)成分に含まれる脂肪族不飽和基の合計に対して、ケイ素原子に結合した水素原子がモル比で0.8~5となる量であり、好ましくは0.9~3となる範囲である。該モル比が0.8未満となる量では十分な架橋が得られないために硬化後高硬度材料を得にくくなる。また、該モル比が5を超える量になると、必要以上に硬化剤が配合されるために、硬化物の硬さが低下しがちであり、機械特性も脆いものになってしまう。

【0038】

[(E)成分]

(E)成分である白金族金属系触媒は、(A)、(B)および(C)成分の不飽和基と(D)成分のSi-H基をヒドロシリル化反応を起させて架橋させるためのものである。この
10
 ような白金族金属系触媒としては、周知のヒドロシリル化反应用触媒が使用できる。その
 具体例としては、例えば、白金(白金黒を含む)、ロジウム、パラジウム等の白金族金属
 単体; $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_2$ 、 $Na_2HPtCl_4 \cdot nH_2O$ (上式中、 n
 は0~6の整数であり、好ましくは0または6である。)等の塩化白金、塩化白金酸およ
 び塩化白金酸塩;アルコール変性塩化白金酸(米国特許第3,220,972号明細書参
 照);塩化白金酸とオレフィンとのコンプレックス(米国特許第3,159,601号明
 細書、同第3,159,662号明細書、同第3,775,452号明細書参照);白金
 黒、パラジウム等の白金族金属をアルミナ、シリカ、カーボン等の担体に担持させたもの
 20
 ;ロジウム-オレフィンコンプレックス;クロロトリス(トリフェニルフォスフィン)ロ
 ジウム(ウィルキンソン触媒);塩化白金、塩化白金酸または塩化白金酸塩とビニル基含
 有シロキサン、特にビニル基含有環状シロキサンのコンプレックス等が挙げられる。通
 常、塩化白金酸もしくはその誘導体が使用される。好ましくは相溶性の観点およびクロル
 不純物の観点から、塩化白金酸をシリコーン変性したものが挙げられる。

【0039】

(E)成分の添加量は触媒としての有効量であるが、一般的には(A)~(D)成分の合
 計量に対して、白金族金属の質量換算で1~500ppm、好ましくは3~100ppm、より好ましく
 は5~40ppmである。

【0040】

[その他の成分]

【0041】

本組成物にはその目的を損なわない限り、上述した(A)~(E)成分のほかに必要に
 応じて他の成分を添加することができる。例えば、反応制御剤、接着助剤、チクソ性制御
 剤、補強材としてのヒュームドシリカ、光散乱剤、補強材としての結晶性シリカ、蛍光体
 、粘度調整剤としての石油系溶剤、シリコーン系無官能オイル、銀、金などの導電性付与
 性金属粉、着色のための顔料および染料等が挙げられる。

そこで、本発明の組成物の典型例として、(A)~(E)成分と、反応制御剤、接着助
 剤、チクソ性制御剤、補強材としてのヒュームドシリカ、光散乱剤、補強材としての結晶
 性シリカ、蛍光体、粘度調整剤としての石油系溶剤、シリコーン系無官能オイル、銀、金
 などの導電性付与性金属粉、着色のための顔料および染料からなる群から選ばれる少なく
 とも一種の成分からなる組成物を挙げるができる。これら任意成分の適切な配合量は
 40
 当業者には自明である。

【0042】

反応制御剤は、(C)成分にも同様な働きがあるので、必要に応じた量を添加すればよ
 い。反応制御剤の例としては、アセチレンアルコールが一般的に使用される。例えばエチ
 ニルシクロヘキサノールなどである。通常、(A)成分100質量部に対して0.5質量部
 以下、好ましくは0.01~0.3質量部の量で使用される。

接着助剤は、本組成物に接着性を付与するための成分である。接着信頼性は半導体装置
 の被覆や封止には重要な性能であり、この様な用途では接着助剤は必須となる。その場合
 50

の添加量は、(A)～(D)成分の合計量100質量部に対して通常0.5～20質量部であるのが好ましく、3～10質量部がより好ましい。一方、成形品を作成する組成物においては、金型への密着性を向上させるこの様な添加剤はかえって組成物の作業性を低下させるため、添加の必要が無い。

【0043】

接着助剤の例としては、一分子中にビニル基、アリル基等のアルケニル基に代表される脂肪族不飽和基、Si-H基、エポキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アルコキシ基などを1種類もしくは複数種類有するオルガノシランもしくはシロキサン化合物、トリアリルイソシアヌレート等の不飽和基を有する酸無水物もしくはエポキシ化合物などが例示される。これらを1種類単独でも複数種類組合わせても使用することができる。

10

【0044】

[組成物の調製・硬化・使用]

本発明の組成物は、所要の成分を配合することより調製することができる。

該組成物の効果条件は特に制限されないが、硬化温度は100～150が好ましく、およそ30～180分加熱すればよい。

【0045】

本組成物を硬化して得られる硬化物は、タイプA硬度が85以上であり、好ましくは85～90である。そのために、本組成物の硬化物で被覆、封止された半導体装置は外部応力の影響を受けにくく、また表面タックがないため、ゴミ等が極力付着し難いという利点がある。

20

本発明の組成物は公知の様々な用途において保護膜形成に有用である。特に、透明性に優れるなどのため、半導体装置において支持構造体上に搭載された半導体チップの被覆または封止、レンズの形成に有用である。また、未硬化状態で低粘度であるので微小な隙間に挿入することができそのような箇所のシール材として有用である。

【0046】

[半導体装置]

本発明の組成物で被覆または封止される半導体チップとしては、例えば、IC、LSI、発光ダイオード、受光素子等が挙げられる。半導体チップは支持構造上に装着されたものだが、支持構造体は何ら制限されず、例えば、パッケージ、パッケージレスのCOB(chip on board)タイプの支持基板、例えばガラス繊維強化エポキシ樹脂基板(ガラスエポキシ基板)、ポリイミド系樹脂基板、金属製基板等、セラミック類等を挙げることができる。

30

【0047】

支持構造体上に装着された半導体チップに本発明の組成物を適用し、加熱して硬化させることにより硬化物で被覆または封止することができる。

【実施例】

【0048】

以下に本発明の実施例を例示する。以下の記載において、Meはメチル基を示し、Viはビニル基を示す。

以下の様な手順にて(A)成分と(B)成分を混合して3種のベースコンパウンド(ベース1～3という。)を調製した。ベース1とベース2は(A)成分と(B)成分との比率が本発明の条件を満たすが、ベース3は満たさない例である。

40

【0049】

・ベース1

(B)成分として、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位、および $\text{SiO}_{4/2}$ 単位で構成され、 $\text{SiO}_{4/2}$ に対して $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ および $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$ の合計のモル比が0.8であるオルガノポリシロキサン樹脂であって、ビニル基含有量が0.074モル/100gであるオルガノポリシロキサン樹脂の50質量%トルエン溶液と、(A)成分として、両末端がビニル基で封鎖された25における粘度が5000mPa sである直鎖状のジメチルポリシロキサンを、固形分換算にて(即ち、(A)成分:(B)成分として)50対50の質量比で混合した。得られた混合物

50

から120 で10mmHg以下の減圧下でトルエンを除去して、室温で一見して流動性を示すが粘ちょうな液体を得た。

【0050】

・ベース2

(B)成分としてベース1で使用したものと同一オルガノポリシロキサン樹脂を使用し、(A)成分としては、両末端がビニル基で封鎖された25 における粘度が5000mPa sであり直鎖状のオルガノポリシロキサンであって、側鎖置換基の5モル%がフェニル基で残りがすべてメチル基であるものを使用した以外は、ベース1の場合と同様にして(A)成分と(B)成分との混合物を得た。該混合物は室温で一見して流動性を示すが粘ちょうな液体を得た。

10

【0051】

・ベース3

(A)成分および(B)成分としてベース1の調製に使用したものを、(A)成分対(B)成分とを75対25の質量比で混合した以外は、ベース1の調製と同様にして(A)成分と(B)成分との混合物を調製した。この混合物は、室温で一見したのでは流動性を認められないほど高粘度である生ゴム状の液体を得た。

【0052】

(C)～(G)成分として、下記のものを用意した。

・(C)成分：

テトラメチルテトラビニルテトラシクロシロキサン

20

・(D)成分：

平均式が $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{Me})(\text{H})\text{O}]_m\text{SiMe}_3$ で示される25 において粘度 $4.6\text{mm}^2/\text{s}$ のメチルハイドロジェンポリシロキサン(なお、mはこのような粘度となる数である。)

・(E)成分：

塩化白金酸から誘導したテトラメチルビニルジシロキサンを配位子として有する白金触媒を白金原子として1質量%含有するトルエン溶液を使用した。

・(F)成分：

エチルシクロヘキサノール

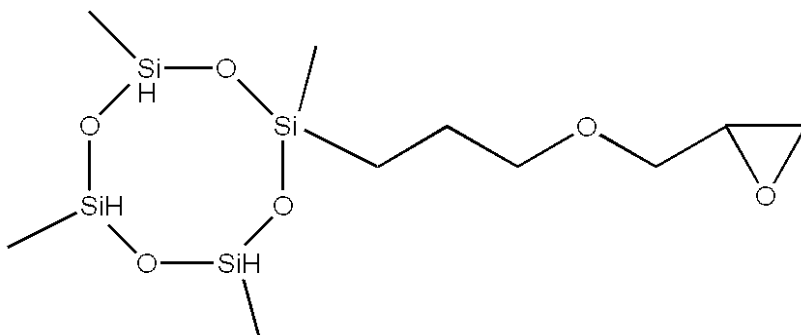
・(G)成分：

・(G-1)下記式で表されるエポキシ基含有環状シロキサン：

30

【0053】

【化2】



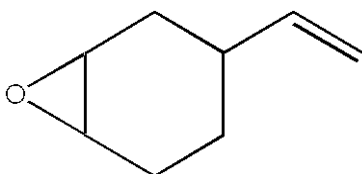
40

【0054】

・(G-2) 下記式で表されるビニルエポキシシクロヘキサン：

【0055】

【化3】



50

【 0 0 5 6 】

・ ・ (G-3)3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 : KBM-503 (信越化学製))

・ ・ (G-4)3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名 : KBM-403 (信越化学製))

・ ・ (G-5)アリルコハク酸無水物

・ ・ (G-6)トリアリルイソシアヌレート

【 0 0 5 7 】

実施例および比較例の各々において、上記の成分を表 1 および表 2 に示すように配合して組成物を調製した。なお、表 1 および表 2 中、各成分の数値は配合量を示し、単位は質量部である。

【 0 0 5 8 】

各例において、所要の成分を混合後、得られた組成物の 25 での粘度を B M 型粘度計により測定した。更に該組成物をアルミシャーレに 10mm 厚に流し込み、150 にて 1 時間加熱して硬化させた。得られた硬化物を 23 の恒温室に 1 日放置後、硬度を JIS K 6253 に準じてタイプ A デュロメータを用いて測定した。その結果を表 1 および表 2 に合わせて示す。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
ベース 1	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	1 0 0	—	—
ベース 2	—	—	—	—	—	1 0 0	1 0 0
ベース 3	—	—	—	—	—	—	—
(C) 成分	1 0	2 0	1 0	1 0	1 0	1 0	1 0
(D) 成分	2 0	2 5	2 0	2 0	2 0	2 0	1 5
(E) 成分	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1	0 . 1
(F) 成分	—	—	—	—	—	—	—
(G-1)	—	5	—	—	—	—	5
(G-2)	—	—	1	—	—	—	—
(G-3)	—	—	—	1	—	—	—
(G-4)	—	—	—	—	1	—	—
(G-5)	—	—	—	—	0 . 6	—	—
(G-6)	—	—	—	—	—	—	—
(H/Vi) *	1 . 7 6	1 . 2 9	1 . 7 6	1 . 7 6	1 . 7 6	1 . 7 6	1 . 3 2
粘度 (Pa s)	1 . 0 9	0 . 3 2	1 . 0 4	1 . 0 5	1 . 0 3	1 . 0 3	1 . 4 5
タイプ A 硬度	9 0	8 9	8 9	8 9	8 9	9 0	8 8

* : (H/Vi) は、(A) ~ (C) 成分中のケイ素原子結合ビニル基の合計に対する (D) 成分中の Si H 基のモル比を示す。

【 0 0 6 0 】

【表 2】

	比較例			
	1	2	3	4
ベース1	100	100	—	—
ベース2	—	—	100	—
ベース3	—	—	—	100
(C)成分	—	4	—	—
(D)成分	5	10	5	9
(E)成分	0.1	0.1	0.1	0.1
(F)成分	0.2	—	0.2	0.2
(G-1)	—	5	—	1
(G-2)	—	—	—	—
(G-3)	—	—	—	—
(G-4)	—	—	—	—
(G-5)	—	—	—	—
(G-6)	—	—	—	0.5
(H/Vi)*	1.48	1.52	1.48	2.66
粘度 (Pa s)	7.9	2.27	9.5	91
タイプA硬度	79	84	76	93

10

20

* : (H/Vi)は、(A)～(C)成分中のケイ素原子結合ビニル基の合計に対する(D)成分中のSiH基のモル比を示す。

【0061】

30

上記結果から、本発明の成分(C)を含まないか、或いは含んでも本発明の範囲内の量で含まない組成物は、組成物の粘度が大きくなるか、或いはタイプA硬度が85以上の硬化物が得られないことが分かる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-001828(JP,A)
特開2006-213789(JP,A)
特開2000-198930(JP,A)
特開2001-002922(JP,A)
特開2008-214512(JP,A)
特開2007-154042(JP,A)
特開2000-336271(JP,A)
特開2009-173773(JP,A)
特開2004-143361(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 83/00 - 83/16
H01L 23/28 - 23/31
H01L 33/00 - 33/64
CA/REGISTRY(STN)