

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C08L 83/04 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780021592.3

[43] 公开日 2009年6月24日

[11] 公开号 CN 101466795A

[22] 申请日 2007.6.18

[21] 申请号 200780021592.3

[30] 优先权

[32] 2006.6.23 [33] JP [31] 173777/2006

[86] 国际申请 PCT/JP2007/062649 2007.6.18

[87] 国际公布 WO2007/148812 英 2007.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2008.12.10

[71] 申请人 陶氏康宁东丽株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 森田好次 寺田匡庆 江南博司  
吉武诚

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 张 钦

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

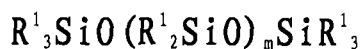
### [54] 发明名称

可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件

### [57] 摘要

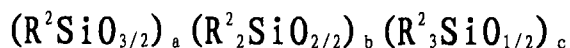
可固化的有机基聚硅氧烷组合物，包含至少下述组分：用下述通式  $R_3^1SiO(R_2^1SiO)_mSiR_3^1$  表示的有机基聚硅氧烷(A) (其中  $R^1$  是单价烃基；和  $m$  是整数  $0 - 100$ )；用下述平均单元式  $(R^2SiO_{3/2})_a(R_2^2SiO_{2/2})_b(R_3^2SiO_{1/2})_c$  表示的有机基聚硅氧烷(B) (其中  $R^2$  是单价烃基；和  $a$ 、 $b$  与  $c$  是特定值)；一个分子内平均具有至少两个与硅键合的芳基和平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷(C)；和氢化硅烷化反应催化剂(D)；其特征在于良好的可填充性和可固化性，和当固化时，形成拥有高折射指数、高透光率和对各种基底具有坚固粘合性的固化体。

1. 一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物，它包含至少下述组分：  
100 质量份用下述通式表示的有机基聚硅氧烷(A)：



其中  $R^1$  可以是相同或不同的取代或未取代的单价烃基，然而，在一个分子中，至少两个  $R^1$  应当是链烯基；至少一个  $R^1$  应当是芳基；和  $m$  是整数 0-100；

10-150 质量份用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷(B)：



其中  $R^2$  可以是相同或不同的取代或未取代的单价烃基；然而，在一个分子中，大于或等于 0.5mol% 的  $R^2$  应当是链烯基；大于或等于 25mol% 的  $R^2$  应当是芳基；和  $a$ 、 $b$  和  $c$  的数值应当满足下述条件： $0.30 < a < 0.60$ ； $0.30 < b < 0.55$ ； $(a+b+c)=1$ ，和  $0.1 < [c/(a+b)] < 0.30$ ；

一个分子内平均具有至少两个与硅键合的芳基和平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷(C)，其中这一组分中与硅键合的氢原子的使用量为 0.1-10mol/mol 在组分(A)和组分(B)内包含的链烯基的总数；和

氯化硅烷化反应催化剂(D)，其用量足以固化本发明的组合物。

2. 权利要求 1 的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分(B)是具有大于或等于 40mol% 的  $R^2$  为芳基的有机基聚硅氧烷。

3. 权利要求 1 的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分(C)是分子两端均具有与硅键合的氢原子的直链有机基聚硅氧烷。

4. 权利要求 1 的有机基聚硅氧烷组合物，其中前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物在 25℃ 下的粘度等于或小于 10,000mPa · s。

5. 权利要求 1 的有机基聚硅氧烷组合物，其中通过固化所述组合物获得的固化体在 25℃ 下在可见光(589nm)内的折射指数等于或大于 1.5。

6. 权利要求 1 的有机基聚硅氧烷组合物，其中通过固化所述组合

物获得的固化体在 25℃下的透光率等于或大于 80%。

7. 权利要求 1 的有机基聚硅氧烷组合物，其中通过固化所述组合物获得的固化体是凝胶型固化体。

8. 权利要求 1 的有机基聚硅氧烷组合物，其中通过固化所述组合物获得的凝胶型固化体的根据 JIS K 2220 规定的 1/4 稠度在 5-200 范围内。

9. 一种半导体器件，它包括用权利要求 1-8 任何一项的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体涂布的半导体元件。

10. 权利要求 9 的半导体器件，其中前述半导体元件是发光元件。

## 可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件。更具体地，本发明涉及可固化的有机基聚硅氧烷组合物，它具有良好的可固化性，和当固化时，形成具有高折射指数、高透光率和对各种基底粘合性强的固化体。本发明还涉及优良可靠度的半导体器件。

### 背景技术

[0002] 可通过氢化硅烷化反应固化的可固化的有机基聚硅氧烷组合物用于在光耦合器、发光二极管、固态成像元件或在半导体器件中类似的光学半导体元件上形成保护涂层。要求用于半导体元件的这种保护涂层应当既不吸收前述元件生成或接收的光，也不应当耗散该光。

[0003] 通过氢化硅烷化反应固化并形成具有高折射指数和高透光率的固化体的可固化的有机基聚硅氧烷组合物可例举下述：含具有苯基和链烯基的有机基聚硅氧烷、有机基氢环硅氧烷和氢化硅烷化反应催化剂的可固化的有机基聚硅氧烷组合物（参见日本未审专利申请公布（下文称为“Kokai”）H08-176447）；包含在 25℃ 下粘度等于或大于 10,000mPa·s 的含苯基和链烯基的液体或固体有机基聚硅氧烷、在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基氢聚硅氧烷和氢化硅烷化催化剂的可固化的有机基聚硅氧烷组合物（参见 Kokai H11-1619）；和含具有芳基与链烯基的有机基聚硅氧烷、在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷，和含芳基的有机基硅氧烷低聚物的铂络合物形式的催化剂的可固化的有机基聚硅氧烷组合物（参见 Kokai 2003-128992）。

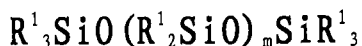
[0004] 然而，前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物的粘度高，因此可填充性差。此外，它们具有差的可固化性，因为其固化反应温度高。

[0005]本发明的目的是提供下述可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其特征在于良好的可填充性和可固化性，和当固化时，形成拥有高折射指数、高透光率和对各种基底具有坚固的粘合性的固化体。本发明的另一目的是提供通过使用前述组合物制备且拥有优良的可靠度的半导体器件。

#### 发明公开

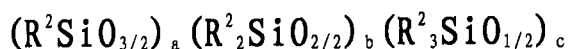
[0006]本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物包含至少下述组分：

100 质量份用下述通式表示的有机基聚硅氧烷 (A)：



(其中  $R^1$  可以是相同或不同的取代或未取代的单价烃基，然而，在一个分子中，至少两个  $R^1$  应当是链烯基；至少一个  $R^1$  应当是芳基；和  $m$  是整数 0-100)；

10-150 质量份用下述平均单元式表示的有机基聚硅氧烷 (B)：



{其中  $R^2$  可以是相同或不同的取代或未取代的单价烃基；然而，在一个分子中，大于或等于 0.5mol% 的  $R^2$  应当是链烯基；大于或等于 25mol% 的  $R^2$  应当是芳基；和  $a$ 、 $b$  和  $c$  的数值应当满足下述条件： $0.30 \leq a \leq 0.60$ ； $0.30 \leq b \leq 0.55$ ； $(a+b+c)=1$ ，和  $0.10 < [c/(a+b)] < 0.30$ ；

一个分子内平均具有至少两个与硅键合的芳基和平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷 (C) {其中这一组分中与硅键合的氢原子的使用量为 0.1-10mol/mol 组分 (A) 和组分 (B) 内包含的链烯基的总数}；和

氢化硅烷化反应催化剂 (D) (使用量足以固化本发明的组合物)。

[0007]本发明的半导体器件具有用本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体涂布的半导体元件。

#### 发明效果

[0008]本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的特征在于良好的可填充性和可固化性，而所述组合物的固化体的特征在于高的折射

指数，高的透光率，和对基底坚固的粘合性。此外，使用前述组合物制备的本发明的半导体器件的特征在于高的可靠度。

#### 附图简述

[0009]图 1 是作为本发明半导体器件的实例的表面安装类型的 LED 的截面视图。

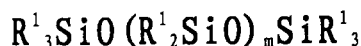
#### 参考标记

- 1: 聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 制备的外壳
- 2: LED 芯片
- 3: 内部引线
- 4: 接合线
- 5: 可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体

#### 发明详述

[0010]首先更详细地考虑本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物。

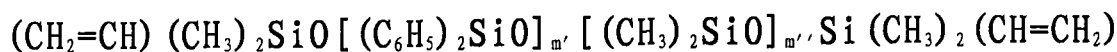
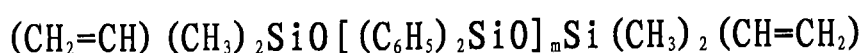
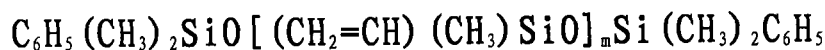
[0011]构成组分 (A) 的有机基聚硅氧烷是所述组合物的主要组分，它改进可固化性并降低其粘度。这一组分用下述通式表示：



其中  $R^1$  可以是相同或不同的取代或未取代的单价烃基，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或类似链烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或类似芳基；苄基、苯乙基或类似芳烷基；氯代甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或类似卤代烷基。在这些当中，优选甲基、乙烯基和苯基。然而，为了赋予组合物充足的可固化性，要求在一个分子内至少两个  $R^1$  (与硅键合的有机基团) 应当是链烯基。尤其优选的链烯基是乙烯基。从折射和因通过固化所述组合物获得的固化体内的散射引起的光衰减下降的角度考虑，推荐至少一个  $R^1$  (所有与硅键合的有机基团) 应当是芳基，最优选苯基。在上式中， $m$  是整数 0-100，优选 1-100，更优选 2-100，和最优选 2-50。若  $m$  的数值低于推荐下限，则这会降低所得固化体的挠性，或者引起对基底的粘合性下降的倾向。

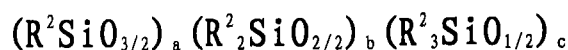
另一方面,若  $m$  的数值超过推荐上限,则这会损害可填充性或者会引起损害所得固化体机械性能的趋势。

[0012] 前述组分(A)例举以下给出的化学式的有机基聚硅氧烷,其中  $m$  是范围为 2-100 的整数,和  $m'$  与  $m''$  是范围为 1-99 的整数。然而,  $(m'+m'')$  是范围为 2-100 的整数。



[0013] 特别地为了改进可固化性,推荐使用用具有键合到分子末端的硅原子上的链烯基的有机基聚硅氧烷为代表的组分(A)。

[0014] 构成组分(B)的有机基聚硅氧烷是主要组分之一,它用于改进组合物的可固化性和获得软质固化体。这一组分用下述平均单元式表示:



在上式中,  $\text{R}^2$  可以是相同或不同的取代或未取代的单价烃基,其中例举与以上针对  $\text{R}^1$  给出的那些相同的单价烃基,最优选甲基、乙烯基和苯基。然而,为了提供充足的可固化性,大于或等于 0.5mol% 的  $\text{R}^2$  应当是链烯基,最优选乙烯基。从折射、反射和在固化体内的散射引起的光衰减下降的角度考虑,推荐大于或等于 25mol%, 优选大于 40mol%, 和甚至更优选大于 45mol% 的  $\text{R}^2$  应当是芳基。优选在单元式  $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$  的硅氧烷基内的  $\text{R}^2$  是芳基,特别是苯基。此外,优选在上述硅氧烷单元式  $\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2}$  内的  $\text{R}^2$  是烷基和/或芳基,尤其是甲基和/或苯基。前述硅氧烷单元可例举化学式为  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$  的硅氧烷单元;化学式为  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$  的硅氧烷单元,或化学式为  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$  的硅氧烷单元。此外,化学式为  $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$  的硅氧烷单元可具有至少一个  $\text{R}^2$  作为链烯基,和其他  $\text{R}^2$  选自烷基和/或芳基。最优选其中至少一个  $\text{R}^2$  是乙烯基和其他  $\text{R}^2$  选自甲基或苯基的硅氧烷单元。这种硅氧烷单元例举用下式表示

的那些： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 。此外，用化学式  $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$  表示的硅氧烷单元可包括其中  $\text{R}^2$  是烷基和/或芳基的硅氧烷单元，尤其是其中  $\text{R}^2$  是甲基和/或苯基的硅氧烷单元。这种硅氧烷单元也可用化学式  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$  和化学式  $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$  表示。在上式中， $a$ 、 $b$  和  $c$  是满足下述条件的数值： $0.30 < a < 0.60$ ； $0.30 < b < 0.55$ ； $(a+b+c)=1.00$ ，和  $0.10 < [c/(a+b)] < 0.30$ 。

[0015]对组分(B)在  $25^\circ\text{C}$  下的粘度没有特别限制，但推荐这一粘度范围为  $10-1,000,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，尤其范围为  $100-50,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。若粘度低于推荐下限，则这会降低通过固化所述组合物获得的固化体的机械性能；另一方面，若粘度超过推荐上限，则这会损害所得组合物的可填充性。类似地，对组分(B)的分子量没有特别限制，但推荐以聚苯乙烯为参考的质均分子量范围为  $500-10,000$ ，优选范围为  $700-6000$ 。若质均分子量低于推荐下限，则这会损害固化体的机械特征，另一方面，若这一特征超过推荐上限，则这会损害所得组合物的可填充性。

[0016]在本发明的组合物中，以每 100 质量份组分(A)计，含有用量不小于 10 质量份，优选不小于 50 质量份，和甚至更优选不大于 150 质量份，和最优选不大于 120 质量份的组分(B)。更具体地，以每 100 质量份组分(A)计，可包含范围为  $10-150$  质量份，优选  $10-120$  质量份，更优选  $50-120$  质量份，或  $50-150$  质量份的组分(B)。若组分(B)的含量低于推荐下限，则这会损害所得组合物的可固化性或者降低由所述组合物获得的固化体的机械性能。另一方面，若组分(B)的含量超过推荐上限，则这会损害固化体对基底的粘合性。

[0017]组分(C)是组合物的固化剂，它包括在一个分子内平均具有至少两个与硅键合的芳基和平均具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷。在组分(C)中与硅键合的氢原子的键合位置可以位于分子末端处和/或在分子侧链内。在组分(C)中包含的与硅键合的芳基可例举苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基。最优选是苯基。当光透过固化体时，为了降低因折射、反射和耗散引起的光衰减，推荐在组分(C)的分子内的所有与硅键合的基团中芳基的含量不小于  $10\text{mol}\%$ 。组分(C)



中其他的与硅键合的基团可包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似烷基；苜基、苜乙基或类似芳烷基；氯代甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基或类似的卤素取代的烷基，其中最优选甲基。组分(C)可具有直链、支链、环状、网状或部分支化的直链分子结构。优选直链结构。对组分(C)在25℃下的粘度没有特别限制，但可推荐这一粘度范围为1-500,000mPa·s，优选范围为1-100,000mPa·s，和最优选范围为5-100,000mPa·s。若粘度低于推荐下限，则这会损害由所述组合物获得的固化体的机械性能，和若粘度超过推荐上限，则这会损害所得组合物的可填充性。

[0018]组分(C)的有机基聚硅氧烷可例举下述化合物：分子两端均用二甲基苜基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷；分子两端均用二甲基苜基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基苜基硅氧烷、甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苜基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物；分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苜基聚硅氧烷；由化学式  $R^3_3SiO_{1/2}$  表示的硅氧烷单元、化学式  $R^3_2HSiO_{1/2}$  表示的硅氧烷单元和化学式  $SiO_{4/2}$  表示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷的共聚物；由化学式  $R^3_2HSiO_{1/2}$  表示的硅氧烷单元和化学式  $SiO_{4/2}$  表示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷的共聚物；由化学式  $R^3HSiO_{2/2}$  表示的硅氧烷单元和化学式  $R^3SiO_{3/2}$  表示的硅氧烷单元或化学式  $HSiO_{3/2}$  的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷的共聚物；或者两种或更多种前述有机基聚硅氧烷的混合物。在上式中， $R^3$  表示烷基、芳基、芳烷基或卤素取代的烷基，其中可例举与以上相同的实例。然而，用  $R^3$  表示的基团中的平均至少一个基团应当是芳基。优选地，这一芳基包括苜基。从组合物的改进的可固化性的角度考虑，组分(C)应当包括在一个分子内具有至少两个与硅键合的芳基且具有均用与硅键合的氢原子封端的两个端基的直链有机基聚硅氧烷。

[0019]在本发明的组合物中，组分(C)的含量应当使得该组分中与硅键合的氢原子的含量范围为0.1-10摩尔，优选0.1-5摩尔，和更优

选 0.5-1.5 摩尔/1 摩尔在组分 (A) 和 (B) 内包含的链烯基的总和。若组分 (C) 的含量低于推荐下限, 则这将导致所得组合物固化不完全。另一方面, 若组分 (C) 的含量超过推荐上限, 则这会损害由所述组合物获得的固化体的机械性能和耐热性。

[0020] 组分 (D), 即氢化硅烷化催化剂用于加速所述组合物的固化。组分 (D) 可用铂类催化剂、铑类催化剂和钯类催化剂为代表。优选使用铂类催化剂, 因为这种催化剂最有效地加速组合物的固化。铂类催化剂的实例是下述: 铂的微粉, 氯铂酸, 氯铂酸的醇溶液, 铂与链烯基硅氧烷的络合物, 铂与烯烃的络合物, 和铂与含羰基的化合物的络合物。最优选铂与链烯基硅氧烷的络合物。适合于这些目的的链烯基硅氧烷可例举下述: 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, 7-四乙烯基环四硅氧烷; 其中部分甲基被乙基、苯基等取代的前述链烯基硅氧烷; 和其中乙烯基被烯丙基、己烯基或类似基团取代的前述链烯基硅氧烷。从链烯基硅氧烷的铂络合物的稳定性角度考虑, 推荐使用 1, 3-二乙烯基-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷。从进一步改进稳定性的角度考虑, 可结合前述络合物与有机基硅氧烷低聚物, 例如 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, 7-四乙烯基环四硅氧烷或类似的链烯基硅氧烷或甲基硅氧烷低聚物。添加链烯基硅氧烷是优选的。

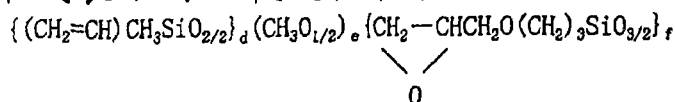
[0021] 对组分 (D) 可使用的用量没有特别限制, 只要它加速所述组合物的固化即可。然而, 可推荐使用用量使得在该组分内金属原子(以质量单位计)的含量在 0.01-500ppm 范围内, 优选 0.01-50ppm 的组分 (D)。若包含用量小于推荐下限的组分 (D), 则难以提供组合物的完全固化。若组分 (D) 的含量超过推荐上限, 则可由所述组合物获得的固化体可发生颜色变化。

[0022] 所述组合物可含有一些任意的组分, 例如 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-醇或类似的炔醇;

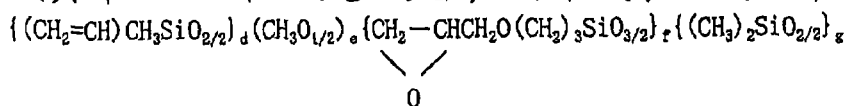
3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔或类似的烯炔化合物；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷、苯并三唑或类似的反应抑制剂。对可使用的这种反应抑制剂的用量没有特别限制，但可推荐添加量为0.0001-5质量份，以每100质量份组分(A)和(B)之和计。

[0023]为了改进组合物的粘合性能，所述组合物也可含有一些粘合赋予剂。这种粘合赋予剂可包括在一个分子内含有至少一个与硅键合的烷氧基的有机硅化合物。这种烷氧基可例举甲氧基、乙氧基、丙氧基或甲氧基乙氧基。最优选是甲氧基。在前述有机硅化合物内包含的除了与硅键合的烷氧基以外的基团可例举下述基团：取代或未取代的单价烃基，例如烷基、链烯基、芳基、芳烷基、卤素取代的烷基或以上用 $R^1$ 表示的其他基团；3-环氧丙氧丙基、4-环氧丙氧丁基或类似的环氧丙氧烷基；2-(3,4-环氧基环己基)乙基、3-(3,4-环氧基环己基)丙基或类似的环氧基环己基烷基；4-环氧乙烷基丁基、8-环氧乙烷基辛基或类似的环氧乙烷基烷基，或其他含环氧基的单价有机基团；3-甲基丙烯酰氧基丙基或类似的含丙烯酰基的单价有机基团；或氢原子。推荐前述有机硅化合物含有能与组分(A)和(B)或(C)反应的基团。更具体地，这些化合物可以是与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子。此外，为了改进对各种基底的粘合性，前述有机化合物应当含有在一个分子内具有至少一个环氧基的单价有机基团。这种有机化合物可例举有机基硅烷化合物、有机基硅氧烷低聚物或硅酸烷酯。这种有机基硅烷低聚物或有机基硅酸酯可具有直链、部分支化的直链、支链、环状或网状分子结构。最优选直链、支链或网状分子结构。这种有机硅化合物的实例是下述：3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或类似的硅烷化合物；在一个分子内含有至少一个下述基团的硅氧烷化合物：与硅键合的链烯基或与硅键合的氢原子和与硅键合的烷氧基；具有至少一个烷氧基的硅氧烷或硅烷化合物与一个分子内含有至少一个与硅键合的羟基和至少一个与硅键合的链烯基的硅氧烷化合物的混合物；

用下式表示的硅氧烷化合物:



(其中 d、e 和 f 是正数); 用下式表示的硅氧烷化合物:



(其中 d、e、f 和 g 是正数); 聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯或含环氧基的聚硅酸乙酯。推荐这种粘合赋予剂包括低粘度的液体。对这种液体在 25℃ 下的粘度没有特别限制, 但推荐粘度范围为 1-500mPa·s。对可在本发明的组合物内使用的这种粘合赋予剂的用量没有特别限制, 但一般地推荐其使用量为 0.01-10 质量份, 以每 100 质量份组分 (A) 和 (B) 之和计。

[0024] 在不损害本发明目的的限制内, 组合物可含有其他任意的组分, 例如, 二氧化硅、玻璃氧化铝、氧化锌或类似的无机填料; 聚甲基丙烯酸酯树脂或类似有机树脂的微粉; 耐热剂、染料、颜料、阻燃剂、溶剂等。

[0025] 对组合物本身在 25℃ 的粘度没有特别限制, 但为了更好的可填充性, 推荐组合物的粘度不大于 10,000mPa·s, 优选不大于 5000mPa·s, 和甚至更优选不大于 3000mPa·s。

[0026] 优选通过固化本发明的组合物获得的固化体在 25℃ 下在可见光 (589nm) 内的折射指数等于或大于 1.5。还推荐通过固化本发明的组合物获得的固化体的透光率 (在 25℃ 下) 等于或大于 80%。若固化体的折射指数低于 1.5 或若透光率低于 80%, 则含有用这一组合物的固化层涂布的半导体元件的半导体器件可能不是充分可靠。为了获得能产生折射指数高和透光率高的固化体的所需的可固化的有机基聚硅氧烷, 推荐来自 (A)-(D) 的所有组分具有几乎相同的折射指数。更具体地, 推荐使用有机基聚硅氧烷形式的组分 (B), 其中大于 40mol%, 优选大于 45mol% 与硅键合的有机基团是芳基, 其中除了芳基和链烯基以外的与硅键合的有机基团可包括烷基, 尤其是甲基, 和使用有机基聚硅氧烷形式的组分 (C), 其中大于 10mol% 与硅键合的基团是芳基和其

中除了芳基以外的与硅键合的有机基团是烷基，尤其是甲基。可例如通过 Abbe 型折射仪，测量折射指数。在这一情况下，可通过改变在 Abbe 型折射仪内所使用的光源的波长，测量任何波长的光的折射指数。可例如通过分光光度计，在光程为 1.0mm 的固化体内测量透光率。

[0027]对固化本发明组合物所使用的方法没有特别限制，和可在室温下或者通过加热，进行固化反应。优选在加热下固化，以便加速固化过程。加热温度范围可以是 50-200℃。可生产弹性体形式、尤其是凝胶状形式或软橡胶形式的通过固化本发明组合物获得的固化体。优选凝胶状形式。根据 JIS K 2220 规定的凝胶状固化体的 1/4 稠度应当等于或大于 5，和优选范围为 5-200。

[0028]本发明的组合物可与电学和电子元件结合用作粘合剂、封装剂、保护涂布剂和底填料剂。特别地，所述组合物适合于用作光学半导体元件的粘合剂、封装剂、保护涂布剂和底填料剂。

[0029]以下是本发明的半导体器件的详细说明。

[0030]本发明的半导体器件的特征在于具有用以上所述的可固化的有机基聚硅氧烷的固化体涂布的半导体元件。这种半导体元件可包括发光器件、光接收器件或类似的半导体元件。光学半导体元件的典型实例是 LED(发光二极管)芯片，或通过从液相中生长或者通过 MOCVD[金属有机化学气相沉积]在基底上形成且具有发光层的 InN-型、AlN-型、GaN-型、ZnSe-型、SiC-型、GaP-型、GaAs-型、GaAlAs-型、GaAlN-型、AlInGaP-型、InGaN-型、AlInGaN-型等半导体。本发明的半导体器件可例举表面安装类型 LED 和其中光学半导体元件(例如 LED 芯片)置于由耐热有机树脂(例如，聚邻苯二甲酰胺树脂、聚苯硫醚树脂或聚醚腈树脂)制成的外壳的凹坑内且用前述有机基聚硅氧烷组合物的透明固化体密封在前述外壳内的器件。在上述结构中所使用的可固化的有机基聚硅氧烷组合物可形成弹性体形式和优选凝胶或软树脂形式的固化体，优选凝胶状固化体根据 JIS K 2220 规定的 1/4 稠度等于或大于 5，和优选范围为 5-200。在固化过程中，前述有机基聚硅氧烷组合物坚固地粘合到组合物与之接触的部分，即耐热的有机

树脂、半导体元件(例如 LED 芯片)、内部引线、接合线等上。在前述结构体中所使用的 LED 可以是壳型 LED。除了 LED 以外的器件的实例是光耦合器和电荷耦合器件(CCD)。

[0031]此外, LED 可以是引入透镜类型或非引入类型。图 1 示出了非引入类型的 LED 的实例。该器件含有置于内部引线 3 上方的聚邻苯二甲酰胺(PPA)树脂外壳的中心部分上的 LED 芯片 2, 其中所述内部引线 3 从外壳 1 的侧壁延伸到外壳中心。LED 芯片 2 和内部引线 3 通过接合线 4 电连接。在本发明的实践例中, 聚邻苯二甲酰胺(PPA)树脂外壳 1 的内部用在本发明的实践例中使用的可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充。视需要, LED 可配有由可透光材料制成的透镜。当填料热固化时, 它形成透明的固化体 5。

#### 实施例

[0032]通过实践例和对比例来进一步阐述本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件。在这些实施例, 所有粘度值在 25 °C 下测量。测量可固化的有机基聚硅氧烷组合物及其固化体的性能, 并在表 1 中示出了测量结果。

#### [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的可固化性]

[0033]通过在热空气循环烘箱内, 在 70 °C、120 °C 和 150 °C 下固化可固化的有机基聚硅氧烷组合物样品 1 小时, 和通过用在 150 °C 下固化 1 小时获得的固化体的根据 JIS K 2220 测量的 1/4 稠度除以在 70 °C 和 120 °C 下固化获得的固化体的 1/4 稠度值, 测定可固化性指数, 从而评价所述组合物的可固化性。所得指数越接近于 1, 则所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物的可固化性越好。

#### [固化体的 1/4 稠度]

[0034]通过在热空气循环烘箱内, 在 70 °C、120 °C 和 150 °C 下固化组合物样品 1 小时, 获得固化体, 并根据 JIS K 2220 测定所得固化体的 1/4 稠度。

#### [穿过固化体的光的折射指数]

[0035]通过在热空气循环烘箱内在 120 °C 下加热 1 小时, 固化可

固化的有机基聚硅氧烷组合物样品，并通过 Abbe 型折射仪，在 25℃ 下测量穿过所得固化体的光的折射指数。在测量中所使用的光源中的可见光的波长为 589nm。

[通过固化体的透光率]

[0036]对通过在热空气循环烘箱内在 120℃ 下固化可固化的有机基聚硅氧烷组合物的样品获得的固化体(光程长度:1.0mm)测量可见光(波长 420nm)的透光率(在 25℃ 下)。

[0037]如下所述生产使用本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的表面安装型 LED。通过以下所述的方法评价 LED 的可靠度，并在表 1 中示出了评价结果。

[制备表面安装型 LED]

[0038]在 16 个圆筒形聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂外壳 1(内径 2.0mm; 深度 1.0mm)的底部上，在从外壳 1 的侧壁向中心延伸的内部引线上方，在中心部分处排列 LED 芯片 2。通过接合线 4 电连接内部引线和 LED 芯片，并通过在随后的实践例和对比例中使用的具有消泡的有机基聚硅氧烷组合物的分配器，填充树脂外壳 1 的内部。通过在 120℃ 下保持 1 小时，固化所述组合物，从而产生图 1 所示类型的 16 个表面安装型 LED。

[半导体器件的可靠度和剥离系数]

[0039]通过在每一循环内在 280℃ 下保持 30 秒，在 -40℃ 下保持 30 分钟，然后在 100℃ 下保持 30 分钟，对以上所述的方法生产的 16 个表面安装型 LED 中的每一个进行 5 次反复加热循环。之后，在室温 (25℃) 下保持该样品，并在光学显微镜下观察固化体对聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 内壁的粘合性。以从外壳 1 的内壁中剥离固化体的 LED 相对于 LED 的总数 (16) 的百分数，确定剥离系数。

[实践例 1-3; 对比例 1-4]

[0040]通过混合以下给出并在表 1 中以质量份为单位所示的各组分，制备可固化的有机基聚硅氧烷组合物。在表 1 中，[SiH/Vi]是在含有与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷内包含的与硅键合的氢原子

的摩尔数与在具有乙烯基的有机基聚硅氧烷组分内的 1mol 乙烯基之比。

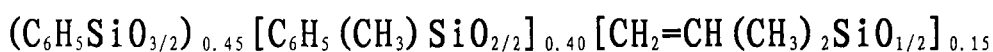
(A-1): 下式的甲基苯基聚硅氧烷



(A-2): 下式的甲基苯基聚硅氧烷

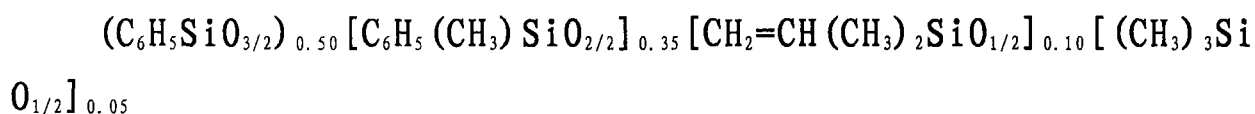


(B-1): 质均分子量为 3200、折射指数等于 1.55 且用下述平均单元式表示的粘稠的有机基聚硅氧烷:



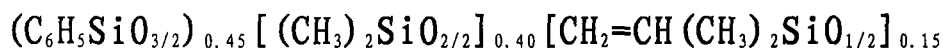
(乙烯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 8.8mol%; 苯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 50.0mol%);

(B-2): 质均分子量为 4500、折射指数等于 1.55 且用下述平均单元式表示的粘稠的有机基聚硅氧烷:



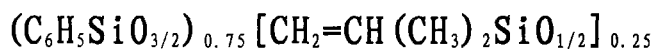
(乙烯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 5.9mol%; 苯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 50.0mol%);

(B-3): 质均分子量为 7300、折射指数等于 1.50 且用下述平均单元式表示的粘稠的有机基聚硅氧烷:



(乙烯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 8.8mol%; 苯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 26.5mol%);

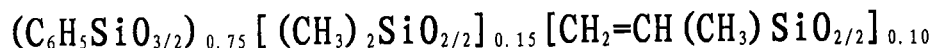
(B-4): 质均分子量为 2400、折射指数等于 1.55 且用下述平均单元式表示的固体有机基聚硅氧烷:



(乙烯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 16.7mol%; 苯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 50.0mol%);

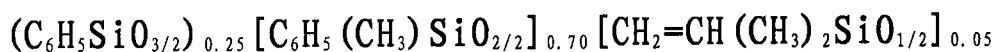
(B-5): 质均分子量为 7700、折射指数等于 1.58 且用下述平均单元式表示的固体有机基聚硅氧烷:





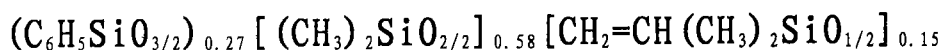
(乙烯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 8.0mol%；苯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 60.0mol%);

(B-6): 质均分子量为 86,000、折射指数等于 1.55 且用下述平均单元式表示的粘稠的有机基聚硅氧烷:



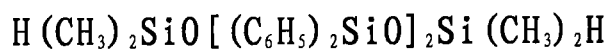
(乙烯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 2.8mol%；苯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 52.3mol%);

(B-7): 质均分子量为 6500、折射指数等于 1.47 且用下述平均单元式表示的粘稠的有机基聚硅氧烷:



(乙烯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 8.0mol%；苯基对与硅键合的有机基团的总数之比为 14.4mol%);

(C-1): 粘度为 120mPa·s 且用下式表示的二苯基硅氧烷低聚物:



(苯基对与硅键合的基团的总数之比为 40.0mol%);

(D-1): 铂和 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物。

反应抑制剂: 1-乙炔基环己醇

[0041][表 1]

实施例		本发明			对比例				
项目		实 践 例 1	实 践 例 2	实 践 例 3	对 比 例 1	对 比 例 2	对 比 例 3	对比例 4	
可固化的有机基聚硅氧烷组合物	组分(质量份)	(A-1)	43	43	55	40	72	-	40
		(A-2)	7	7	5	15	-	-	-
		(B-1)	50	-	-	-	-	-	-
		(B-2)	-	50	-	-	-	-	-
		(B-3)	-	-	40	-	-	-	-
		(B-4)	-	-	-	45	-	-	-
		(B-5)	-	-	-	-	28	-	-
		(B-6)	-	-	-	-	-	100	-
		(B-7)	-	-	-	-	-	-	60
		(C-1)	14.6	12	12.9	18.1	11	5	18
	(D-1)	在每一组合物中,这一组分含有 2.5ppm 金属铂(以质量单位计)							
	反应抑制剂	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	
	SiH/Vi	0.82	0.81	0.70	0.67	0.91	0.81	0.86	
性能	粘度(mPa·s)	1600	2200	620	630	2600	36000	370	
	稠度	1/4 70℃	11	24	15	未固化			40
		120℃	10	21	14	35	23	未固化	38
		150℃	9	20	14	24	7	未固化	38
	可固化性	70℃	1.2	1.2	1.1	-	-	-	1.1
120℃		1.1	1.1	1.0	1.5	3.3	-	1.0	
固化体	透光率(%)	100	100	100	100	100	-	<1(白色浑浊)	
	折射指数	1.54	1.52	1.53	1.51	-	1.53	1.49	
半导体器件的可靠度与可剥离性		0/16	0/16	0/16	2/16	4/16	-	-	

[0042]本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物适合于与电学和电子元件结合用作粘合剂、封装剂、保护涂布剂和底填料剂。特别地,鉴于高的透光率,所述组合物适合于用作光学半导体元件的粘合剂、封装剂、保护涂布剂和底填料剂。本发明的半导体器件可以二极管、

---

LED、晶体管、晶闸管、光耦合器、CCD、单片 IC、混合 IC、LSI 和 VLSI 形式实现。

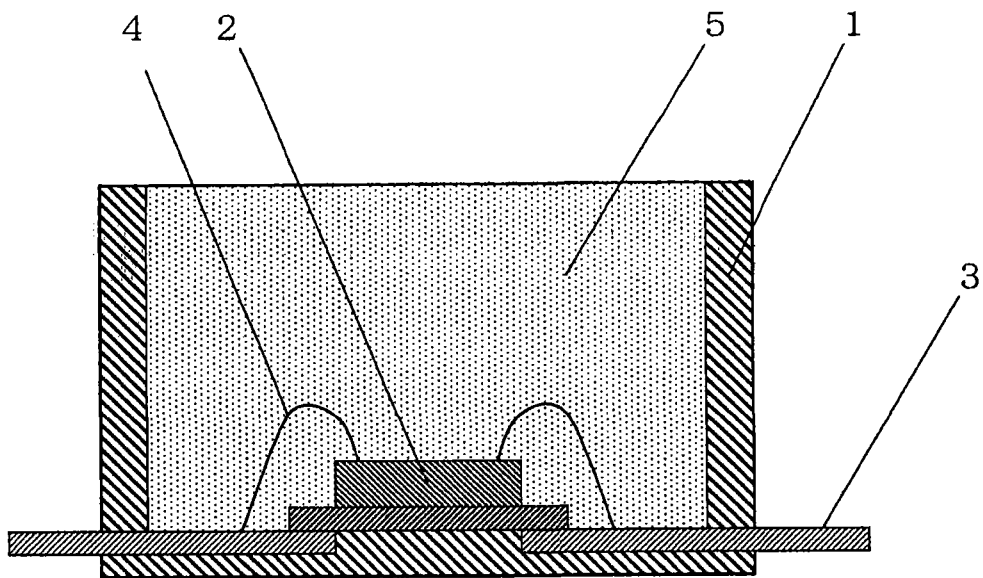


图1