



(21)申請案號：109134695

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C08G77/50 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

H01L33/56 (2010.01)

H01L23/29 (2006.01)

H01L23/31 (2006.01)

(30)優先權：2019/10/08 日本

2019-185533

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：平野大輔 HIRANO, DAISUKE (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

加成硬化型矽氧組成物、其硬化物，及半導體裝置

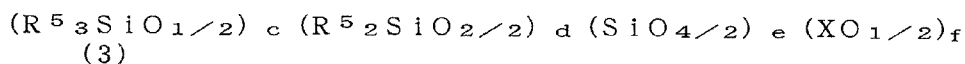
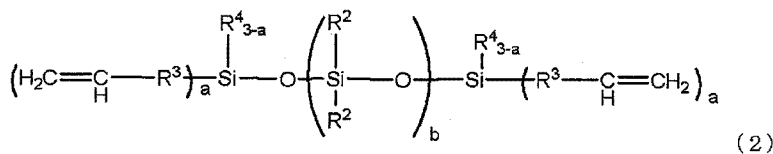
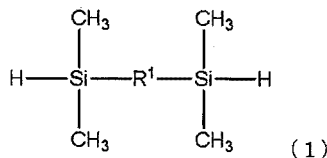
(57)摘要

[課題]以提供賦予硬度及韌性高，且短波長區域的光透過性優異的硬化物之加成硬化型矽氧組成物為目的。

[解決手段]包含下述(A)、(B)及(C)之加成硬化型矽氧組成物。

(A)下述式(1)所表示之有機矽化合物、與下述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及下述式(3)所表示之三元網狀矽氧烷之加成反應物，且為 1 分子中具有 2 個以上 SiH 基的加成反應物，

【化 1】



(B)1 分子中具有 2 個以上烯基的化合物，

(C)矽氫化反應觸媒。

指定代表圖：

符號簡單說明：

1:半導體裝置

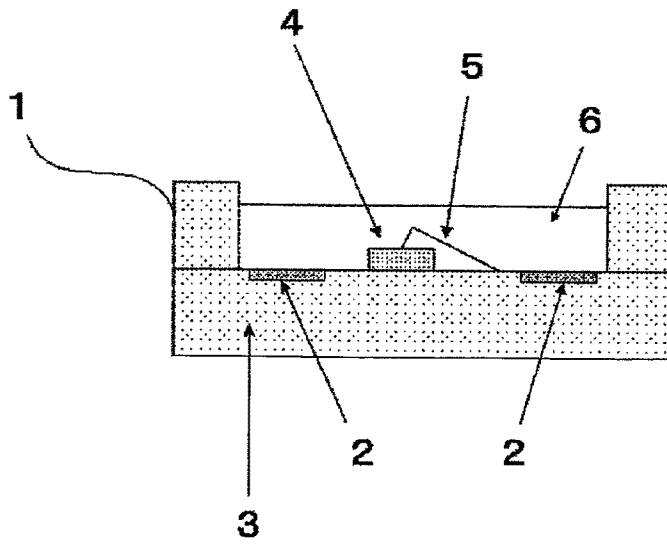
2:銀鍍敷基板

3:封裝

4:半導體晶片

5:封裝線

6:加成硬化型矽氧組成物的硬化物



【圖 1】



【發明摘要】

【中文發明名稱】

加成硬化型矽氧組成物、其硬化物，及半導體裝置

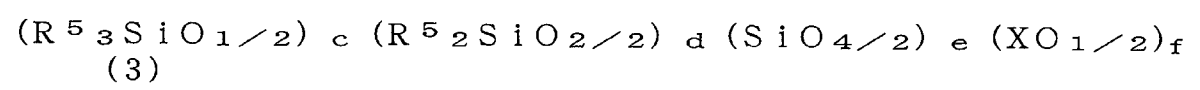
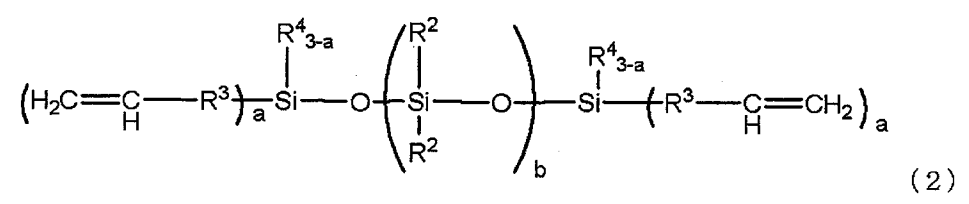
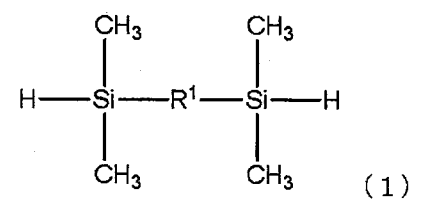
【中文】

[課題]以提供賦予硬度及韌性高，且短波長區域的光透過性優異的硬化物之加成硬化型矽氧組成物為目的。

[解決手段]包含下述(A)、(B)及(C)之加成硬化型矽氧組成物。

(A)下述式(1)所表示之有機矽化合物、與下述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及下述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷之加成反應物，且為1分子中具有2個以上SiH基的加成反應物，

【化1】



(B)1分子中具有2個以上烯基的化合物，

(C)矽氫化反應觸媒。

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1:半導體裝置
- 2:銀鍍敷基板
- 3:封裝
- 4:半導體晶片
- 5:封裝線
- 6:加成硬化型矽氧組成物的硬化物

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

加成硬化型矽氧組成物、其硬化物，及半導體裝置

【技術領域】

【0001】本發明為關於加成硬化型矽氧組成物、其硬化物、及使用該硬化物的半導體裝置。

【先前技術】

【0002】加成硬化型矽氧組成物，包含含有加成反應性碳-碳雙鍵的有機聚矽氧烷及具有鍵結於矽的氫原子之有機矽化合物，藉由矽氫化反應硬化而得到硬化物。這樣而得到的硬化物為耐熱性、耐寒性、電絕緣性優異，又，為透明，故可用在發光二極體(LED)的密封材等之各種光學用途(專利文獻1、專利文獻2)。

【0003】然而一般矽氧所構成的光學元件密封材，氣體障壁性低，從外部腐蝕性氣體侵入而導致銀電極變色之結果，有LED亮度降低之情形。

【0004】因此提案使用含有多環式烴骨架的加成硬化型矽氧組成物的光學元件密封材(專利文獻3、4)。如此之組成物所得到的密封材，因具有高氣體障壁性，可防止從外部的腐蝕性氣體侵入，抑制銀電極的變色。又，該組成物所構成的硬化物具有非常優異的韌性，藉此可抑制熱衝擊等之外部影響導致的龜裂等。然而，此等之含有多環式

經骨架的加成硬化型矽氧組成物，因為有易因熱而變色之缺點，故存在尤其無法用於高功率之LED的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]特開2004-186168號公報

[專利文獻2]特開2004-143361號公報

[專利文獻3]特開2008-069210號公報

[專利文獻4]特開2012-046604號公報

【發明內容】

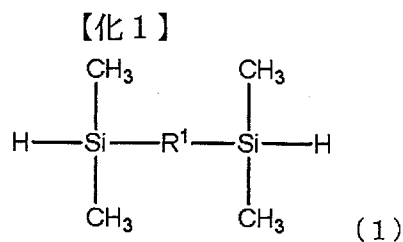
[發明所欲解決之課題]

【0006】 本發明為解決上述問題而成者，以提供可得到透明性、耐熱變色性、韌性優異的硬化物之加成硬化型矽氧組成物為目的。

[用以解決課題之手段]

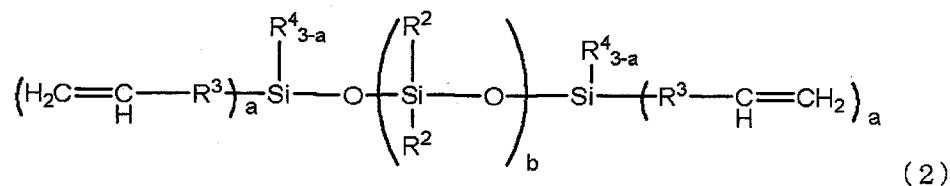
【0007】 為了達成上述課題，在本發明提供含有下述(A)、(B)及(C)的加成硬化型矽氧組成物。

(A)下述式(1)所表示之有機矽化合物、與下述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及下述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷之加成反應物，且為1分子中具有2個以上SiH基的加成反應物，



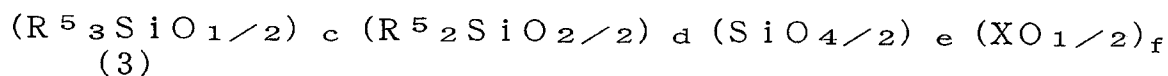
(式中， R^1 為取代或未取代的碳原子數1~12的2價烴基)。

【化2】



(式中， R^2 、 R^4 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基， R^3 獨立地為單鍵或未取代的碳數1~4的2價烴基。

a 為1~3的整數、 b 為0~100的整數)。



(式中， R^5 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基，但是， R^5 的全數中0.1~40%為烯基且10~99.9%為芳基。X為氫原子或烷基， c 為0.1~0.5的數， d 為0.1~0.6的數， e 為0.2~0.8的數，且 f 為0~0.2的數，且 $c+d+e+f=1$)。

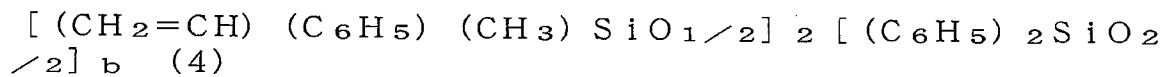
(B)1分子中具有2個以上烯基的化合物、

(C)矽氫化反應觸媒

【0008】若為本發明之加成硬化型矽氧組成物，可提供能得到透明性、耐熱變色性、韌性優異的硬化物的加成硬化型矽氧組成物。

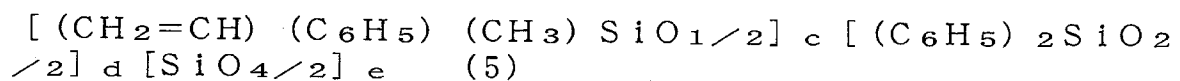
【0009】本發明之加成硬化型矽氧組成物，以上述 R^1 為伸苯基， R^2 、 R^4 獨立地為甲基或苯基， R^3 為單鍵為佳。

【0010】本發明之加成硬化型矽氧組成物，進一步以前述直鏈狀矽氧烷包含下述式(4)所表示之直鏈狀矽氧烷為佳。



(式中，b同前述)。

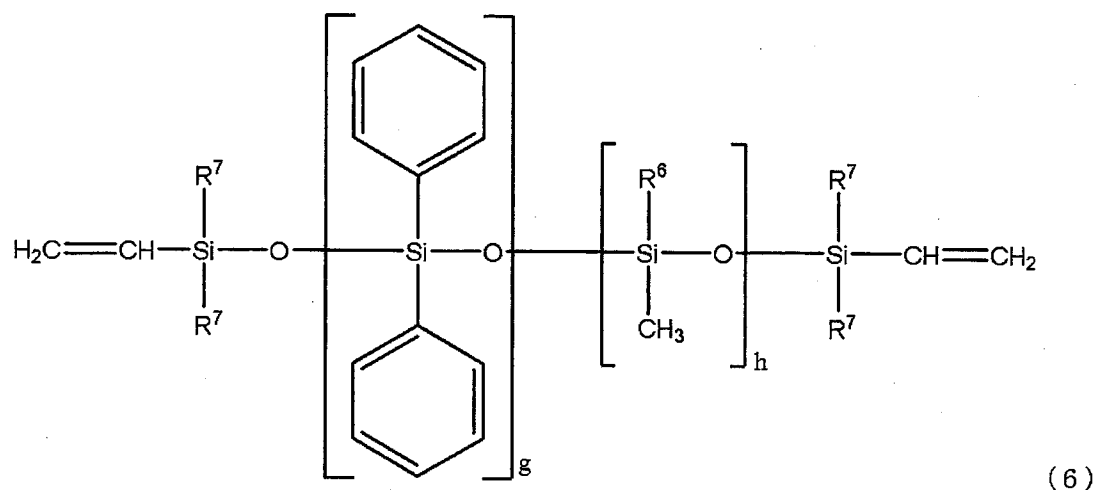
【0011】又，前述三次元網狀矽氧烷，以包含下述式(5)所表示之三次元網狀矽氧烷為佳。



(式中，c、d、e同前述，c+d+e=1)。

【0012】進一步，本發明之加成硬化型矽氧組成物，以前述(B)包含下述式(6)所表示之矽氧烷為佳。

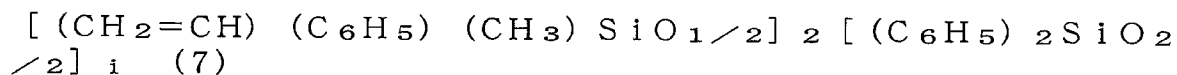
【化3】



(式中， R^6 獨立地為甲基或苯基， R^7 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基， g 為0~50的整數， h 為0~100的整數。但， g 為0時 R^6 為苯基、且 h 為1~100的整數。帶括號的矽氧烷單位的排列可為任意)。

【0013】又，以前述(B)包含下述式(7)所表示之矽氧

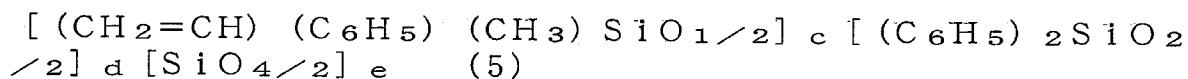
烷為佳。



(式中， i 為1~50的整數)。

【0014】前述(B)亦可包含前述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷。

【0015】進一步，前述(B)包含下述式(5)所表示之三次元網狀矽氧烷為佳。



(式中， c 、 d 、 e 同前述， $c+d+e=1$)。

【0016】本發明中，前述 R^1 或前述直鏈狀矽氧烷、前述三次元網狀矽氧烷、(B)成分等為上述所述者，可更確實地發揮本發明之效果。

【0017】又本發明為提供由前述加成硬化型矽氧組成物硬化而成的硬化物。

【0018】若為本發明之硬化物，透明性、耐熱變色性、韌性優異。

【0019】本發明之硬化物，以 180°C 進行1,000小時靜置後，厚度2mm之波長400nm的光透過率(25°C)為60%以上為佳。

【0020】若為具有如此之光透過率的硬化物，可宜用於發光二極體元件的保護、密封或者接著、波長變更或者調整或鏡片等之用途外，可成為作為鏡片材料、光學裝置或者光學零件用密封材、顯示器材料等之各種光學零件用

材料、電子裝置或者電子零件用絕緣材料、進而塗佈材料之有用材料。

【0021】 進一步本發明提供為半導體元件以前述硬化物被覆者之半導體裝置。

【0022】 使用的本發明之加成硬化型矽氧組成物，形成透明性、耐熱變色性、韌性優異的硬化物，故使用該加成硬化型矽氧組成物的本發明之半導體裝置成為信賴性優異者。

[發明之效果]

【0023】 本發明之加成硬化型矽氧組成物，能得到透明性、耐熱變色性、韌性優異的硬化物。因此可宜適用於發光二極體元件的保護、密封或者接著、波長變更或者調整或鏡片等之用途。因此，本發明之加成硬化型矽氧組成物所得到的硬化物，可宜用於發光二極體元件的保護、密封或者接著、波長變更或者調整或鏡片等之用途。又，亦可作為鏡片材料、光學裝置或者光學零件用密封材、顯示器材料等之各種光學零件用材料、電子裝置或者電子零件用絕緣材料、進而塗佈材料。進一步，使用如此之硬化物的本發明之半導體裝置成為信賴性優異者。

【圖式簡單說明】

【0024】

[圖1]使用本發明之加成硬化型矽氧組成物的硬化物

的光半導體裝置之一例的概略截面圖。

【實施方式】

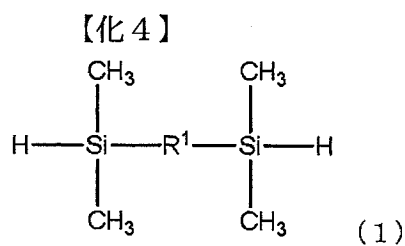
[實施發明之最佳形態]

【0025】如上述，追求能得到透明性、耐熱變色性、韌性優異的硬化物的加成硬化型矽氧組成物的開發。

【0026】本發明者對上述課題不斷努力檢討之結果，發現若為含有特定之成分的加成硬化型矽氧組成物，則可解決上述課題，完成本發明。

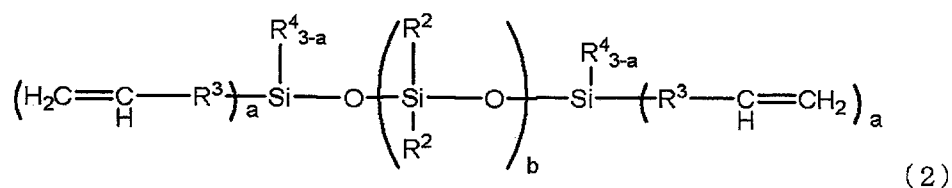
【0027】即，本發明為含有下述(A)、(B)及(C)的加成硬化型矽氧組成物。

(A)下述式(1)所表示之有機矽化合物、與下述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及下述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷之加成反應物，且為1分子中具有2個以上SiH基的加成反應物、



(式中， R^1 為取代或未取代的碳原子數1~12的2價烴基)。

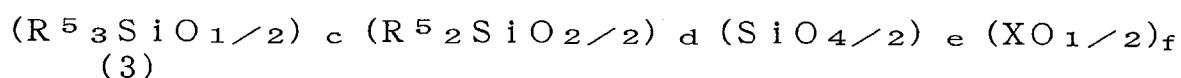
【化5】



(式中， R^2 、 R^4 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1

價烴基， R^3 獨立地為單鍵或未取代的碳數1~4的2價烴基。

a為1~3的整數、b為0~100的整數)。



(式中， R^5 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基，但是， R^5 的全數中0.1~40%為烯基且10~99.9%為芳基。X為氫原子或烷基，c為0.1~0.5的數，d為0.1~0.6的數，e為0.2~0.8的數，且f為0~0.2的數，且c+d+e+f=1)。

(B)1分子中具有2個以上烯基的化合物、

(C)矽氫化反應觸媒

【0028】以下將本發明詳細說明，但本發明不限於此等。

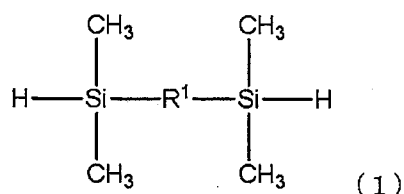
【0029】

[加成硬化型矽氧組成物]

[(A)成分]

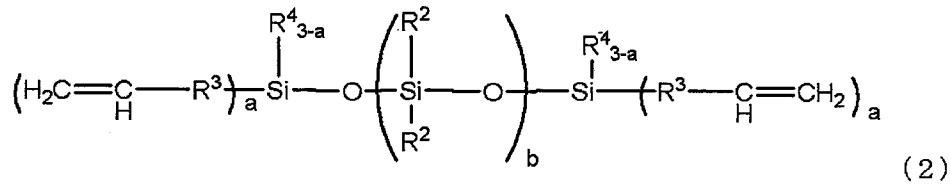
本發明之加成硬化型矽氧組成物中之(A)成分為下述式(1)所表示之有機矽化合物、與下述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及下述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷之加成反應物，且為1分子中具有2個以上SiH基的加成反應物。

【化6】

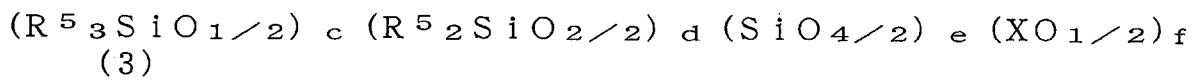


(式中， R^1 為取代或未取代的碳原子數1~12的2價烴基)。

【化7】



(式中， R^2 、 R^4 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基， R^3 獨立地為單鍵或未取代的碳數1~4的2價烴基。 a 為1~3的整數、 b 為0~100的整數)。

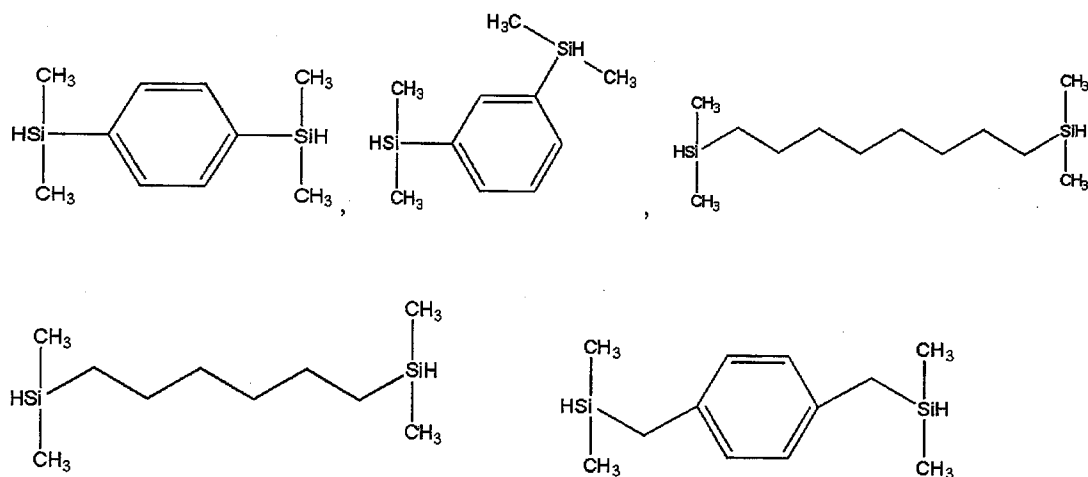


(式中， R^5 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基，但是， R^5 的全數中0.1~40%為烯基且10~99.9%為芳基。 X 為氫原子或烷基， c 為0.1~0.5的數， d 為0.1~0.6的數， e 為0.2~0.8的數，且 f 為0~0.2的數，且 $c+d+e+f=1$)。

【0030】上述式(1)中， R^1 所表示之碳原子數1~12的2價烴基方面，例如亞甲基、伸乙基、 n -伸丙基、 n -伸丁基、 n -伸戊基、 n -伸己基、伸環己基、 n -伸辛基等之伸烷基、伸苯基、伸萘基等之伸芳基等或此等之基的氫原子的一部份或全部被氟、溴、氯等之鹵素原子等取代者， R^1 方面，以伸苯基特別佳。

【0031】上述式(1)所表示之有機矽化合物的適宜之具體例如下述，但不限於此等。又，上述式(1)所表示之有機矽化合物可1種單獨亦可2種以上組合使用。

【化8】



【0032】上述式(2)中， R^2 及 R^4 所表示之碳原子數1~12的1價烴基方面，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、*tert*-丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等之烷基、環己基等之環烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基等之烯基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基、苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基等或此等之基的氫原子的一部份或全部被氟、溴、氯等之鹵素原子等取代者，以甲基或苯基為佳。

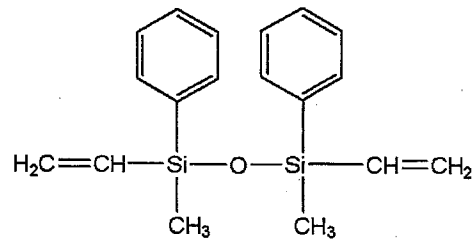
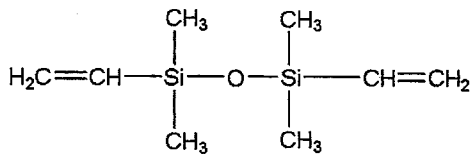
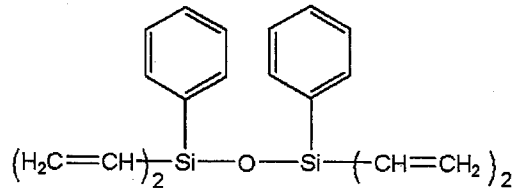
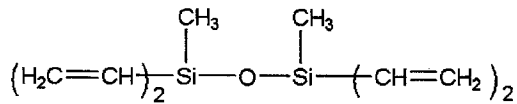
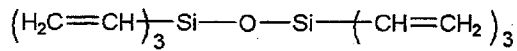
【0033】 R^3 所表示之未取代的碳原子數1~4的2價烴基方面，例如亞甲基、伸乙基、*n*-伸丙基、*n*-丁烯基等之伸烷基。 R^3 為單鍵時表示乙烯基直接鍵結於矽原子的有機矽化合物。 R^3 方面，單鍵特別佳。

【0034】 a 為1~3的整數，以1為佳。 b 為0~100的整數，以0~10為佳、0更佳。 b 超過100，則有硬化物的硬度不足之情形。

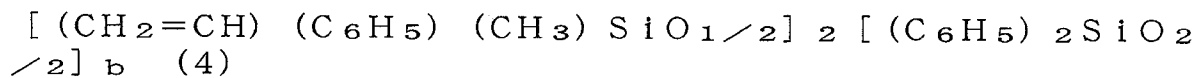
【0035】上述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷的具體例如下述所示，但不限於此等。又，上述式(2)所表示之直

鏈狀矽氧烷可1種單獨亦可2種以上組合使用。

【化9】



【0036】如此之直鏈狀矽氧烷中，以下述式(4)所表示者為佳。



(式中，b同前述)。

【0037】上述式(3)中， R^5 獨立地為取代或者未取代的碳原子數1~12的1價烴基，但是， R^5 的全數中0.1~40%為烯基、較佳為0.1~20%、進一步較佳為0.1~10%。烯基超過40%，則有硬化物變脆且韌性變差之情形。

且 R^5 的全數中10~99.9%為芳基、較佳為30~99.9%、進一步較佳為50~99.9%。芳基未達10%，則有與其他成分的相溶性差之情形。

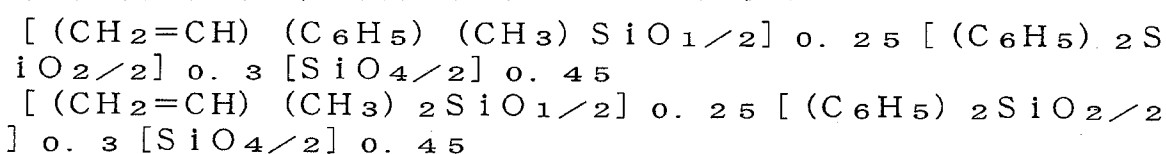
【0038】 R^5 中，烯基及芳基以外的未取代或取代的1價烴基方面，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、sec-丁基、t-丁基等之碳原子數1~6的烷基；氯甲

基、3,3,3-三氟丙基等之碳原子數1~4的鹵烷基。其中，以碳原子數1~6的烷基為佳、尤佳為甲基。

【0039】c為0.1~0.5、d為0.1~0.6、e為0.2~0.8、f為0~0.2的數，且 $c+d+e+f=1.0$ 。較佳為c為0.1~0.4、d為0.1~0.5、e為0.3~0.8、f為0~0.1的數，進一步較佳為c為0.15~0.4、d為0.2~0.5、e為0.3~0.65的數，且f為0。c未達0.1，則(A)成分的作為交聯劑的機能不足，c超過0.5，則有硬化物變脆且韌性變差之情形。d未達0.1，則有硬化物韌性變差之情形，d超過0.6，則有硬化物的硬度不足之情形。e未達0.2，則有硬化物的硬度不足之情形，e超過0.8，則有硬化物變脆且韌性變差之情形。f超過0.2，則有組成物的保存安定性惡化、與組成物中之其他成分的相溶性降低而透明性受損之情形。

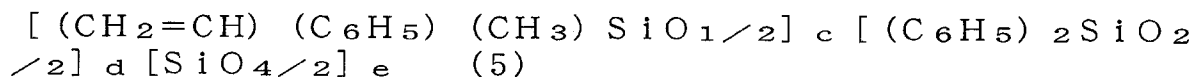
【0040】上述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷，可藉由例如使二氯二苯基矽烷或二烷氧基二苯基矽烷等之二官能性矽烷與四氯矽烷或四烷氧基矽烷等水解·縮合後，或在水解·縮合同時，以含有烯基的矽氧烷單位將末端封鏈而得到。

【0041】上述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷的具體例如下述所示，但不限於此等。又，上述式(3)所表示之化合物可1種單獨亦可2種以上組合使用。



【0042】如此之三次元網狀矽氧烷中，以下述式(5)

所表示者為佳。



(式中，c、d、e同前述，c+d+e=1)。

【0043】

[(A)成分的調製]

本發明之加成硬化型矽氧組成物中之(A)成分，可藉由相對於上述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及上述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷中所含有的烯基1莫耳，將上述式(1)所表示之化合物以過量、較佳為超過1莫耳且為10莫耳以下，更佳為超過1.5莫耳且為5莫耳以下進行混合，在兩者存在下進行矽氫化反應而得到。

【0044】(A)成分中，可存在源自上述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及上述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷的未反應的烯基，但以全部的烯基進行矽氫化反應為佳。

【0045】前述矽氫化反應使用的觸媒方面，可使用已知者。例如載持鉑金屬的碳粉末、鉑黑、氯化第2鉑、氯化鉑酸、氯化鉑酸與一價醇之反應生成物、氯化鉑酸與烯烴類之錯合物、鉑雙乙醯乙酸酯等之鉑系觸媒；鈀系觸媒、銻系觸媒等之鉑族金屬系觸媒。又，對於加成反應條件、精製條件、溶劑的使用等，不特別限制，使用習知方法即可。

【0046】本發明之加成硬化型矽氧組成物中之(A)成分，可為1種的化合物所構成者，亦可為2種以上之化合物的組合(混合物)所構成者。

【0047】構成(A)成分的化合物1分子中具有2個以上SiH基此點，可選擇適當的測定手段確認。構成(A)成分的化合物為2種以上時，藉由選擇適當的測定手段的組合(例如¹H-NMR與GPC等)，可確認每化合物1分子中具有2個以上SiH基。

【0048】

[(B)成分]

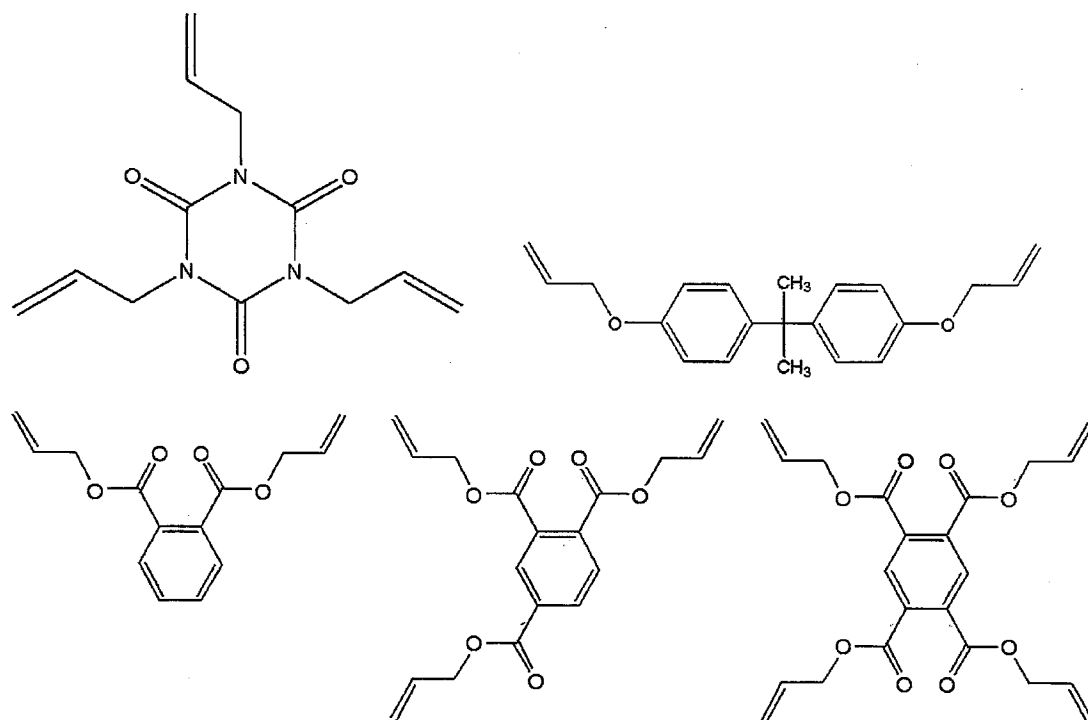
本發明之加成硬化型矽氧組成物中之(B)成分為1分子中具有2個以上烯基的化合物。

【0049】烯基方面，例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等之直鏈狀烯基、降冰片烯基、環己烯基等之環狀烯基，以乙烯基、烯丙基為佳。

【0050】(B)成分的具體例方面，雖不特別限制，例如分子鏈兩末端三甲基矽烷氧基封鏈二甲基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端三甲基矽烷氧基封鏈二甲基矽氧烷·二苯基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基乙烯基矽烷氧基封鏈二甲基矽氧烷·二苯基矽氧烷共聚物等。

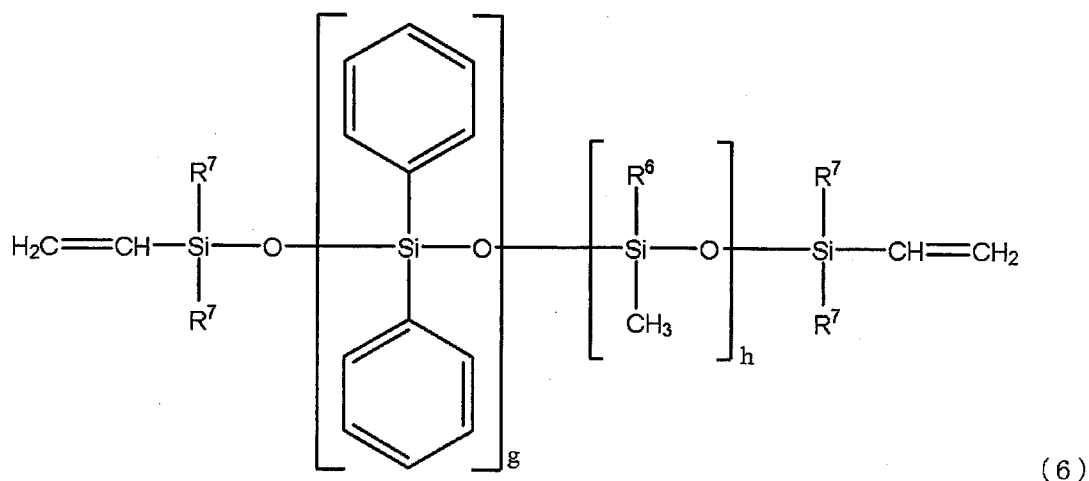
【0051】又，矽氧烷以外者方面，例如下述式所表示之化合物等，但不限於此等。

【化10】



【0052】(B)成分以包含下述式(6)所表示之直鏈狀的有機聚矽氧烷為佳。

【化11】



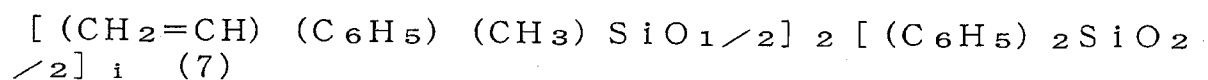
(式中， R^6 獨立地為甲基或苯基， R^7 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基， g 為0~50的整數， h 為0~100的整數。但， g 為0時 R^6 為苯基、且 h 為1~100的整數。帶括號的矽氧烷單位的排列可為任意)。

【0053】 R^7 所表示之碳原子數1~12的1價烴基方面，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、tert-丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等之烷基、環己基等之環烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基等之烯基、苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等之芳基、苄基、苯基乙基、苯基丙基等之芳烷基等或此等之基的氫原子的一部份或全部被氟、溴、氯等之鹵素原子等取代者，其中，以碳原子數1~6的烷基、苯基、乙烯基為佳、尤其甲基為佳。

【0054】上述式(6)中， g 可為0~50的整數，以1~10為佳、1~7較佳、1~4再更佳。 h 可為0~100的整數，以0~50為佳、0~10較佳、0~4再更佳。

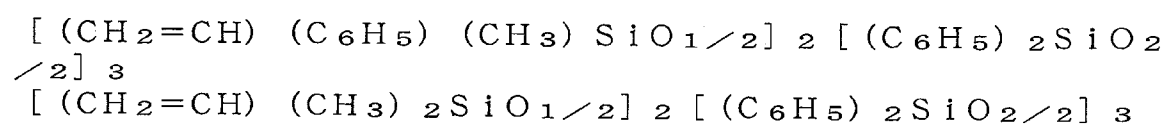
【0055】式(6)所表示之有機聚矽氧烷，可藉由例如使二氯二苯基矽烷或二烷氧基二苯基矽烷等之二官能性矽烷水解·縮合後，或與水解·縮合同時，以含有烯基的矽氧烷單位將末端封鏈而得到。

【0056】式(6)所表示之有機聚矽氧烷，亦可表示為下述式(7)。



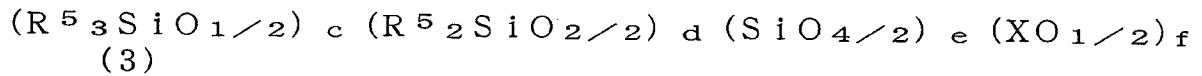
(式中， i 為1~50的整數)。

【0057】式(6)、(7)所表示之有機聚矽氧烷的適宜之具體例如下述所示，但不限於此等。



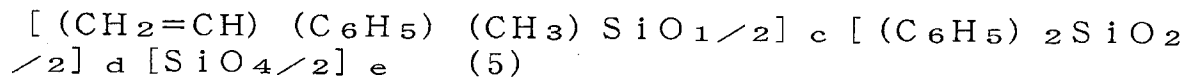
【0058】又，(B)成分，亦可含下述式(3)所表示之三

次元網狀有機聚矽氧烷。



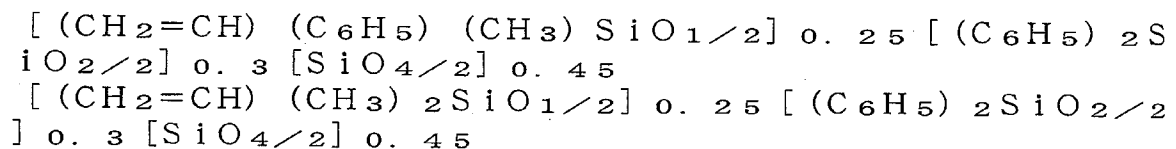
(式中， R^5 、 X 、 c 、 d 、 e 、及 f 同上述， $c+d+e+f=1$)。

【0059】三次元網狀矽氧烷方面，例如與上述(A)成分中例示者同樣者，以下述式(5)所表示者為佳。



(式中， c 、 d 、 e 同上述， $c+d+e=1$)。

【0060】三次元網狀矽氧烷的具體例如下述所示，但不限於此等。



【0061】(B)成分可1種單獨亦可2種以上組合使用。

【0062】(B)成分的搭配量，以相對於組成物中烯基的SiH基的莫耳比(SiH基/烯基)成為0.5以上5以下的量為佳、更佳為成為0.8以上2以下之量。前述莫耳比(SiH基/脂肪族不飽和基)為0.5以上5以下，則可使本發明之組成物充分地硬化。

【0063】

[(C)成分]

本發明之(C)成分之矽氫化反應觸媒，可使用與上述(A)成分的調製使用者同樣者。

【0064】對本發明之加成硬化型矽氧組成物的(C)成分的搭配量，為作為觸媒的有效量即可，不特別限制，但

相對於組成物全體的質量，鉑族金屬原子方面，較佳為1~500ppm、更佳為1~100ppm、進一步較佳為2~12ppm之量進行搭配為佳。藉由為前述範圍內的搭配量，則硬化反應所需時間為適度者，且可抑制硬化物的著色。

【0065】

[其他成分]

本發明之加成硬化型矽氧組成物，除上述(A)~(C)成分外，因應必要亦可搭配抗氧化劑、無機充填劑、接著性提升劑等之成分。

【0066】

[抗氧化劑]

本發明之加成硬化型矽氧組成物的硬化物中，有上述(B)成分中之加成反應性碳-碳雙鍵未反應而殘存之情形，其因大氣中之氧而被氧化，而能成為硬化物著色之原因。因此，因應必要，藉由在本發明之加成硬化型矽氧組成物，搭配抗氧化劑，可防範如此之著色於未然。

【0067】抗氧化劑方面，可使用已知者，例如2,6-二-t-丁基-4-甲基酚、2,5-二-t-戊基氫醌、2,5-二-t-丁基氫醌、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-t-丁基酚)、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-t-丁基酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-t-丁基酚)等。此等可1種單獨亦可2種以上組合使用。

【0068】又，使用該抗氧化劑時，其搭配量雖不特別限制，相對於上述(A)成分與(B)成分之合計質量，通常1~10,000ppm、尤其以10~1,000ppm左右搭配為佳。藉由為前

述範圍內的搭配量，抗氧化能力充分發揮，可得到無著色、白濁、氧化劣化等之產生且光學特性優異的硬化物。

【0069】

[無機充填劑]

為了調整本發明之加成硬化型矽氧組成物的黏度或本發明之加成硬化型矽氧組成物所得到的硬化物的硬度等、提升強度、使螢光體良好分散，亦可添加奈米二氧化矽或熔融二氧化矽、結晶性二氧化矽、氧化鈦、奈米氧化鋁、氧化鋁等之無機充填劑。

【0070】

[接著性提升劑]

本發明之加成硬化型矽氧組成物，可搭配接著性提升劑。接著性提升劑方面，例如矽烷偶合劑或其寡聚物、具有與矽烷偶合劑同樣反應性基的聚矽氧烷等。

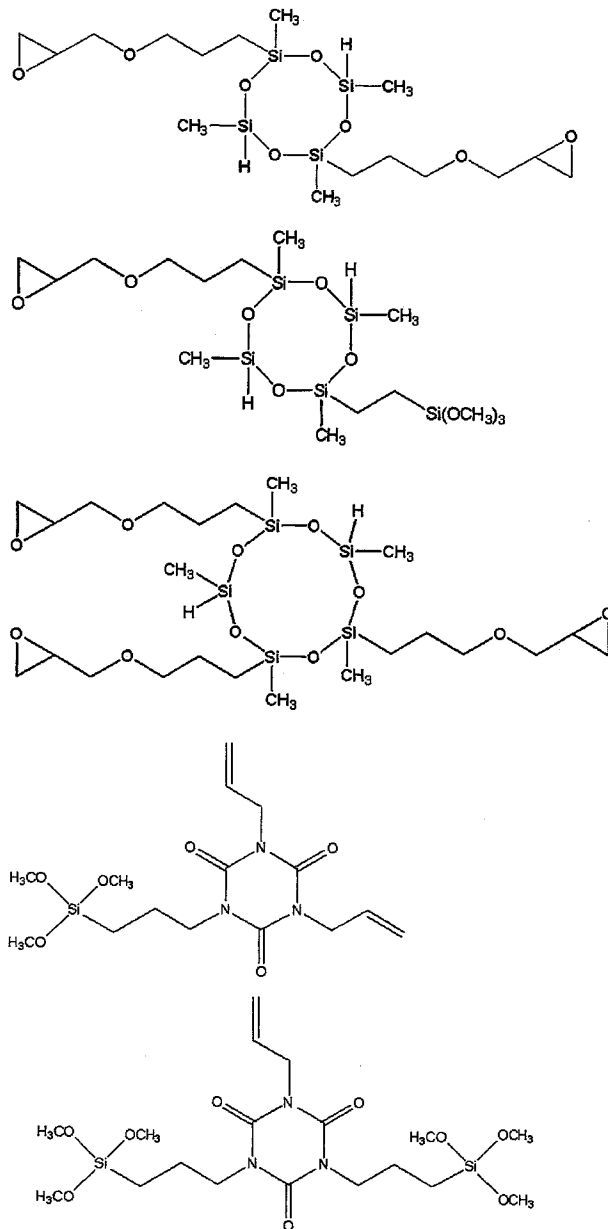
【0071】接著性提升劑係為了提升本發明之加成硬化型矽氧組成物及其硬化物對基材的接著性，而在組成物中搭配之任意成分。在此，基材係指金、銀、銅、鎳等之金屬材料、氧化鋁、氮化鋁、氧化鈦等之陶瓷材料、矽氧樹脂、環氧樹脂等之高分子材料。接著性提升劑可1種單獨亦可2種以上組合使用。

【0072】使用接著性提升劑時的搭配量，相對於上述(A)成分與(B)的合計100質量份，較佳為1~30質量份、更佳為1~10質量份。若為如此之搭配量，則本發明之熱硬化性矽氧組成物及其硬化物對基材之接著性有效地提升，

又，不易引發著色。

【0073】接著性提升劑的適宜之具體例方面，例如下述式所表示者，但不限於此等。

【化12】



【0074】

[其他]

又，為了確保可操作期，可搭配1-乙炔基環己醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇等之加成反應控制劑。

【0075】進而，為了對太陽光線、螢光燈等之光能量所致之光劣化賦予抵抗性，亦可使用光安定劑。該光安定劑方面，宜為補捉光氧化劣化所生成的自由基之受阻胺系安定劑，藉由與抗氧化劑併用，抗氧化效果更提升。光安定劑的具體例方面，例如雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、4-苯甲醯基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。

【0076】又，將本發明組成物用作為密封材料時，為了提升與基材之接著性，可搭配矽烷偶合劑，為了防止龜裂亦可添加可塑劑。

【0077】

[硬化物]

將本發明之加成硬化型矽氧組成物硬化作成本發明之硬化物。前述硬化物為硬度、韌性高，且短波長區域的光透過性、透明性、耐熱變色性優異。又，本發明之加成硬化型矽氧組成物的硬化條件雖不特別限制，以60~180℃、5~180分鐘的條件為佳。

【0078】本發明之加成硬化型矽氧組成物所得到的硬化物，厚度2mm之波長400nm的初期光透過率(25℃)以80%以上為佳。

【0079】進一步，本發明之硬化物在180℃進行1,000小時靜置後，厚度2mm之波長400nm的光透過率(25℃)以60%以上為佳。本發明可具有如此之耐熱變色性。

【0080】若為具有如此之光學特性的本發明之硬化物，可宜用於發光二極體元件的保護、密封或者接著、波

長變更或者調整或鏡片等之用途外，亦可成為用於鏡片材料、光學裝置或者光學零件用密封材、顯示器材料等之各種光學零件用材料、電子裝置或者電子零件用絕緣材料、進而塗佈材料之有用材料。

【0081】

[半導體裝置]

在本發明進而，提供半導體元件以上述之加成硬化型矽氧組成物所得到的硬化物被覆的半導體裝置。

【0082】以下參考圖1，說明使用本發明之加成硬化型矽氧組成物的硬化物的半導體裝置(以下亦稱「本發明之半導體裝置」)，但本發明不限於此等。

【0083】圖1為本發明之半導體裝置之一例的概略截面圖。本發明之半導體裝置1為，半導體晶片4黏晶於形成有銀鍍敷基板2的封裝3上，該半導體晶片4藉由封裝線5而導線接合。接著，以上述本發明之加成硬化型矽氧組成物的硬化物6被覆半導體晶片4。半導體晶片4的被覆藉由塗布上述本發明之加成硬化型矽氧組成物(硬化性組成物)，經加熱使加成硬化型矽氧組成物硬化而進行。又，亦可在其他習知硬化條件下以習知硬化方法使其硬化。

【0084】該場合，由不易受外部應力影響，且極力抑制塵埃等之附著觀點，以上述加成硬化型矽氧組成物藉由硬化，形成JIS或ASTM D 2240規定的硬度為硬度計D 30以上之硬化物者為佳。

【0085】本發明之加成硬化型矽氧組成物，形成透明

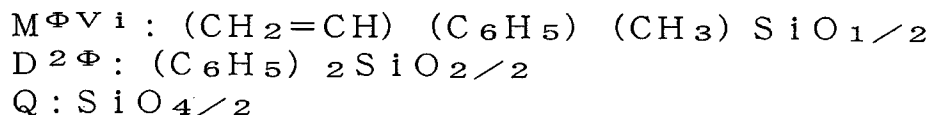
性、耐熱變色性、韌性優異的硬化物，故使用該加成硬化型矽氧組成物的本發明之半導體裝置成為信賴性優異者。

[實施例]

【0086】以下使用實施例及比較例，將本發明具體說明，但本發明不限於此等。

【0087】又，實施例中，¹H-NMR測定係使用Bruker BioSpin公司製AVANCE III。GPC(膠體滲透層析法)測定為使用東曹(股)製HLC-8320GPC，作為移動相，使用四氫呋喃(THF)，求得聚苯乙烯換算的重量平均分子量(Mw)。

【0088】下述的例中，表示有機聚矽氧烷的構成單位之記號如下。



【0089】

[合成例1]加成反應物(A-1)的調製

於具備攪拌裝置、冷卻管、滴下漏斗及溫度計的1L的4口燒瓶加入1,4-雙(二甲基矽烷基)苯(北興化學工業股份公司製)94g(0.5莫耳)、5%Pt碳粉末(N. E. CHEMCAT Corporation製)0.07g，使用油浴加熱至85°C。將其邊攪拌邊滴下M^{ΦVi}₂所表示之二矽氧烷(北興化學工業股份公司製)47g(0.15莫耳)與M^{ΦVi}_{0.25}D^{2Φ}_{0.3}Q_{0.45}所表示之分枝狀有機聚矽氧烷(乙烯基：0.2莫耳/100g)的75%二甲苯溶液31g(乙烯基：0.047莫耳)之混合液。滴下完畢後，在90~100°C

之間進行3小時攪拌。攪拌完畢後回到25℃，以¹H-NMR頻譜測定確認乙烯基的波峰消失。加入活性碳1.7g並進行1小時攪拌後，過濾Pt碳粉末、及活性碳，藉由減壓濃縮將剩餘的1,4-雙(二甲基矽烷基)苯除去，得到加成反應物(A-1)(無色透明、23℃中之黏度：13Pa·s、Mw：3,050、SiH基的含有比例：0.00166莫耳/g)。

【0090】

[合成例2]加成反應物(A-2)的調製

於具備攪拌裝置、冷卻管、滴下漏斗及溫度計的1L的4口燒瓶加入1,4-雙(二甲基矽烷基)苯(北興化學工業股份公司製)105g(0.54莫耳)、5%Pt碳粉末(N. E. CHEMCAT Corporation製)0.09g，使用油浴加熱至85℃。將其邊攪拌邊滴下M^{ΦVi}₂所表示之二矽氧烷(北興化學工業股份公司製)47g(0.15莫耳)與M^{ΦVi}_{0.25}D^{2Φ}_{0.3}Q_{0.45}所表示之分枝狀有機聚矽氧烷(乙烯基：0.2莫耳/100g)的75%二甲苯溶液62g(乙烯基：0.09莫耳)之混合液。滴下完畢後，在90~100℃之間進行3小時攪拌。攪拌完畢後回到25℃，以¹H-NMR頻譜測定確認乙烯基的波峰消失。加入活性碳1.7g並進行1小時攪拌後，過濾Pt碳粉末、及活性碳，藉由減壓濃縮將剩餘的1,4-雙(二甲基矽烷基)苯除去，得到加成反應物(A-2)(無色透明、23℃中之黏度：42Pa·s、Mw：4,370、SiH基的含有比例：0.00157莫耳/g)。

【0091】

[合成例3]加成反應物(A-3)的調製

於具備攪拌裝置、冷卻管、滴下漏斗及溫度計的 1L 的 4 口燒瓶加入 1,4-雙(二甲基矽烷基)苯(北興化學工業股份有限公司製)122g(0.63 莫耳)、5%Pt 碳粉末(N. E. CHEMCAT Corporation 製)0.10g，使用油浴加熱至 85°C。將其邊攪拌邊滴下 $M^{\Phi Vi_2}$ 所表示之二矽氧烷(北興化學工業股份有限公司製)47g(0.15 莫耳)與 $M^{\Phi Vi_{0.25}D^{2\Phi}Q_{0.45}}$ 所表示之分枝狀有機聚矽氧烷(乙烯基：0.2 莫耳/100g)的 75% 二甲苯溶液 93g(乙烯基：0.135 莫耳)的混合液。滴下完畢後，在 90~100°C 之間進行 3 小時攪拌。攪拌完畢後回到 25°C，以 ^1H-NMR 頻譜測定確認乙烯基的波峰消失。加入活性碳 2.6g 並進行 1 小時攪拌後，過濾 Pt 碳粉末、及活性碳，藉由減壓濃縮將剩餘的 1,4-雙(二甲基矽烷基)苯除去，得到加成反應物(A-3)(無色透明、23°C 中之黏度：140Pa·s、Mw：5,000、SiH 基的含有比例：0.00145 莫耳/g)。

【0092】

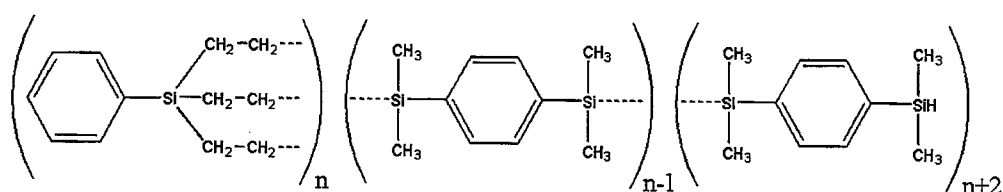
[比較合成例 1] 加成反應物(A-4)的調製

於具備攪拌裝置、冷卻管、滴下漏斗及溫度計的 1L 的 4 口燒瓶加入 1,4-雙(二甲基矽烷基)苯(信越化學工業股份有限公司製)262.8g(1.35 莫耳)、5%Pt 碳粉末(N. E. CHEMCAT Corporation 製)0.12g，使用油浴加熱至 85°C。將其邊攪拌邊滴下三乙烯基苯基矽烷(信越化學工業股份有限公司製)28.0g(0.15 莫耳)。滴下完畢後，在 90~100°C 之間進行 5 小時攪拌。攪拌完畢後回到 25°C，以 ^1H-NMR 頻譜測定確認乙烯基的波峰消失。加入活性碳 2.9g 並進行 1 小時攪拌後，過

濾Pt碳粉末、及活性碳，藉由減壓濃縮將剩餘的1,4-雙(二甲基矽烷基)苯除去，得到加成反應物(A-4)99.7g(無色透明、25°C中之黏度：30Pa·s、Mw：1,500、SiH基的含有比例：0.0035莫耳/g、具有下述式所表示之構成單位比的寡聚物的混合物)。

【0093】

【化13】



(式中， n 為1以上之整數、虛線為鍵結鍵)。

【0094】

[實施例1~4、比較例1、2]

以表1所示之組成比(數值為質量份)將下述的各成分混合，以相對於組成物中烯基的SiH基的莫耳比([SiH基]/[烯基])成為0.9之方式調製加成硬化型矽氧組成物。混合後的外觀以目視確認結果如表1。

【0095】

(A)成分

(A-1)上述合成例1所得到的加成反應物

(A-2)上述合成例2所得到的加成反應物

(A-3)上述合成例3所得到的加成反應物

比較成分

(A-4)上述比較合成例1所得到的加成反應物

【0096】

(B)成分

(B-1) $M^{\Phi Vi}_2D^{2\Phi}_3$ 所表示之直鏈狀有機聚矽氧烷

(B-2) $M^{\Phi Vi}_{0.25}D^{2\Phi}_{0.3}Q_{0.45}$ 所表示之三次元網狀有機聚矽氧烷(乙烯基：0.2莫耳/100g)

【0097】

(C)成分

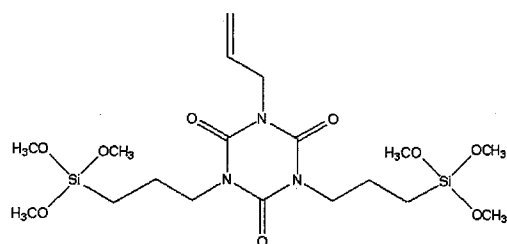
鉑1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物的聚矽氧烷稀釋品(鉑含量：1重量%)

【0098】

(D)成分

下述構造式所表示之接著性提升劑

【化14】



【0099】

(E)成分

抗氧化劑：2,6-二-t-丁基-4-甲基酚

【0100】

(F)成分

加成反應控制劑：1-乙炔基環己醇

【0101】

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
A-1	1 1 1	—	—	—	—	—
A-2	—	1 1 3	—	1 0 8	—	—
A-3	—	—	1 1 7	—	—	—
A-4	—	—	—	—	7 5	7 2
B-1	8 7	8 5	8 1	4 5	1 2 3	6 3
B-2	—	—	—	4 5	—	6 3
C	0. 0 6	0. 0 6	0. 0 6	0. 0 6	0. 0 6	0. 0 6
D	2	2	2	2	2	2
E	0. 0 2 5	0. 0 2 5	0. 0 2 5	0. 0 2 5	0. 0 2 5	0. 0 2 5
F	0. 0 7	0. 0 7	0. 0 7	0. 0 7	0. 0 7	0. 0 7
混合後外觀	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	白濁

【 0102】

[性能評估手法]

關於上述實施例及比較例所得到的加成硬化型矽氧組成物，依據下述手法，評估其硬化物的性能。又，關於比較例 2，組成物不相溶，無法得到硬化物。

【 0103】

(1)硬度

在玻璃板組裝的模具中流入加成硬化型矽氧組成物，在 150℃ 進行 4 小時硬化，得到 6mm 厚的硬化物。依據 ASTM D 2240，使各硬化物的 Shore D 硬度在 23℃ 進行測定之結果如表 2。

【 0104】

(2)光透過率(耐熱變色性)

關於與上述硬度測定同樣地調製之 2mm 厚的硬化物，將剛作成後(初期)及在 180℃ 的烤箱內放置 1,000 小時後之

各硬化物的400nm光透過率，使用分光光度計測定。測定結果如表2。

【0105】

(3) 韌性評估

與上述硬度測定同樣地，製作2mm厚的硬化物，將各自的硬化物沿著直徑1mm的金屬棒，在23℃以直角彎曲時的狀態以○(彎曲不斷裂)、×(斷裂)評估。

【0106】

表2

項目		實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1
硬度 (Shore D)		D 3 1	D 4 2	D 4 5	D 6 5	D 7 0
光透過率 (%)	初期	8 6	8 8	8 8	8 9	8 8
	180℃、1,000小時後	6 6	7 1	7 0	7 4	0
韌性評估試驗		○	○	○	○	○

【0107】如表1及表2所示，本發明之加成硬化型矽氧組成物為(A)成分及(B)成分的相溶性良好者，可得到透明性、硬度、耐熱變色性、韌性優異的硬化物。

【0108】另一方面，取代本發明之(A)成分，而使用三乙烯基苯基矽烷與1,4-雙(二甲基矽烷基)苯之加成反應物的組成物，耐熱變色性差(比較例1)、更且作為(B)成分含有三次元網狀有機聚矽氧烷之情況的相溶性不足(比較例2)。

【0109】又，本發明不限於上述實施形態。上述實施形態為例示，任何具有與本發明之申請專利範圍記載之技術思想實質上相同的構成且可達成同樣作用效果者包含於

本發明之技術範圍。

【符號說明】

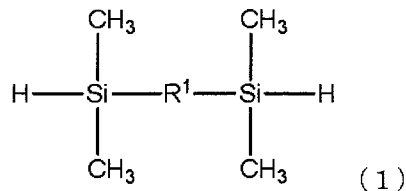
【0110】

- 1:半導體裝置
- 2:銀鍍敷基板
- 3:封裝
- 4:半導體晶片
- 5:封裝線
- 6:加成硬化型矽氧組成物的硬化物

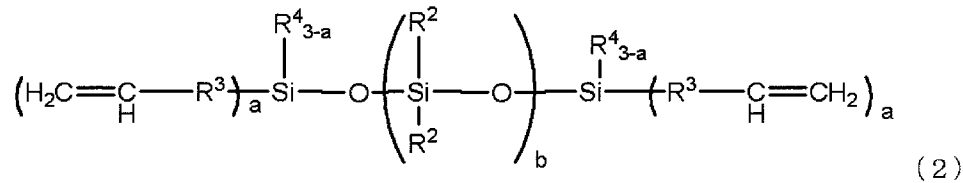
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種加成硬化型矽氧組成物，其係包含下述(A)、(B)及(C)，

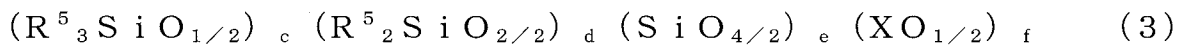
(A)下述式(1)所表示之有機矽化合物、與下述式(2)所表示之直鏈狀矽氧烷及下述式(3)所表示之三次元網狀矽氧烷之加成反應物，且為1分子中具有2個以上SiH基的加成反應物，



(式中， R^1 為取代或未取代的碳原子數1~12的2價烴基)



(式中， R^2 、 R^4 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基， R^3 獨立地為單鍵或未取代的碳數1~4的2價烴基， a 為1~3的整數、 b 為0~100的整數)



(式中， R^5 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基，但是， R^5 的全數中0.1~40%為烯基且10~99.9%為芳基， X 為氫原子或烷基， c 為0.1~0.5的數， d 為0.1~0.6的數， e 為0.2~0.8的數，且 f 為0~0.2的數，且 $c+d+e+f=1$)

(B)1分子中具有2個以上烯基的化合物，

(C)矽氫化反應觸媒。

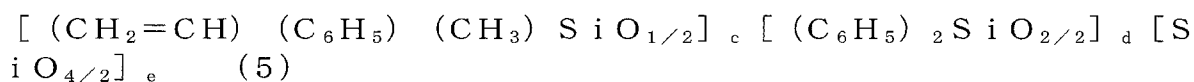
【請求項2】如請求項1記載之加成硬化型矽氧組成物，其中， R^1 為伸苯基， R^2 、 R^4 獨立地為甲基或苯基， R^3 為單鍵。

【請求項3】如請求項1或2記載之加成硬化型矽氧組成物，其中，前述直鏈狀矽氧烷包含下述式(4)所表示之直鏈狀矽氧烷，



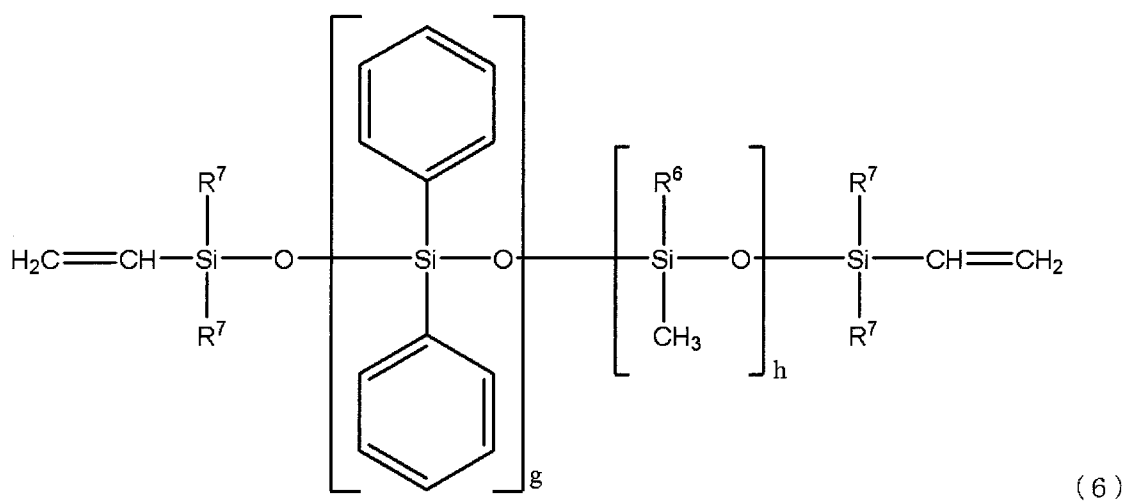
(式中， b 同前述)。

【請求項4】如請求項1或2記載之加成硬化型矽氧組成物，其中，前述三次元網狀矽氧烷包含下述式(5)所表示之三次元網狀矽氧烷，



(式中， c 、 d 、 e 同前述， $c+d+e=1$)。

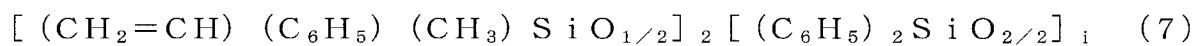
【請求項5】如請求項1或2記載之加成硬化型矽氧組成物，其中，前述(B)包含下述式(6)所表示之矽氧烷，



(式中， R^6 獨立地為甲基或苯基， R^7 獨立地為取代或未取代的碳原子數1~12的1價烴基， g 為0~50的整數， h 為0~100

的整數，但 g 為 0 時 R^6 為苯基、且 h 為 1~100 的整數，帶括號的矽氧烷單位的排列可為任意)。

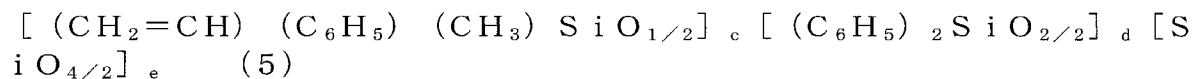
【請求項 6】如請求項 1 或 2 記載之加成硬化型矽氧組成物，其中，前述 (B) 包含下述式 (7) 所表示之矽氧烷，



(式中， i 為 1~50 的整數)。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 記載之加成硬化型矽氧組成物，其中，前述 (B) 包含前述式 (3) 所表示之三次元網狀矽氧烷。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 記載之加成硬化型矽氧組成物，其中，前述 (B) 包含下述式 (5) 所表示之三次元網狀矽氧烷，



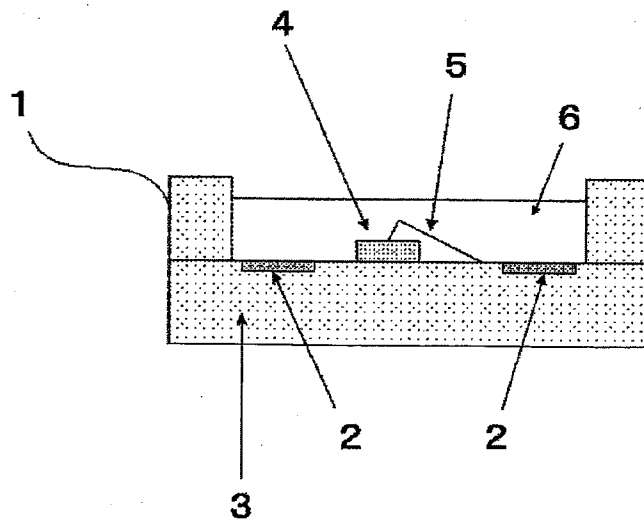
(式中， c 、 d 、 e 同前述， $c+d+e=1$)。

【請求項 9】一種硬化物，其特徵係將請求項 1~8 中任一項記載之加成硬化型矽氧組成物硬化而成。

【請求項 10】如請求項 9 記載之硬化物，其在 180°C 進行 1,000 小時靜置後，厚度 2mm 之波長 400nm 的光透過率 (25°C) 為 60% 以上。

【請求項 11】一種半導體裝置，其特徵係藉由請求項 9 或 10 記載之硬化物被覆半導體元件者。

【發明圖式】



【圖 1】