



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103087528 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201210429447. 1

(22) 申请日 2012. 10. 31

(30) 优先权数据

2011-238215 2011. 10. 31 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 松田广和 木村龙一 片山博之

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

C08L 83/07(2006. 01)

C08L 83/06(2006. 01)

C08L 83/05(2006. 01)

C08J 5/18(2006. 01)

H01L 33/56(2010. 01)

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

有机硅树脂组合物、片及其制法、光半导体元件装置

(57) 摘要

本发明涉及有机硅树脂组合物、片及其制法、光半导体元件装置,所述有机硅树脂组合物含有:第一有机聚硅氧烷,其在1分子中兼具至少2个烯属不饱和烃基和至少2个硅醇基;和第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在1分子中具有至少2个氢化硅烷基;和氢化硅烷化催化剂;和氢化硅烷化抑制剂。

1. 一种有机硅树脂组合物,其特征在于,其含有:
第一有机聚硅氧烷,其在1分子中兼具至少2个烯属不饱和烃基和至少2个硅醇基;和
第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在1分子中具有至少2个氢化硅烷基;和
氢化硅烷化催化剂;和
氢化硅烷化抑制剂。
2. 根据权利要求1所述的有机硅树脂组合物,其特征在于,所述氢化硅烷化抑制剂含有季铵碱。
3. 一种有机硅树脂片,其特征在于,
其通过使有机硅树脂组合物半固化而得到,
所述有机硅树脂组合物含有:
第一有机聚硅氧烷,其在1分子中兼具至少2个烯属不饱和烃基和至少2个硅醇基;和
第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在1分子中具有至少2个氢化硅烷基;和
氢化硅烷化催化剂;和
氢化硅烷化抑制剂。
4. 根据权利要求3所述的有机硅树脂片,其特征在于,其压缩弹性模量为1000Pa~2MPa。
5. 一种光半导体元件装置,其特征在于,其具备光半导体元件和
通过使有机硅树脂片固化而得到的、用于封装所述光半导体元件的封装层,
所述有机硅树脂片通过使有机硅树脂组合物半固化而得到,所述有机硅树脂组合物含有:
第一有机聚硅氧烷,其在1分子中兼具至少2个烯属不饱和烃基和至少2个硅醇基;和
第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在1分子中具有至少2个氢化硅烷基;和
氢化硅烷化催化剂;和
氢化硅烷化抑制剂。
6. 一种有机硅树脂片的制造方法,其特征在于,其包括:
在基材上涂覆有机硅树脂组合物的工序;和
将涂覆在所述基材上的所述有机硅树脂组合物在20~200℃下加热0.1~120分钟的工序,
所述有机硅树脂组合物含有:
第一有机聚硅氧烷,其在1分子中兼具至少2个烯属不饱和烃基和至少2个硅醇基;和
第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在1分子中具有至少2个氢化硅烷基;和
氢化硅烷化催化剂;和
氢化硅烷化抑制剂。

有机硅树脂组合物、片及其制法、光半导体元件装置

技术领域

[0001] 本发明涉及用于光半导体元件的封装等的有机硅树脂组合物、使该有机硅树脂组合物半固化而得到的有机硅树脂片、具有使该有机硅树脂组合物固化而得到的封装层的光半导体元件装置、以及有机硅树脂片的制造方法。

背景技术

[0002] 以往,使用透明性优异的有机硅树脂作为用于封装发光二极管(LED)等光半导体元件的封装材料。

[0003] 作为这种封装材料,例如已知含有含烯基有机聚硅氧烷和有机氢聚硅氧烷的有机硅树脂组合物(例如,参照日本特开 2000-198930 号公报、日本特开 2004-186168 号公报、日本特开 2008-150437 号公报。)

[0004] 这种有机硅树脂组合物通常在室温下为液状,通过在铂催化剂的存在下加热,有机聚硅氧烷的烯基与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基发生加成反应而固化。

[0005] 然后,为了使用这种有机硅树脂组合物封装光半导体元件,例如,已知有在配置光半导体元件的外壳(housing)内填充有机硅树脂组合物并使其固化的方法。

[0006] 但是,这种方法中,液状的有机硅树脂组合物的粘度等有时会因操作环境而变化,有时难以稳定地填充有机硅树脂组合物。

[0007] 因此,例如提出了将含有具有含环状醚的基团(具体而言为缩水甘油基、环氧环己基、氧杂环丁基)的有机硅树脂、和与含环状醚的基团反应的热固化剂的封装片用组合物加热、干燥而制作光半导体用封装片,并使用该光半导体用封装片封装光半导体元件的方法(例如,参照日本特开 2009-84511 号公报。)

发明内容

[0008] 然而,使用如日本特开 2000-198930 号公报、日本特开 2004-186168 号公报、日本特开 2008-150437 号公报所述的有机硅树脂组合物,按照日本特开 2009-84511 号公报所记载的那样制作光半导体用封装片时,对控制烯基和氢化硅烷基的加成反应、使有机硅树脂组合物成为半固化状态进行了研究。

[0009] 但是,在这种情况下,由于有机硅树脂组合物中烯基与氢化硅烷基的反应难以控制,因此难以使有机硅树脂组合物均匀地半固化。

[0010] 因此,本发明的目的在于,提供一种可均匀地半固化的有机硅树脂组合物、使该有机硅树脂组合物半固化而得到的有机硅树脂片、具有使该有机硅树脂组合物固化而得到的封装层的光半导体元件装置、以及有机硅树脂片的制造方法。

[0011] 本发明的有机硅树脂组合物的特征在于,其含有:第一有机聚硅氧烷,其在 1 分子中兼具至少 2 个烯属不饱和烃基和至少 2 个硅醇基;和第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在 1 分子中具有至少 2 个氢化硅烷基;和氢化硅烷化催化剂;和氢化硅烷化抑制剂。

[0012] 另外,在本发明的有机硅树脂组合物中,适宜的是,前述氢化硅烷化抑制剂含有季铵碱。

[0013] 另外,本发明的有机硅树脂片的特征在于,其通过使上述有机硅树脂组合物半固化而得到。

[0014] 另外,在本发明的有机硅树脂片中,适宜的是,其压缩弹性模量为 1000Pa~2MPa。

[0015] 另外,本发明的光半导体元件装置的特征在于,其具备光半导体元件和通过使上述有机硅树脂片固化而得到的、用于封装前述光半导体元件的封装层。

[0016] 另外,本发明的有机硅树脂片的制造方法的特征在于,其包括:在基材上涂覆上述有机硅树脂组合物的工序、和将涂覆在前述基材上的前述有机硅树脂组合物在 20~200℃下加热 0.1~120 分钟的工序。

[0017] 根据本发明的有机硅树脂组合物,其含有:第一有机聚硅氧烷,其在 1 分子中兼具至少 2 个烯属不饱和烃基和至少 2 个硅醇基;和第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在 1 分子中具有至少 2 个氢化硅烷基;和氢化硅烷化催化剂;和氢化硅烷化抑制剂。

[0018] 因此,能够一边用氢化硅烷化抑制剂来抑制第一有机聚硅氧烷的烯属不饱和烃基与第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基的氢化硅烷化反应,一边使第一有机聚硅氧烷的硅醇基与由第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基和水反应生成的硅醇基进行缩合反应。

[0019] 其结果,可使有机硅树脂组合物均匀地半固化。

附图说明

[0020] 图 1 为光半导体元件装置的结构示意图。

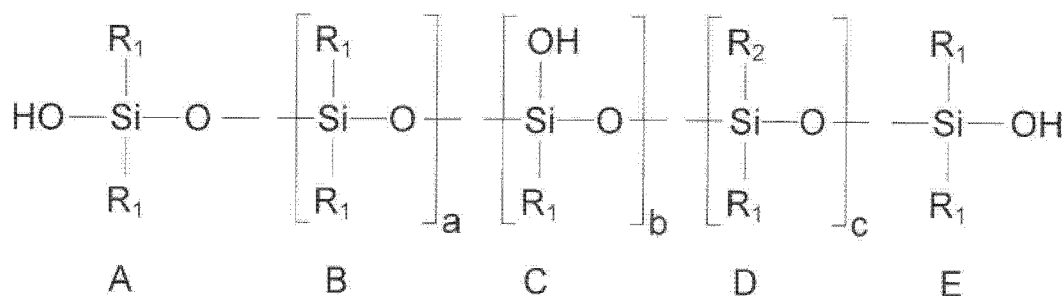
具体实施方式

[0021] 本发明的有机硅树脂组合物含有第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂和氢化硅烷化抑制剂作为必需成分。

[0022] 第一有机聚硅氧烷在 1 分子中兼具至少 2 个烯属不饱和烃基和至少 2 个硅醇基(HO-Si≡、参照下述式(1))。第一有机聚硅氧烷具体包括下述式(1)所示的含羟基末端烯属不饱和烃基侧链的有机聚硅氧烷、下述式(2)所示的含烯属不饱和烃基末端羟基侧链的有机聚硅氧烷或下述式(3)所示的含羟基·烯属不饱和烃基侧链的有机聚硅氧烷。

[0023] 式(1):

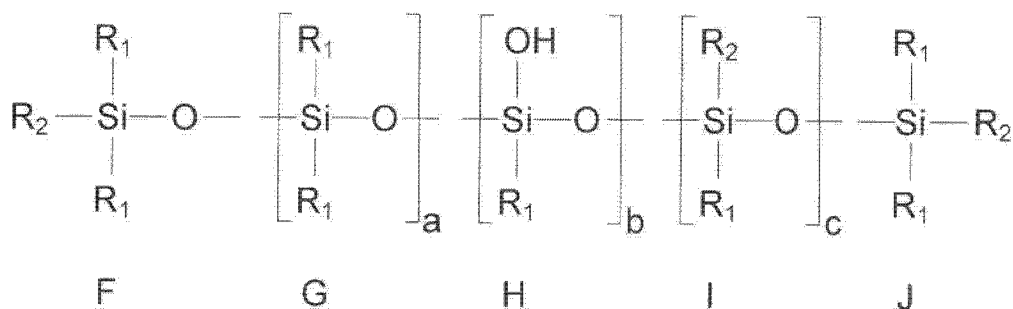
[0024]



[0025] (式(1)中, A~E 表示结构单元, A 和 E 表示末端单元, B~D 表示重复单元。R₁ 表示选自饱和烃基和芳香族烃基的 1 价烃基, R₂ 表示 1 价烯属不饱和烃基。另外, a 为 0 或 1 以上的整数, b 为 0 或 1 以上的整数, c 为 2 以上的整数。)

[0026] 式(2):

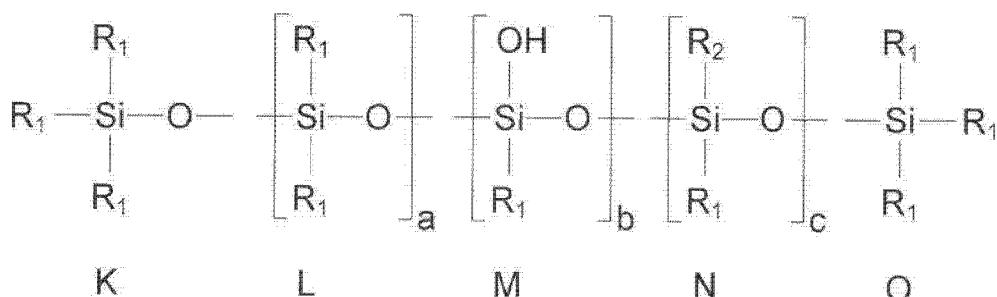
[0027]



[0028] (式(2)中, F~J 表示结构单元, F 和 J 表示末端单元, G~I 表示重复单元。R₁ 表示选自饱和烃基和芳香族烃基的 1 价烃基, R₂ 表示 1 价烯属不饱和烃基。另外, a 为 0 或 1 以上的整数, b 为 2 以上的整数, c 为 0 或 1 以上的整数。)

[0029] 式(3):

[0030]



[0031] (式(3)中, K~O 表示结构单元, K 和 O 表示末端单元, L~N 表示重复单元。R₁ 表示选自饱和烃基和芳香族烃基的 1 价烃基, R₂ 表示 1 价烯属不饱和烃基。另外, a 为 0 或 1 以上的整数, b 为 2 以上的整数, c 为 2 以上的整数。)

[0032] 作为饱和烃基,可列举出:例如,碳原子数 1~6 的直链状或支链状的烷基(甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基等);例如,碳原子数 3~6 的环烷基(环戊基、环己基等)等。

[0033] 作为芳香族烃基,可列举出碳原子数 6~10 的芳基(苯基、萘基)等。

[0034] 上述式(1)~(3)中, R₁ 所表示的 1 价烃基的碳原子数例如为 1~20, 优选为 1~10。

[0035] 上述式(1)~(3)中, R₁ 可以相同或彼此不同, 优选为相同。

[0036] 上述式(1)~(3)中, 作为 R₁ 所表示的 1 价烃基, 从透明性、热稳定性以及耐光性的观点来看, 可优选列举出直链状的烷基, 进一步优选列举出碳原子数 1~6 的直链状的烷基, 特别优选列举出甲基。

[0037] 上述式(1)~(3)中, 作为 R₂ 所表示的烯属不饱和烃基, 可列举出取代或未取代的烯属不饱和烃基, 例如可列举出烯基、环烯基等。

[0038] 作为烯基, 例如可列举出乙烯基、烯丙基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基等碳原子数 2~10 的烯基。

[0039] 作为环烯基, 例如可列举出环己烯基、降冰片烯基等碳原子数 3~10 的环烯基。

[0040] 上述式(1)~(3)中, 从其固化物的透明性和耐热性的观点来看, R₂ 所表示的烯属不饱和烃基的碳原子数例如为 2~20, 优选为 2~10。

[0041] 上述式(1)~(3)中, R_2 可以相同或彼此不同, 优选为相同。

[0042] 上述式(1)~(3)中, 作为 R_2 所表示的烯属不饱和烃基, 从与氢化硅烷基的反应性的观点来看, 可优选列举出烯基, 更优选列举出碳原子数 2~5 的烯基, 进一步优选列举出乙烯基。

[0043] 上述式(1)中, a 例如为 0~10000, 优选为 0~1000; b 例如为 0~1000, 优选为 0~100; c 例如为 2~1000, 优选为 2~100。

[0044] 上述式(2)中, a 例如为 0~10000, 优选为 1~1000; b 例如为 2~1000, 优选为 2~100; c 例如为 0~1000, 优选为 0~100。

[0045] 上述式(3)中, a 例如为 0~10000, 优选为 0~1000; b 例如为 2~1000, 优选为 2~100; c 例如为 2~1000, 优选为 2~100。

[0046] 作为第一有机聚硅氧烷, 例如可列举出直链状的、乙烯基末端聚甲基羟基硅氧烷(相当于上述式(2))、乙烯基末端甲基羟基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(相当于上述式(2))、乙烯基末端聚苯基(二甲基羟基)硅氧烷(相当于上述式(2))、乙烯基末端甲基羟基硅氧烷-苯基甲基硅氧烷共聚物(相当于上述式(2))、乙烯基末端甲基羟基硅氧烷-辛基甲基硅氧烷共聚物(相当于上述式(2))、羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(相当于上述式(1))、羟基末端聚乙烯基甲基硅氧烷(相当于上述式(1))等。其中, 作为第一有机聚硅氧烷, 不限于具有上述直链状的分子结构的物质, 例如也可以具有环状、支链状、三维网络状等分子结构。

[0047] 在这些第一有机聚硅氧烷中, 可优选列举出上述式(1)所示的含羟基末端烯属不饱和烃基侧链的有机聚硅氧烷, 可更优选列举出羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物。

[0048] 另外, 这些第一有机聚硅氧烷可以单独(仅一种)使用, 也可以组合两种以上使用。

[0049] 关于第一有机聚硅氧烷中的烯属不饱和烃基的含量(每单位质量中的烯属不饱和烃基的摩尔数), 从其固化物的韧性和挠性的观点来看例如为 0.005~10mmol/g, 优选为 0.01~5mmol/g。

[0050] 第一有机聚硅氧烷中的烯属不饱和烃基的含量不足 0.005mmol/g 时, 其固化物的韧性有时会不足。另外, 烯属不饱和烃基的含量超过 10mmol/g 时, 其固化物的挠性有时会不足。

[0051] 第一有机聚硅氧烷中的硅醇基的含量(每单位质量中的硅醇基的摩尔数)例如为 0.01~10mmol/g, 优选为 0.02~5mmol/g。

[0052] 第一有机聚硅氧烷的数均分子量例如为 1000~100000, 优选为 5000~50000。数均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC; 标准聚苯乙烯换算值)测定的。

[0053] 另外, 关于第一有机聚硅氧烷的粘度(25℃), 从其固化物的韧性的观点来看, 例如为 100~500000mPa·s, 优选为 300~200000mPa·s。第一有机聚硅氧烷的粘度可使用 B 型粘度计测定。

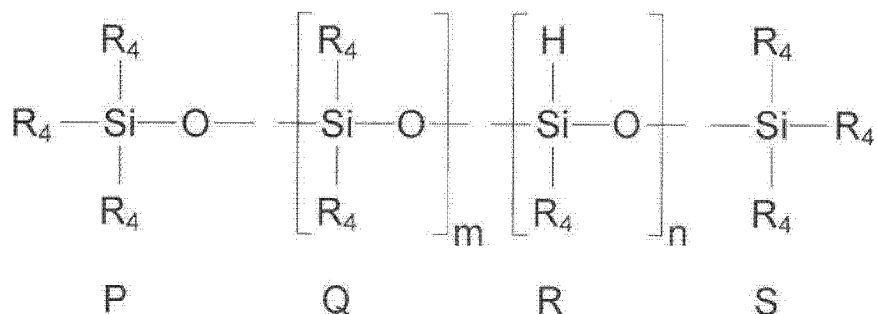
[0054] 第一有机聚硅氧烷在 100 质量份有机硅树脂组合物中例如配混 0.1~99.9 质量份、优选配混 1~99 质量份。

[0055] 第二有机聚硅氧烷不含烯属不饱和烃基且 1 分子中具有至少 2 个氢化硅烷基。第二有机聚硅氧烷具体包括下述式(4)所示的含氢侧链有机聚硅氧烷、或下述式(5)所示的

含氢末端有机聚硅氧烷。

[0056] 式(4)：

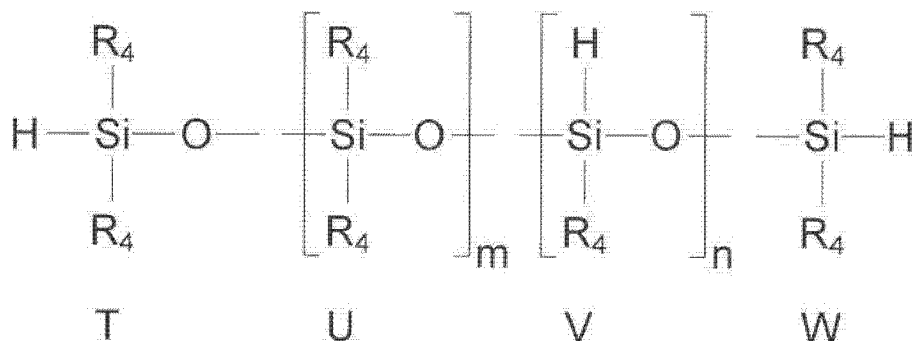
[0057]



[0058] (式(4)中, P~S 表示结构单元, P 和 S 表示末端单元, Q 和 R 表示重复单元。R₄ 表示选自饱和烃基和芳香族烃基的 1 价烃基。另外, m 为 0 或 1 以上的整数, n 为 2 以上的整数。)

[0059] 式(5)：

[0060]



[0061] (式(5)中, T~W 表示结构单元, T 和 W 表示末端单元, U 和 V 表示重复单元。R₄ 表示选自饱和烃基和芳香族烃基的 1 价烃基。另外, m 为 1 以上的整数, n 为 0 或 1 以上的整数。)

[0062] 上述式(4)、(5)中, 作为 R₄ 所表示的 1 价烃基, 可列举出与上述第一有机聚硅氧烷的 R₁ 相同的烃基。

[0063] 上述式(4)中, m 例如为 0~10000, 优选为 0~1000; n 例如为 2~1000, 优选为 2~100。

[0064] 上述式(5)中, m 例如为 1~10000, 优选为 1~1000; n 例如为 0~1000, 优选为 0~100。

[0065] 作为第二有机聚硅氧烷, 例如可列举出直链状的、二甲基氢化硅烷基末端聚二甲基硅氧烷(相当于上述式(5))、二甲基氢化硅烷基末端二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物(相当于上述式(5))、二甲基氢化硅烷基末端聚甲基苯基硅氧烷(相当于上述式(5))、二甲基氢化硅烷基末端二甲基硅氧烷-二乙基硅氧烷共聚物(相当于上述式(5))、三甲基硅氧基末端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物(相当于上述式(4))、三甲基硅氧基末端聚甲基氢硅氧烷(相当于上述式(4))等。其中, 作为第二有机聚硅氧烷, 不限于上述具有直链状的分子结构的物质, 例如也可以具有环状、支链状、三维网络状等分子结构。

[0066] 在这些第二有机聚硅氧烷中, 可优选列举出上述式(4)所示的含氢侧链有机聚硅氧烷、可更优选列举出三甲基硅氧基末端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物。

[0067] 另外, 这些第二有机聚硅氧烷可以单独(仅一种)使用, 也可以组合两种以上使用。

[0068] 关于第二有机聚硅氧烷中的氢化硅烷基的含量(每单位质量中的氢化硅烷基的摩尔数),从其固化物的韧性和挠性的观点来看例如为 $0.005 \sim 10 \text{ mmol/g}$, 优选为 $0.01 \sim 10 \text{ mmol/g}$ 。

[0069] 第二有机聚硅氧烷中的氢化硅烷基的含量不足 0.005 mmol/g 时,其固化物的韧性有时会不足。另外,氢化硅烷基的含量超过 10 mmol/g 时,其固化物的挠性有时会不足。

[0070] 第二有机聚硅氧烷的数均分子量例如为 $1000 \sim 100000$, 优选为 $1000 \sim 50000$ 。数均分子量是通过凝胶渗透色谱法(GPC:标准聚苯乙烯换算值)测定的。

[0071] 另外,关于第二有机聚硅氧烷的粘度(25°C),从其固化物的韧性的观点来看,例如为 $10 \sim 500000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、优选为 $10 \sim 100000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。第二有机聚硅氧烷的粘度可使用 B 型粘度计测定。

[0072] 第二有机聚硅氧烷在 100 质量份有机硅树脂组合物中例如配混 $0.1 \sim 99.9$ 质量份, 优选配混 $1 \sim 99$ 质量份。

[0073] 另外,第二有机聚硅氧烷从其固化物的韧性的观点来看,相对于 100 质量份第一有机聚硅氧烷,例如以 $0.1 \sim 1000$ 质量份,优选为 $1 \sim 100$ 质量份,更优选为 $10 \sim 90$ 质量份,特别优选为 $20 \sim 50$ 质量份的配混比例进行配混。

[0074] 另外,有机硅树脂组合物中的第一有机聚硅氧烷的烯属不饱和烃基与第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔比(烯属不饱和烃基 / 氢化硅烷基)例如为 $1/50 \sim 50/1$, 优选为 $1/5 \sim 5/1$ 。

[0075] 另外,有机硅树脂组合物中的第一有机聚硅氧烷的硅醇基与第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基的摩尔比(第一有机聚硅氧烷的硅醇基 / 第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基)例如为 $1/150 \sim 50/1$, 优选为 $1/110 \sim 5/1$ 。

[0076] 作为氢化硅烷化催化剂,可列举出:例如,铂黑、氯化铂、氯铂酸、铂-烯烃络合物、铂-羰基络合物、乙酰乙酸酯合铂等铂催化剂;例如,钯催化剂;例如,铑催化剂等。

[0077] 在这些氢化硅烷化催化剂中,从其固化物的透明性、对有机硅树脂组合物的相容性以及催化活性的观点来看,可优选列举出铂催化剂,可进一步优选列举出铂-烯烃络合物、铂-羰基络合物,具体而言,可列举出 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷合铂络合物。

[0078] 氢化硅烷化催化剂会促进第一有机聚硅氧烷的烯属不饱和烃基与第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基的氢化硅烷化。

[0079] 其中,氢化硅烷化催化剂也可以用公知的溶剂(甲苯等)制备成溶液。

[0080] 氢化硅烷化催化剂以相对于 100 质量份第一有机聚硅氧烷为例如 $1.0 \times 10^{-4} \sim 0.5$ 质量份、优选 $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.5$ 质量份的配混比例配混在有机硅树脂组合物中。

[0081] 氢化硅烷化催化剂以相对于有机硅树脂组合物中的第一有机聚硅氧烷的烯属不饱和烃基的含量 1 mmol/g 为例如 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 、优选 $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mmol/g}$ 的配混比例配混在有机硅树脂组合物中。

[0082] 作为氢化硅烷化抑制剂,可列举出:例如,四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四己基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵等四烷基氢氧化铵;例如,十六烷基三甲基氢氧化铵、苄基三甲基氢氧化铵等三烷基氢氧化铵等季铵碱。

[0083] 这些氢化硅烷化抑制剂可以单独(仅一种)使用,也可以组合两种以上使用。

[0084] 另外,在这些氢化硅烷化抑制剂中,可优选列举出四烷基氢氧化铵,可更优选列举出具有碳原子数 1~4 的烷基的四烷基氢氧化铵,可特别优选列举出四甲基氢氧化铵。

[0085] 另外,从催化活性、获得的容易程度的观点来看,氢化硅烷化抑制剂适宜以水溶液或醇溶液的形式使用,从其固化物的透明性、操作性的观点来看,适宜以醇溶液的形式使用。

[0086] 氢化硅烷化抑制剂将氢化硅烷化催化剂稳定化,并抑制烯属不饱和烃基与氢化硅烷基的氢化硅烷化。另外,氢化硅烷化抑制剂促进硅醇基的缩合反应。

[0087] 氢化硅烷化抑制剂以相对于 100 质量份氢化硅烷化催化剂为例如 $1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6$ 质量份、优选 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 质量份的配混比例配混在有机硅树脂组合物中。

[0088] 氢化硅烷化抑制剂的配混比例不足 1.0×10^2 质量份时,有时会得不到充分的固化抑制效果。另外,氢化硅烷化抑制剂的配混比例超过 1.0×10^6 质量份时,有时会难以使有机硅树脂组合物固化、有时其固化物的耐热性降低。

[0089] 此外,在不损害本发明的效果的范围内,可以在有机硅树脂组合物中添加填充材料作为任意成分。

[0090] 作为填充材料,可列举出:例如,二氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、氧化锌、氧化铁、氢氧化铝、碳酸钙、层状云母、碳黑、硅藻土、玻璃纤维、荧光体(用镧系元素活化的氧化物荧光体、氮化物荧光体以及氮氧化物荧光体等)等无机填充材料;例如,将这些无机填充材料利用有机烷氧基硅烷、有机氯硅烷、有机硅氮烷等有机硅化合物进行表面处理的有机硅处理填充材料。

[0091] 填充材料以相对于 100 质量份第一有机聚硅氧烷为例如 1~100 质量份、优选 1~50 质量份的比例配混在有机硅树脂组合物中。

[0092] 另外,在有机硅树脂组合物中,作为其它的任意成分,在不损害本发明的效果的范围内,可以以适当的比例添加例如抗老化剂、改性剂、表面活性剂、染料、颜料、抗变色剂、紫外线吸收剂、抗蠕变硬化剂、增塑剂、触变性赋予剂、防霉剂等添加剂。

[0093] 并且,制备有机硅树脂组合物时,以上述配混比例配混第一有机聚硅氧烷、第二有机聚硅氧烷、氢化硅烷化催化剂、氢化硅烷化抑制剂、和根据需要而添加的填充材料等上述的任意成分,在例如 0~60℃ 下进行例如 1~120 分钟的搅拌并混合。

[0094] 该有机硅树脂组合物含有:第一有机聚硅氧烷,其在 1 分子中兼具至少 2 个烯属不饱和烃基和至少 2 个硅醇基;和第二有机聚硅氧烷,其不含烯属不饱和烃基且在 1 分子中具有至少 2 个氢化硅烷基;和氢化硅烷化催化剂;和氢化硅烷化抑制剂。

[0095] 因此,可以一边用氢化硅烷化抑制剂来抑制第一有机聚硅氧烷的烯属不饱和烃基与第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基的氢化硅烷化反应,一边使第一有机聚硅氧烷的硅醇基与由第二有机聚硅氧烷的氢化硅烷基和水反应生成的硅醇基进行缩合反应。

[0096] 其结果,可使有机硅树脂组合物均匀地半固化。

[0097] 另外,该有机硅树脂组合物的氢化硅烷化抑制剂含有季铵碱。

[0098] 因此,可将氢化硅烷化催化剂稳定化,并一边抑制烯属不饱和烃基与氢化硅烷基的氢化硅烷化,一边促进硅醇基的缩合反应。

[0099] 其结果,可一边抑制烯属不饱和烃基与氢化硅烷基的氢化硅烷化,一边使有机硅

树脂组合物半固化。

[0100] 其中,该有机硅树脂组合物含有在 1 分子中兼具至少 2 个烯属不饱和烃基和至少 2 个硅醇基的第一有机聚硅氧烷。

[0101] 从这一点来看,与第一有机聚硅氧烷在 1 分子中兼具至少 2 个烯属不饱和烃基和至少 2 个氢化硅烷基的情况相比,可低成本地实现上述效果。

[0102] 接着说明本发明的有机硅树脂片的制造方法。

[0103] 制造有机硅树脂片时,首先,在基材上涂覆上述有机硅树脂组合物。

[0104] 作为基材,可列举出:例如,表面经过了脱模处理的脱模片(例如,PET 等有机聚合物薄膜);例如,陶瓷;例如,金属板等。

[0105] 作为在基材上涂覆有机硅树脂组合物的方法,例如可以采用流延法、旋涂法、辊涂法等方法。

[0106] 有机硅树脂组合物的涂覆膜厚例如为 0.1~100mm,优选为 0.1~5mm。

[0107] 接着,将基材上涂覆的有机硅树脂组合物在例如 20~200℃、优选为 40~150℃下加热例如 0.1~120 分钟、优选 1~60 分钟。

[0108] 由此,使基材上涂覆的有机硅树脂组合物半固化(B 阶段状态),得到有机硅树脂片。

[0109] 所得的有机硅树脂片的厚度例如为 100~10000 μm,优选为 100~3000 μm。

[0110] 另外,所得有机硅树脂片的压缩弹性模量(通过后述实施例的硬度试验测定。)例如为 1000Pa~2MPa,优选为 1000Pa~1MPa。

[0111] 另外,将所得的有机硅树脂片在 5℃下保存 24 小时后的该有机硅树脂片的压缩弹性模量例如为 1000Pa~2MPa,优选为 1000Pa~1MPa。

[0112] 另外,所得的有机硅树脂片的、保存后的压缩弹性模量相对于刚制作后的压缩弹性模量的百分率(硬度保持率)例如为 80~200%,优选为 90~180%。

[0113] 根据该有机硅树脂片,由于通过使有机硅树脂组合物半固化而得到,因此可实现均匀的半固化状态,实现操作性的提高。

[0114] 另外,根据该有机硅树脂片,由于其硬度被调整至规定的硬度,因此可实现操作性的提高。

[0115] 并且,本发明的有机硅树脂片可作为封装材料、填充材料等有效地用于各种工业领域。本发明的有机硅树脂片尤其适合作为光半导体元件装置的封装材料使用。

[0116] 接着,说明具备使所得有机硅树脂片固化而得的封装层 7 的光半导体元件装置 1。

[0117] 光半导体元件装置 1 具备电路板 2 和作为光半导体元件的发光二极管 3。

[0118] 电路板 2 具备基底基板 4、以及形成在基底基板 4 的上表面的布线图案 5。电路板 2 从外部供电。

[0119] 基底基板 4 形成为俯视大致矩形平板状,由例如铝等金属材料、例如氧化铝等陶瓷材料、例如聚酰亚胺等树脂材料等形成。

[0120] 布线图案 5 将发光二极管 3 的端子和用于向发光二极管 3 供电的电源(未图示)的端子(未图示)电连接。布线图案 5 例如由铜、铁等导体材料形成。

[0121] 发光二极管 3 设置在基底基板 4 上。各发光二极管 3 电键合(引线键合安装或倒装法安装)在布线图案 5 上。发光二极管 3 利用来自电路板 2 的电发光。

[0122] 并且,光半导体元件装置 1 具备封装发光二极管 3 的封装层 7。

[0123] 封装层 7 在基底基板 4 的上侧以覆盖发光二极管 3 的方式层叠。

[0124] 形成封装层 7 时,首先在基底基板 4 上层叠所得的有机硅树脂片,例如使用层压机,在例如 100~200℃、优选为 120~180℃ 的温度下,以例如 0.01~10MPa、优选为 0.1~1MPa 的压力进行例如 2~600 秒的压接。

[0125] 接着,将在基底基板 4 上压接的有机硅树脂片在例如 120~250℃、优选为 150℃~200℃ 下加热例如 0.5~48 小时、优选为 1~24 小时。

[0126] 由此,使有机硅树脂片固化,得到封装层 7。

[0127] 根据该光半导体元件装置 1,由于封装层 7 是通过使有机硅树脂片固化而得到的,因此可容易地封装发光二极管 3。

[0128] 实施例

[0129] 以下,基于各实施例和各比较例对本发明进行说明,但本发明不受这些实施例等的限制。

[0130] 1. 有机硅树脂片的制作

[0131] 实施例 1

[0132] 在 20g 羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量 0.86mmol/g、硅醇基含量 0.16mmol/g、数均分子量 34000、粘度(25℃) 3100mPa·s) 中添加 10.2 μL (0.009mmol) 四甲基氢氧化铵的 10% 甲醇溶液,加入 7.23g 有机氢聚硅氧烷(三甲基硅氧基末端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物:氢化硅烷基含量 7.14mmol/g、数均分子量 2000) 和 1.3 μL 铂-羰基络合物溶液(铂浓度 2 质量%)。

[0133] 其中,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的乙烯基含量与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(乙烯基/氢化硅烷基)为 1/3。

[0134] 另外,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量/有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量)为 1/16。

[0135] 接着,将它们在 25℃ 下搅拌 0.1 小时并混合,制备有机硅树脂组合物。

[0136] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(Nippa Co., Ltd. 制造, S S4C) 上以涂覆膜厚为 600 μm 的方式涂覆所得的有机硅树脂组合物,在 120℃ 下加热 1~10 分钟使有机硅树脂组合物半固化,制作有机硅树脂片。

[0137] 实施例 2

[0138] 使用 20g 羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量 0.81mmol/g、硅醇基含量 0.04mmol/g、数均分子量 51700、粘度(25℃) 13000mPa·s) 代替羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量 0.86mmol/g、氢化硅烷基含量 0.16mmol/g、数均分子量 34000、粘度(25℃) 3100mPa·s),将四甲基氢氧化铵的 10% 甲醇溶液的配混量设定为 9.6 μL (0.009mmol),将有机氢聚硅氧烷的配混量设定为 6.77g,除此之外,与上述实施例 1 同样地制作有机硅树脂片。

[0139] 其中,在实施例 2 中,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的乙烯基含量与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(乙烯基/氢化硅烷基)也为 1/3。

[0140] 另外,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量与有机氢

聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量/有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量)为 1/60。

[0141] 实施例 3

[0142] 使用 20g 羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量 0.68mmol/g、硅醇基含量 0.02mmol/g、数均分子量 90300、粘度(25℃) 140000mPa·s)代替羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量 0.86mmol/g、硅醇基含量 0.16mmol/g、数均分子量 34000、粘度(25℃) 3100mPa·s),将四甲基氢氧化铵的 10% 甲醇溶液的配混量设定为 8.1 μL (0.007mmol)、将有机氢聚硅氧烷的配混量设定为 5.72g、将铂-羰基络合物溶液(铂浓度 2 质量%)的配混量设定为 1.1 μL,除此之外,与上述实施例 1 同样地制作有机硅树脂片。

[0143] 其中,在实施例 3 中,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的乙烯基含量与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(乙烯基/氢化硅烷基)也为 1/3。

[0144] 另外,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量/有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量)为 1/102。

[0145] 实施例 4

[0146] 使用 20g 羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量 1.41mmol/g、硅醇基含量 0.16mmol/g、数均分子量 35200、粘度(25℃) 6500mPa·s)代替羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物(乙烯基含量 0.86mmol/g、硅醇基含量 0.16mmol/g、数均分子量 34000、粘度(25℃) 3100mPa·s),将四甲基氢氧化铵的 10% 甲醇溶液的配混量设定为 16.8 μL (0.015mmol)、将有机氢聚硅氧烷的配混量设定为 11.9g、将铂-羰基络合物溶液(铂浓度 2 质量%)的配混量设定为 2.2 μL,除此之外,与上述实施例 1 同样地制作有机硅树脂片。

[0147] 其中,在实施例 4 中,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的乙烯基含量与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(乙烯基/氢化硅烷基)也为 1/3。

[0148] 另外,羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量与有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量的摩尔比(羟基末端乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物的硅醇基含量/有机氢聚硅氧烷的氢化硅烷基含量)为 1/27。

[0149] 比较例 1

[0150] 将 20g (0.071mmol) 乙烯基末端聚二甲基硅氧烷、1.12g 有机氢聚硅氧烷(三甲基硅氧基末端二甲基硅氧烷-甲基氢硅氧烷共聚物:氢化硅烷基含量 3.82mmol/g、数均分子量 2000)、1.0ml 铂-羰基络合物溶液(铂浓度 2 质量%)、7.6ml (0.007mmol)四甲基氢氧化铵的 10% 甲醇溶液配合,在室温(20℃)下搅拌 10 分钟并混合,制备有机硅树脂组合物。

[0151] 在聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜(Nippa Co., Ltd. 制造, S S4C)上以涂覆膜厚为 600 μm 的方式涂覆所得的有机硅树脂组合物,在 120℃下加热 1~5 分钟,结果,有机硅树脂组合物的内部仍然为液状,仅表面固化,成为内部残留有液状有机硅树脂组合物的片,形成了不均匀的涂膜面。

[0152] 比较例 1 无法制作半固化的有机硅树脂片。

[0153] 比较例 2

[0154] 除了未配混四甲基氢氧化铵以外,与实施例 2 同样地制备有机硅树脂组合物。

[0155] 将所得有机硅树脂组合物在双轴拉伸聚酯薄膜(Mitsubishi Chemical Polyester Co.,Ltd. 制造,50 μm) 上以涂覆膜厚 500 μm 的方式涂覆,在 120℃下加热 1~6 分钟使有机硅树脂组合物半固化,制作有机硅树脂片。

[0156] 2. 评价

[0157] 对各实施例和各比较例的有机硅树脂片实施下述评价。

[0158] (1) 硬度试验

[0159] 使用精密载荷测定器(Aikoh Engineering Co.,Ltd. 制造,MODEL-1605II VL) 按压刚制作后的各实施例和各比较例的有机硅树脂片的表面(使用载荷传感器的最大按压载荷:5N,压缩端子的截面积:23.75mm²)。其中,将压缩端子对有机硅树脂片的压入量设定为 100 μm 。

[0160] 接着,由压入量与按压载荷的相关曲线,算出压入量 80~100 μm 的范围内近似直线的斜率,将该斜率除以压缩端子的截面积(23.75mm²) 所得值作为压缩弹性模量(MPa)。将所得压缩弹性模量作为有机硅树脂片的硬度的指标。即,压缩弹性模量的值越大,表示有机硅树脂片越硬。

[0161] (2) 保存稳定性试验

[0162] 将各实施例及各比较例的有机硅树脂片在 5℃下保存 24 小时,与上述硬度试验同样地求出压缩弹性模量。

[0163] 计算保存后的有机硅树脂片的压缩弹性模量相对于刚制作后的有机硅树脂片的压缩弹性模量的百分比,将所得的值作为硬度保持率。结果示于表 1。

[0164] 硬度保持率的值越接近 100%,有机硅树脂片的保存稳定性越优异。保存稳定性的判断基准如下所示。

[0165] ○:硬度保持率超过 50% 且不到 200%。

[0166] ×:硬度保持率为 50% 以下或 200% 以上。

[0167] (3) 有机硅树脂片的状态评价

[0168] 通过目视和触感确认各实施例和各比较例的有机硅树脂片中是否有液状成分(未反应成分) 残留,基于下述评价基准进行判定。结果示于表 1。

[0169] ○:无液体状成分残留。

[0170] ×:有液体状成分残留。

[0171] 表 1

[0172]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
刚制作后的压缩弹性模量 (MPa)	0.022	0.006	0.005	0.014	—	0.035
保存后的压缩弹性模量 (MPa)	0.024	0.008	0.008	0.013	—	0.095
硬度保持率 (%)	110	130	170	90	—	270
片状态评价	○	○	○	○	×	○

保存稳定性	○	○	○	○	-	×
-------	---	---	---	---	---	---

[0173] 需要说明的是,虽然作为本发明的例示实施方式给出了上述说明,但这仅仅是例示,不应做限定性解释。本领域技术人员所清楚的本发明的变形例包含在所述权利要求书中。

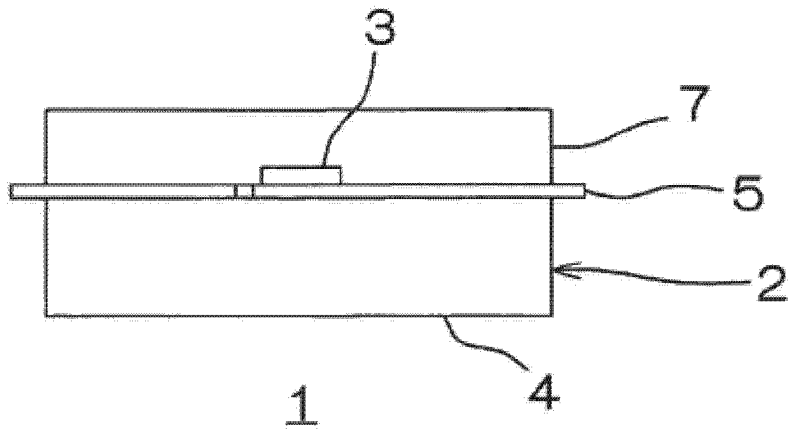


图 1