【發明說明書】

【中文發明名稱】

固晶用矽氧樹脂組成物、固晶材料及光半導體裝置

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種固晶(die bonding)用矽氧樹脂組成物、由該組成物所構成的固晶材料、及具有該固晶材料之硬化物的光半導體裝置。

【先前技術】

【0002】向來，發光二極體(LED)元件的密封材料及固晶材料(即供接著LED元件等之晶片與封裝體等之基體的接著劑)係使用環氧樹脂。尤其是在固晶材料中樹脂過於柔軟的話，則在固晶步驟之後所進行的打線接合步驟中，會發生無法接合等不良情形，因此，作為此固晶材料，向來係使用高硬度接著劑的環氧樹脂。

【0003】然而，由環氧樹脂所構成的密封材料及固晶材料，在應用於發出短波長的光之藍色LED或使用其之白色LED等時，有耐久性方面的問題，亦即容易因強烈的紫外線使樹脂黃變，招致輝度降低等。

【0004】近年來，對LED裝置的耐久性之要求愈來愈高，在LED元件的密封用途中便逐漸由環氧樹脂轉變為耐久性良好的矽氧樹脂。同樣地，固晶材料也要求耐久性，從而有人提出一種由矽氧樹脂構成的固晶材料組成物(專

利文獻1)。

【0005】尤其是，由於固晶材料其使用部分多數與LED元件直接接觸，而進一步要求提升接著性。具體而言，固晶材料係要求高接著性，例如在LED元件上黏貼線材時元件不會偏移般之接著性。又，元件的改良所致之小型化逐漸進展。從而，固晶材料，係高硬度/高接著性極為重要。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1] 日本特開2006-342200號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】本發明係有鑑於上述實情而完成者，茲以提供一種有用於LED元件等半導體元件之固晶的矽氧樹脂組成物為目的，其中該矽氧樹脂組成物可賦予接著性良好、且硬度高之製品可靠性優良的硬化物。又，以提供一種由該組成物所構成的固晶材料為目的。再者，以提供一種具有該固晶材料之硬化物的光半導體裝置為目的。

[解決課題之手段]

【0008】為解決上述課題，根據本發明，

係提供一種固晶用矽氧樹脂組成物，其特徵為含有：

(A)下述平均結構式(1)所示之在23℃下為蠟狀或固體的三維網狀有機聚矽氧烷樹脂：相對於(A)成分與下述(B)成分的合計100質量份為60～90質量份；

$(R^2{}_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2{}_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2{}_2SiO)_d(R^1SiO_{3/2})_e(R^2SiO_{3/2})_f(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$　　(1)

[式(1)中，R^1表示碳原子數2～10之烯基，R^2表示不具有脂肪族不飽和鍵之可經鹵素原子取代的碳原子數1～12之一價烴基，R^3表示$CH_2=CH-COO-(CH_2)_n-$基或$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_n-$基；n為0～20之整數；又，a、b、c、d、e、f、g及h分別為滿足$a\geqq0$、$b\geqq0$、$c\geqq0$、$d\geqq0$、$e\geqq0$、$f\geqq0$、$g>0$、$h\geqq0$的數，惟$b+c+e>0$，且為滿足$a+b+c+d+e+f+g+h=1$的數]

(B)1分子中具有乙烯基、$CH_2=CH-COO-(CH_2)_m-$基及$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_m-$基中的1個以上的直鏈狀有機聚矽氧烷(m為0～20之整數)：相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份為10～40質量份；

(C)一分子中具有2個以上鍵結於矽原子之氫原子的有機矽化合物：{(C)成分之SiH基的合計}/{(A)成分及(B)成分中之烯基的合計}所示之莫耳比成為0.2～5.0的量；

(D)有機過氧化物：相對於(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂及(B)成分之有機聚矽氧烷的合計量100質量份為0.01～5質量份；

(E)鉑族金屬系觸媒：相對於(A)～(C)成分的合計質

量，以鉑族金屬元素的質量換算為0.1～1,000ppm。

【0009】本發明之固晶用矽氧樹脂組成物可賦予接著性良好、且硬度高之製品可靠性優良的硬化物，成為有用於LED元件等半導體元件之接合者。

【0010】又，此時，前述(A)成分的R^3較佳為$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_3-$基。

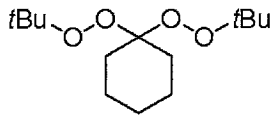
【0011】若為包含此種具有R^3之(A)成分的固晶用矽氧樹脂組成物，則可賦予接著性更良好、且硬度更高之製品可靠性更優良的硬化物。

【0012】又，此時，前述(B)成分較佳為1分子中具有1個以上的$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_m-$基(m與前述相同)者。

【0013】若為包含此種(B)成分的固晶用矽氧樹脂組成物，則可賦予接著性更良好、且硬度更高之製品可靠性更優良的硬化物。

【0014】又，此時，前述(D)成分較佳為下述式(2)所示之有機過氧化物：

【化1】



(2)

。

【0015】若為此種(D)成分，則可確實促進本發明之組成物的硬化。

【0016】此外，於本發明中，係提供一種固晶材料，其係由前述固晶用矽氧樹脂組成物所構成。

【0017】本發明之固晶用矽氧樹脂組成物由於可賦予

接著性良好且硬度高的硬化物，而能夠適用作為固晶材料。

【0018】又，於本發明中，係提供一種光半導體裝置，其特徵為具有將前述固晶材料硬化而得的硬化物。

【0019】此種具有將由本發明之固晶用矽氧樹脂組成物所構成的固晶材料硬化而得的硬化物之光半導體裝置成為可靠性高的光半導體裝置。

[發明之效果]

【0020】本發明之固晶用矽氧樹脂組成物可藉由有機過氧化物所致之硬化與加成硬化此兩種硬化，而賦予接著性優良且硬度高的硬化物，而有效作為用於LED元件等之晶固的固晶材料。此種具有將由本發明之固晶用矽氧樹脂組成物所構成的固晶材料硬化而得的硬化物之光半導體裝置成為可靠性高的光半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖1為使用實施例、比較例中所得之組成物所製作之接著試驗用之試片的圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0022】本案發明人為達成上述目的而致力進行研究

的結果發現，若為以含有下述(A)～(E)成分為特徵的固晶用矽氧樹脂組成物，則可藉由有機過氧化物，所致之硬化與加成硬化此兩種硬化，而賦予接著性優良且硬度高的硬化物，遂完成本發明。以下，針對本發明之固晶用矽氧樹脂組成物、固晶材料及光半導體裝置詳細加以說明。

【0023】亦即，本發明係提供一種固晶用矽氧樹脂組成物，其特徵為含有：

(A)下述平均結構式(1)所示之在23℃下為蠟狀或固體的三維網狀有機聚矽氧烷樹脂：相對於(A)成分與下述(B)成分的合計100質量份為60～90質量份；

$$(R^2{}_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2{}_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2{}_2SiO)_d(R^1SiO_{3/2})_e(R^2SiO_{3/2})_f(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h \quad (1)$$

[式(1)中，R^1表示碳原子數2～10之烯基，R^2表示不具有脂肪族不飽和鍵之可經鹵素原子取代的碳原子數1～12之一價烴基，R^3表示$CH_2=CH-COO-(CH_2)_n-$基或$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_n-$基；n為0～20之整數；又，a、b、c、d、e、f、g及h分別為滿足$a\geqq 0$、$b\geqq 0$、$c\geqq 0$、$d\geqq 0$、$e\geqq 0$、$f\geqq 0$、$g>0$、$h\geqq 0$的數，惟$b+c+e>0$，且為滿足$a+b+c+d+e+f+g+h=1$的數]

(B)1分子中具有乙烯基、$CH_2=CH-COO-(CH_2)_m-$基及$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_m-$基中的1個以上的直鏈狀有機聚矽氧烷(m為0～20之整數)：相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份為10～40質量份；

(C)一分子中具有2個以上鍵結於矽原子之氫原子的有

機矽化合物：{(C)成分之SiH基的合計}/{(A)成分及(B)成分中之烯基的合計}所示之莫耳比成為0.2～5.0的量；

(D)有機過氧化物：相對於(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂及(B)成分之有機聚矽氧烷的合計量100質量份為0.01～5質量份；

(E)鉑族金屬系觸媒：相對於(A)～(C)成分的合計質量，以鉑族金屬元素的質量換算為0.1～1,000ppm。

【0024】以下，針對各成分詳細加以說明。此外，於本說明書中「Me」表示甲基、Ph表示「苯基」、Vi表示「乙烯基」。

【0025】

[(A)成分]

(A)成分為用來在維持硬化物的透明性下獲得補強性之成分。其為下述平均結構式式(1)表示，在23℃下為蠟狀或者固體的三維網狀有機聚矽氧烷樹脂。所謂「蠟狀」，係指在23℃下為10,000,000mPa·s以上，尤為100,000,000mPa·s以上之幾乎不顯示自流動性的膠狀(生橡膠狀)之意。

$$(R^2{}_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2{}_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2{}_2SiO)_d(R^1SiO_{3/2})_e(R^2SiO_{3/2})_f(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h \quad (1)$$

[式(1)中，R^1表示碳原子數2～10之烯基，R^2表示不具有脂肪族不飽和鍵之可經鹵素原子取代的碳原子數1～12之一價烴基，R^3表示CH_2=CH-COO-$(CH_2)_n$-基或CH_2=C(CH_3)-COO-$(CH_2)_n$-基；n為0～20之整數；又，a、

b、c、d、e、f、g及h分別為滿足a≧0、b≧0、c≧0、d≧0、e≧0、f≧0、g＞0、h≧0的數，惟b+c+e＞0，且為滿足a+b+c+d+e+f+g+h=1的數]。

【0026】上述式(1)中，R^1之烯基為乙烯基、烯丙基等碳原子數2～10，較佳為2～6之烯基，特佳為乙烯基。

【0027】在前述平均結構式(1)中，(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂中的鍵結於矽原子之烯基的含量較佳為(A)成分每100g為0.01～1mol的範圍，更佳為0.05～0.5mol的範圍。若為0.01～1mol的範圍則可充分地進行交聯，而獲得硬度更高的硬化物。

【0028】R^2只要是不具有脂肪族不飽和鍵之可經鹵素原子取代的碳原子數1～12之一價烴基則不特別限定，可舉出例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基；環戊基、環己基等環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苯甲基、苯乙基等芳烷基；氯甲基、3-氯丙基等鹵化烷基(鹵烷基)等，較佳為碳原子數1～10之烷基，特佳為甲基。

【0029】R^3為CH_2=CH-COO-$(CH_2)_n$-所示之基或CH_2=C(CH_3)-COO-$(CH_2)_n$-所示之基。於此，n為0～20之整數，較佳為3～10之整數，特佳為3～5之整數。

【0030】在前述平均結構式(1)中為g＞0，藉由在(A)成分中包含為分支結構且具有R^3的單元($R^3SiO_{3/2}$)，可獲得高接著性、高硬度的硬化物。

【0031】(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂係具有分支結

構。$R^1SiO_{3/2}$單元、$R^2SiO_{3/2}$單元、$R^3SiO_{3/2}$單元及$SiO_{4/2}$單元的合計的含量較佳為(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂中之總矽氧烷單元的5莫耳%以上(在前述平均結構式(1)中設為a+b+c+d+e+f+g+h=1時，e+f+g+h≧0.05)，更佳為10莫耳～95莫耳%，特佳為20～60莫耳%。

【0032】此外，(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂，由分離、純化方面而言，GPC(凝膠滲透層析法)所測得之聚苯乙烯換算的重量平均分子量宜為500～100,000的範圍。

【0033】(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂較佳為例如下述平均組成式所示者：

$(R^2_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2_2SiO_{1/2})_b(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$
$(R^2_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2_2SiO_{1/2})_b(R^2_2SiO)_d(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$
$(R^1R^2_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2_2SiO)_d(R^1SiO_{3/2})_e(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$
$(R^2_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2_2SiO)_d(R^1SiO_{3/2})_e(R^2SiO_{3/2})_f(R^3SiO_{3/2})_g$
$(R^2_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2SiO_{3/2})_f(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$

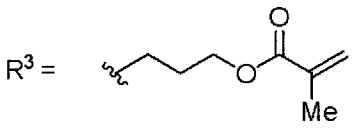
(式中，R^1、R^2、R^3、a,b,c,d,e,f,g及h係與前述平均結構式(1)中的定義相同)。

【0034】作為(A)成分之具體例，可舉出：

$(Me_3SiO_{1/2})_{0.35}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.07}(R^3SiO_{3/2})_{0.14}(SiO_{4/2})_{0.44}$
$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.3}(Me_2SiO)_{0.15}(R^3SiO_{3/2})_{0.14}(SiO_{4/2})_{0.41}$
$(Me_3SiO_{1/2})_{0.2}(Me_2SiO)_{0.03}(ViMeSiO)_{0.1}(ViSiO_{3/2})_{0.2}(R^3SiO_{3/2})_{0.15}(SiO_{4/2})_{0.32}$等。

【0035】此外，上述式中，較佳為

【化2】



。

【0036】(A)成分可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0037】(A)成分與(B)成分的比率亦為本發明重要的因子之一。(A)成分的摻混量，相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份需設為60～90質量份，較佳為65～85質量份，更佳為70～80質量份。(A)成分的摻混量未達60份時，無法獲得作為目標之高硬度；超過90質量份時，則組成物的黏度會顯著提高，而變得不易將組成物作為LED元件等之固晶材料使用。

【0038】

[(B)成分]

(B)成分之有機聚矽氧烷為以緩和由本發明之固晶用矽氧樹脂組成物所構成的硬化物的應力為目的之基底聚合物。(B)成分為1分子中具有乙烯基、

$CH_2=CH-COO-(CH_2)_m-$所示之基及

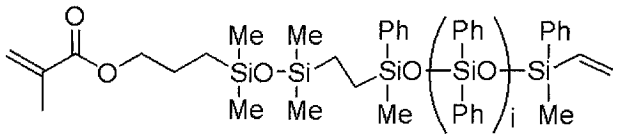
$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_m-$所示之基中的1個以上的直鏈狀有機聚矽氧烷。此等基可僅位於分子鏈末端、及分子鏈非末端部分之任一處，亦可位於其兩處。於此，m為0～20之整數，較佳為3～10之整數，特佳為3～5之整數。

【0039】(B)成分可於矽氧烷主鏈中包含二甲基矽氧烷單元或二苯基矽氧烷單元，可舉出例如兩末端乙烯基封

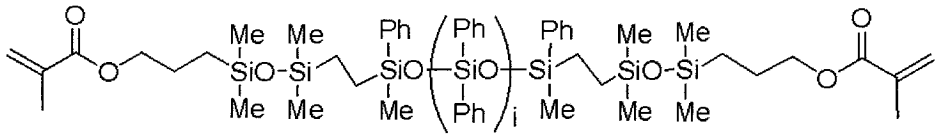
端聚二甲基矽氧烷、兩末端乙烯基封端二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、兩末端乙烯基封端聚二苯基矽氧烷、兩末端甲基丙烯醯基封端聚二甲基矽氧烷、兩末端甲基丙烯醯基封端二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、兩末端甲基丙烯醯基封端聚二苯基矽氧烷、單末端甲基丙烯醯基封端聚二甲基矽氧烷、單末端甲基丙烯醯基封端二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、單末端甲基丙烯醯基封端聚二苯基矽氧烷、單末端乙烯基封端聚二甲基矽氧烷、單末端乙烯基封端二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、單末端乙烯基封端聚二苯基矽氧烷等。

【0040】作為(B)成分，具體而言，較佳為下述通式(3)或(4)所示之有機聚矽氧烷：

【化3】



(3)



(4)

(式(3)及(4)中，i為2～20之整數，較佳為2～10之整數，更佳為2～5之整數)。

【0041】(B)成分可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0042】(B)成分之有機聚矽氧烷宜為藉由旋轉黏度計所測得的在23℃下黏度相當於1,000mPa·s以下的範圍者，更佳為10mPa·s～300mPa·s的範圍。若為1,000mPa·s

以下，則不會有多餘地作為軟段進行作用而使硬化物的硬度降低的疑慮，且作業性亦優良而較佳。

【0043】(B)成分的摻混量，相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份為10～40質量份，較佳為15～35質量份，更佳為20～30質量份。

【0044】

[(C)成分]

(C)成分為一分子中具有2個以上鍵結於矽原子之氫原子(即SiH基)的有機矽化合物，與(A)成分及(B)成分進行矽氫化反應，作為交聯劑進行作用。該有機矽化合物的結構，只要是一分子中具有2個以上鍵結於矽原子之氫原子(即SiH基)者則不特別限制，可使用例如直鏈狀、環狀、支鏈狀、三維網狀構造(樹脂狀)等向來製造的各種有機矽化合物。(C)成分可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0045】此外，(C)成分中亦可包含鍵結於矽原子之有機基。作為鍵結於矽原子之有機基，可例示未取代之一價烴基或鹵素原子(例如氯原子、溴原子)、經含環氧基之基(例如環氧基、環氧丙基、環氧丙氧基)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基)等取代之一價烴基。作為此種取代或未取代之一價烴基，可舉出碳數1～6之烷基、碳數6～10之芳基，更佳為甲基、乙基等。又，具有含環氧基之基及/或烷氧基作為該一價烴基之取代基時，可對本發明之固晶用矽氧樹脂組成物之硬化物進一步賦予接著性。

【0046】於(C)成分中，基於與樹脂的相溶性或高接著性之觀點，較佳包含甲基丙烯酸酯部位或丙烯酸酯部位，於1分子中可為單個或多個。又，酯基所鍵結的碳鏈較佳為碳數1～10之烷基鏈，特佳為碳數2～8之烷基鏈。此等可僅位於分子鏈末端及分子鏈非末端部分之任一處，亦可位於兩處。

【0047】(C)成分之有機矽化合物係於一分子中具有至少2個(通常為2～300個左右)，較佳為3個以上(通常為3～200個左右)的SiH基。當(C)成分之有機矽化合物具有直鏈狀結構或分支狀結構時，此等SiH基可僅位於分子鏈末端及分子鏈非末端部分之任一處，亦可位於其兩處。

【0048】(C)成分之有機矽化合物之一分子中的矽原子數(聚合度)較佳為1～1,000個，更佳為1～200個。再者，(C)成分之有機矽化合物較佳在25℃下為液狀，藉由旋轉黏度計所測得之25℃下的黏度較佳為1～1,000mPa·s，更佳為5～200mPa·s左右。

【0049】作為(C)成分之有機矽化合物，可使用例如下述平均組成式(5)所示者：

$$R^4_jH_kSiO_{(4-j-k)/2} \qquad (5)$$

(式中，R^4為彼此相同或不同的取代或未取代之鍵結於矽原子之烴基，j及k為滿足$0.7 \leqq j \leqq 2.1$、$0.001 \leqq k \leqq 1.0$，且$0.8 \leqq j+k \leqq 3.0$，較佳為$1.0 \leqq j \leqq 2.0$、$0.01 \leqq k \leqq 1.0$且$1.5 \leqq j+k \leqq 2.5$的數)。

【0050】作為R^4之取代或未取代之鍵結於矽原子之一

價烴基，可舉出具體地例示作為未取代或取代之一價烴基的碳數1～6之烷基或鹵烷基、及碳數6～10之芳基等取代或未取代之基等。R^4較佳為芳基、或碳數1～6之鹵烷基。又，R^4亦可為甲基丙烯酸酯基或丙烯酸酯基。

【0051】作為上述平均組成式(5)所示之有機氫矽氧烷，可舉出例如包含至少4個式：R^4HSiO所示之有機氫矽氧烷單元的環狀化合物、式：$R^4{}_3SiO(HR^4SiO)_pSiR^4{}_3$所示之化合物、式：$HR^4{}_2SiO(HR^4SiO)_pSiR^4{}_2H$所示之化合物、式：$HR^4{}_2SiO(HR^4SiO)_p(R^4{}_2SiO)_qSiR^4{}_2H$所示之化合物等。上述式中，$R^4$係與前述相同，p及q為1以上之整數。

【0052】或者，上述平均組成式(5)所示之有機氫矽氧烷亦可為包含式：$H_3SiO_{1/2}$所示之矽氧烷單元、式：R^4HSiO所示之矽氧烷單元及/或、式：$R^4{}_2HSiO_{1/2}$所示之矽氧烷單元者。該有機氫矽氧烷亦可包含不含SiH基之$R^4{}_3SiO_{1/2}$所示之矽氧烷單元、$R^4{}_2SiO$所示之矽氧烷單元、$R^4SiO_{3/2}$所示之矽氧烷單元及/或$SiO_{4/2}$所示之矽氧烷單元。上述式中R^4係與前述相同。

【0053】作為(C)成分之具體例，可舉出1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、參(氫二甲基矽氧烷)甲基矽烷、參(氫二甲基矽氧基)苯基矽烷、甲基氫環聚矽氧烷、甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷環狀共聚物、分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端甲基氫聚矽氧烷、分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端二苯基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端甲基苯基矽氧烷-甲

基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端三甲基矽氧基封端二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端甲基氫聚矽氧烷、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端二甲基矽氧烷-甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端二甲基矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端甲基苯基聚矽氧烷、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端二苯基聚矽氧烷、分子鏈兩末端二甲基氫矽氧基封端二苯基矽氧烷・甲基氫矽氧烷共聚物、在此等各例示化合物中，一部分或全部的甲基經乙基、丙基等其他烷基取代之有機氫聚矽氧烷、由式：$R^4_3SiO_{1/2}$所示之矽氧烷單元、式：$R^4_2HSiO_{1/2}$所示之矽氧烷單元與式：$SiO_{4/2}$所示之矽氧烷單元所構成的有機矽氧烷共聚物、由式：$R^4_2HSiO_{1/2}$所示之矽氧烷單元與式：$SiO_{4/2}$所示之矽氧烷單元所構成的有機矽氧烷共聚物、由式：$R^4HSiO_{2/2}$所示之矽氧烷單元與$R^4SiO_{3/2}$所示之矽氧烷單元及式：$H_3SiO_{1/2}$所示之矽氧烷單元中任一者或兩者所構成的有機矽氧烷共聚物及、由此等有機聚矽氧烷的2種以上所構成的混合物。上述式中的R^4係表示與前述相同的意義。

【0054】(C)成分的摻混量為{(C)成分之SiH基的合

計}/{(A)成分及前述(B)成分中之烯基的合計}所示之莫耳比成為0.2～5.0的量，較佳為成為0.5～2.0的量。

【0055】

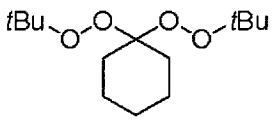
[(D)成分]

(D)成分之有機過氧化物為由有機過氧化物所構成的硬化劑(觸媒)，為可使本發明之固晶用矽氧樹脂組成物硬化而形成矽氧橡膠或樹脂者。藉由添加(D)成分，可促進丙烯醯基或甲基丙烯醯基的聚合而有助於高硬度及接著力的提升。

【0056】作為有機過氧化物，可舉出例如過氧化苯甲醯、過苯甲酸三級丁酯、鄰甲基過氧化苯甲醯、對甲基過氧化苯甲醯、過氧化二(三級丁基)、過氧化二異丙苯、1,1-雙(三級丁基過氧)-3,3,5-三甲基環己烷、1,1-二(三級丁基過氧)環己烷、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己炔、1,6-雙(對甲苯甲醯基過氧羰氧基)己烷、二(4-甲基過氧化苯甲醯)六亞甲基雙碳酸酯等，此等可單獨使用1種或組合使用2種以上。

【0057】作為(D)成分，較佳為下述式(2)所示之有機過氧化物。此外，tBu係表示三級丁基。

【化4】



(2)

【0058】(D)成分的添加量為有效量(即所謂的觸媒

量)，相對於(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂與(B)成分之有機聚矽氧烷的合計量100質量份為0.01～5質量份，較佳摻混0.05～3質量份。

【0059】

[(E)成分]

(E)成分為用來促進(A)成分及/或(B)成分、與(C)成分之矽氫化加成反應的鉑族金屬系觸媒。

【0060】作為(E)成分，可舉出例如鉑、鈀、銠等鉑族金屬、或氯鉑酸、醇改質氯鉑酸、氯鉑酸與烯烴類、乙烯基矽氧烷或乙炔化合物之配位化合物、肆(三苯基膦)鈀、氯參(三苯基膦)銠等鉑族金屬化合物，特佳為鉑化合物。(E)成分可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0061】(E)成分的摻混量為作為矽氫加成化觸媒的有效量，相對於(A)～(C)成分的合計質量，以鉑族金屬元素的質量換算為0.1～1,000ppm的範圍，較佳為1～500ppm的範圍。

【0062】

[其他成分]

於本發明中，以提升強度、調整黏度、賦予觸變性等作為目的，可進一步添加無機填充劑。就無機填充劑而言不特別限定，可舉出BET法所測得之比表面積較佳為50m^2/g以上，更佳為80m^2/g，再更佳為100m^2/g以上的煙霧狀無機氧化物。又，比表面積較佳為300m^2/g以下，更佳為250m^2/g以下。比表面積若為50m^2/g以上，可充分地

看出二氧化矽微粒子等無機填充劑的添加效果；若為300m^2/g以下，則不會有變得不易實施分散於樹脂中之處理的疑慮而較佳。此外，作為無機填充劑，較佳為二氧化矽微粒子，二氧化矽微粒子亦可使用例如使存在於親水性二氧化矽微粒子表面的矽醇基與表面改質劑反應藉此將表面疏水化而成者。作為表面改質劑，可舉出烷基矽烷類之化合物，就其具體例而言，可舉出二甲基二氯矽烷、六甲基矽氮烷、辛基矽烷、二甲基矽油等。

【0063】作為二氧化矽微粒子，可舉出例如發煙二氧化矽。發煙二氧化矽係以燃燒H_2與O_2之混合氣體所生成的1,100～1,400℃火焰使$SiCl_4$氣體氧化、水解來製造。發煙二氧化矽的一次粒子係以平均粒徑為5～50nm左右的非晶質二氧化矽(SiO_2)為主成分的球狀超微粒子，此一次粒子各自凝聚，而形成粒徑為數百nm的二次粒子。發煙二氧化矽由於為超微粒子，而且是藉由驟冷來製作，因此其表面結構係呈現化學活性狀態。

【0064】具體而言，可舉出例如日本AEROSIL股份有限公司製「AEROSIL」(註冊商標)，作為親水性二氧化矽之實例，可舉出「90」、「130」、「150」、「200」、「300」；作為疏水性二氧化矽之實例，則可舉出「R8200」、「R972」、「R972V」、「R972CF」、「R974」、「R202」、「R805」、「R812」、「R812S」、「RY200」、「RY200S」、「RX200」。又，作為TOKUYAMA股份有限公司製「REOLOSIL」(註

冊商標)，可舉出「DM-10」、「DM-20」、「DM-30」。

【0065】上述二氧化矽微粒子的含量，相對於本發明之固晶用矽氧樹脂組成物100質量份，較佳為1～15質量份，更佳為2～10質量份。含量若為1質量份以上，可充分地看出二氧化矽微粒子的添加效果；含量若為15質量份以下，則不會有樹脂黏度增大，而作業性惡化的疑慮而較佳。

【0066】此外，作為其他成分，為確保使用期限，可摻混1-乙炔基環己醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、乙炔基甲基癸基卡必醇、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷等加成反應控制劑。亦可進一步視需求摻混染料、顏料、阻燃劑等，為提升接著力，亦可摻混接著助劑(矽烷耦合劑等)。此等成分可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0067】此外，針對本發明之固晶用矽氧樹脂組成物的硬化條件，不特別限制，一般較佳設為60～180℃、1～5小時的加熱條件。

【0068】本發明之固晶用矽氧樹脂組成物之硬化物，其JIS K6253之蕭耳D硬度較佳為30以上，更佳為50以上。

【0069】於本發明中，係提供一種固晶材料，其係由本發明之固晶用矽氧樹脂組成物所構成。本發明之固晶用矽氧樹脂組成物由於可賦予接著性優良且硬度高的硬化物，而特別有用作為用於LED元件等之固晶材料。

【0070】作為使用本發明之固晶用矽氧樹脂組成物來

固晶LED元件等的方法之一例，可舉出藉由將本發明之組成物填充於注射器，使用分配器在封裝體等基體上以在乾燥狀態下成為厚度5～100μm的方式塗佈後，於組成物上配置LED元件，並使該組成物硬化，而將LED元件固晶於基體上的方法。組成物的硬化，可以例如上述之硬化條件來實施。

【0071】又，於本發明中，係提供一種光半導體裝置，其特徵為具有將固晶材料硬化而得的硬化物。若為此種光半導體裝置，則成為可靠性高的光半導體裝置。

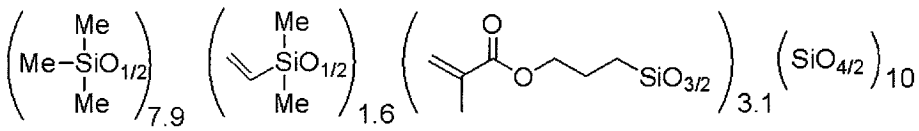
[實施例]

【0072】以下示出實施例及比較例具體地說明本發明，惟本發明不受下述實施例所限制。此外，實施例及比較例中所使用的各成分如下：

【0073】

(A-1)下述平均組成式(6)所示之在23℃下為蠟狀的分支狀有機聚矽氧烷樹脂

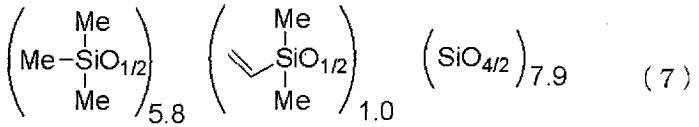
【化5】



(6)

【0074】(A-2)下述平均組成式(7)所示之在23℃下為固體的分支狀有機聚矽氧烷樹脂

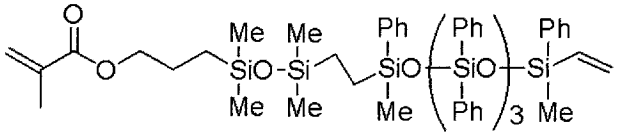
【化6】



（7）

【0075】(B-1)下述式(8)所示之藉由旋轉黏度計所測得的在23℃下黏度為1000mPa·s的直鏈狀有機聚矽氧烷

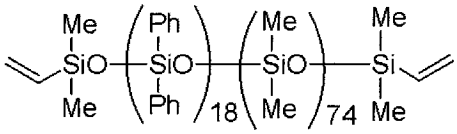
【化7】



（8）

【0076】(B-2)下述式(9)所示之藉由旋轉黏度計在23℃下所測得的黏度為1000mPa·s的直鏈狀有機聚矽氧烷

【化8】

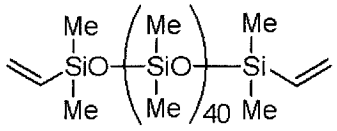


（9）

(式中，各矽氧烷單元的排列順序為任意)。

【0077】(B-3)下述式(10)所示之藉由旋轉黏度計所測得的在23℃下黏度為60mPa·s的直鏈狀有機聚矽氧烷

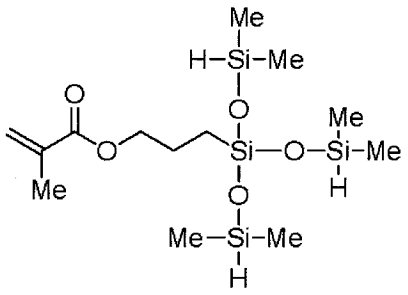
【化9】



（10）

【0078】(C-1)下述式(11)所示之有機氫聚矽氧烷

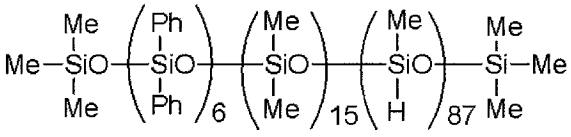
【化１０】



（１１）

【0079】(C-2)下述平均組成式(12)所示之有機氫聚矽氧烷

【化１１】

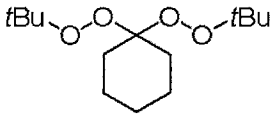


（１２）

(式中，各矽氧烷單元的排列順序為任意)。

【0080】(D)下述式(2)所示之有機過氧化物

【化１２】



（２）

【0081】

(E-1)

六氯鉑酸與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物經甲苯稀釋成鉑含量成為0.5質量%者。

【0082】

(E-2)

六氯鉑酸與1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之錯合物經上述式(10)之有機聚矽氧烷稀釋成鉑含量成為

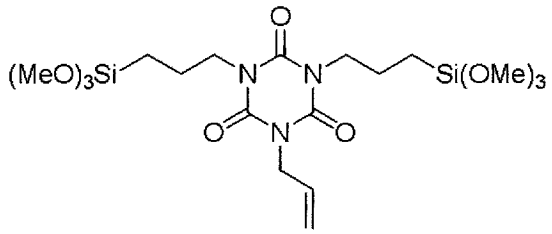
0.04質量%者。

【0083】

(F-1)

下述式(13)所示之接著助劑

【化13】



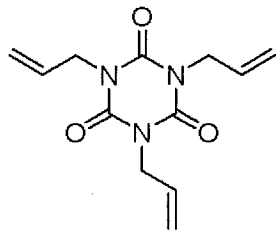
(13)

【0084】

(F-2)

下述式(14)所示之接著助劑

【化14】



(14)

【0085】

(實施例1)

使前述(A-1)75質量份溶於二甲苯，並混合前述(B-1)25質量份、二丁基羥基甲苯0.1質量份。藉由將所得液狀混合物在90℃、10mmHg以下的減壓條件下餾去二甲苯，而得到黏稠狀液體。對此黏稠狀液體100質量份混合1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷3.4質量份、乙炔基甲基癸基卡必醇1質量份、及前述(C-1)18.8質量

份，而得到透明的液狀混合物。對此液狀混合物添加以鉑的質量換算，相對於(A-1)、(B-1)及(C-1)的合計為12ppm的前述(E-1)，並進一步添加前述(F-1)2.4質量份，再攪拌混合前述(F-2)1質量份、REOLOSIL DM30S(TOKUYAMA製)12質量份、及前述(D)0.4質量份而調製矽氧樹脂組成物。

此組成物之{前述(C-1)成分之SiH基的合計}/{前述(A-1)成分及前述(B-1)成分中之Si-乙烯基的合計}所示之莫耳比為1.0。

【0086】

(實施例2)

除於實施例1中，使用前述(B-2)25質量份來替代前述(B-1)25質量份，並使用前述(C-2)12質量份來替代前述(C-1)18.8質量份以外係以與實施例1同樣的程序調製矽氧樹脂組成物。

此組成物之{前述(C-2)成分之SiH基的合計}/{前述(A-1)成分及前述(B-1)成分中之Si-乙烯基的合計}所示之莫耳比為1.0。

【0087】

(比較例1)

使前述(A-2)75質量份溶於二甲苯，並混合前述(B-3)25質量份。藉由將所得液狀混合物在90℃、10mmHg以下的減壓下餾去二甲苯，而得到黏稠狀液體。對此黏稠狀液體100質量份混合1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四

矽氧烷3.4質量份、乙炔基甲基癸基卡必醇1質量份、及前述(C-1)15質量份，而得到透明的液狀混合物。對此液狀混合物添加以鉑的質量換算，相對於(A-2)、(B-3)及(C-1)的合計為12ppm的前述(E-2)，並進一步攪拌混合前述(F-1)2.4質量份、前述(F-2)1質量份、REOLOSIL DM30S(TOKUYAMA製)7質量份、及前述(D)0.4質量份而調製矽氧樹脂組成物。

此組成物之{前述(C-1)成分之SiH基的合計}/{前述(A-2)成分及前述(B-3)成分中之Si-乙烯基的合計}所示之莫耳比為1.0。

【0088】

(比較例2)

除於實施例2中未添加前述(D)成分以外係以與實施例2同樣的程序調製矽氧樹脂組成物。此組成物之{前述(C-2)成分之SiH基的合計}/{前述(A-1)成分及前述(B-1)成分中之Si-乙烯基的合計}所示之莫耳比為1.0。

【0089】

(比較例3)

除於實施例1中，使用前述(A-1)50質量份、前述(B-1)50質量份，並使用前述(C-2)9.7質量份來替代前述(C-1)18.8質量份以外係以與實施例1同樣的程序調製矽氧樹脂組成物。此組成物之{前述(C-2)成分之SiH基的合計}/{前述(A-1)成分及前述(B-1)成分中之Si-乙烯基的合計}所示之莫耳比為1.0。

【0090】將實施例及比較例中之組成物的各成分的摻混量彙整後示於表1。

[表1]

	實施例1	實施例2	比較例1	比較例2	比較例3
A－1	75	75		75	50
A－2			75		
B－1	25				50
B－2		25		25	
B－3			25		
C－1	18.8		15		
C－2		12		12	9.7
D	0.4	0.4	0.4		0.4
E－1(ppm)	12	12		12	12
E－2(ppm)			12		
F－1	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
F－2	1	1	1	1	1
REOLOSIL DM30－S	12	8	7	8	8

於上述表1中，E-1、E-2以外的單元為質量份。

【0091】將實施例及比較例中所得之組成物如下評定，將結果示於表2。

【0092】

[硬度]

針對藉由將所得矽氧樹脂組成物以150℃的熱風循環式烘箱加熱2小時所製作的厚度2mm之硬化物，藉由上島製作所製硬度計D型，依據JIS K6253測定硬度。

【0093】

[接著性(接著強度)]

製作如圖1所示之接著試驗用試片。亦即，以2片氧化鋁陶瓷基板11,12(KDS公司製，寬度25mm×深度50mm×

厚度1mm)之端部重疊5mm的方式，以厚度1mm夾入所得矽氧樹脂組成物，並在150℃加熱2小時而使該矽氧樹脂組成物硬化，而製成由矽氧樹脂組成物之硬化物13黏接(黏接面積25mm×5mm=125mm^2)之由2片氧化鋁陶瓷基板所構成的試片。

【0094】將此試片之氧化鋁陶瓷基板11、12的各端部，朝相反方向(圖1之箭號方向)，使用拉伸試驗機(島津製作所製Autograph)以拉伸速度50mm/分鐘予以拉伸，求出每單位面積的接著強度(MPa)。

【0095】

[表2]

	實施例1	實施例2	比較例1	比較例2	比較例3
硬度(蕭耳D)	73	68	58	30	52
接著力(MPa)	3.9	4.0	2.1	1.6	1.3

【0096】如表2所示，就本發明之固晶用矽氧樹脂組成物(實施例1、2)，可知所得硬化物為高硬度，且接著力優良。另一方面，就(A)成分不具有CH_2=CH-COO-$(CH_2)_n$-基及CH_2=C(CH_3)-COO-$(CH_2)_n$-基的比較例1，雖為堅硬的組成物，但結果接著力較差。就比較例2，其顯示由於未使用(D)成分之有機過氧化物，硬度、接著力皆顯著降低，作為固晶材料的可靠性較低。就比較例3，由於(A)成分的比例減少，其結果硬度降低、及CH_2=CH-COO-$(CH_2)_n$-基及CH_2=C(CH_3)-COO-$(CH_2)_n$-基的含量減少而接著力降低。

【0097】此外，本發明非限定於上述實施形態。上述

實施形態為例示，具有與本發明之申請專利範圍所記載之技術上的思想實質上相同構成，且發揮相同作用效果者無論何者均包含於本發明之技術範圍內。

【符號說明】

【0098】

11、12：氧化鋁陶瓷基板

13：矽氧樹脂組成物之硬化物

201906977

【發明摘要】

【中文發明名稱】

固晶用矽氧樹脂組成物、固晶材料及光半導體裝置

【中文】

本發明課題在於提供一種有用於固晶的矽氧樹脂組成物，其可賦予接著性良好、硬度高且製品可靠性優良的硬化物。

解決手段為一種固晶用矽氧樹脂組成物，其特徵為含有：(A)下述式(1)之在23℃下為蠟狀或固體的三維網狀有機聚矽氧烷樹脂$(R^2_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2_2SiO)_d(R^1SiO_{3/2})_e(R^2SiO_{3/2})_f(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$ (1)；(B)1分子中具有乙烯基、$CH_2=CH-COO-(CH_2)_m-$基及$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_m-$基中的1個以上的直鏈狀有機聚矽氧烷；(C)一分子中具有2個以上之Si-H的有機矽化合物；(D)有機過氧化物；(E)鉑族金屬系觸媒。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種固晶用矽氧樹脂組成物，其特徵為含有：

(A)下述平均結構式(1)所示之在23℃下為蠟狀或固體的三維網狀有機聚矽氧烷樹脂：相對於(A)成分與下述(B)成分的合計100質量份為60～90質量份；

$(R^2{}_3SiO_{1/2})_a(R^1R^2{}_2SiO_{1/2})_b(R^1R^2SiO)_c(R^2{}_2SiO)_d(R^1SiO_{3/2})_e(R^2SiO_{3/2})_f(R^3SiO_{3/2})_g(SiO_{4/2})_h$　　(1)

[式(1)中，R^1表示碳原子數2～10之烯基，R^2表示不具有脂肪族不飽和鍵之可經鹵素原子取代的碳原子數1～12之一價烴基，R^3表示$CH_2=CH-COO-(CH_2)_n-$基或$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_n-$基；n為0～20之整數；又，a、b、c、d、e、f、g及h分別為滿足a≧0、b≧0、c≧0、d≧0、e≧0、f≧0、g＞0、h≧0的數，惟b+c+e＞0，且為滿足a+b+c+d+e+f+g+h=1的數]

(B)1分子中具有乙烯基、$CH_2=CH-COO-(CH_2)_m-$基及$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_m-$基中的1個以上的直鏈狀有機聚矽氧烷(m為0～20之整數)：相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份為10～40質量份；

(C)一分子中具有2個以上鍵結於矽原子之氫原子的有機矽化合物：{(C)成分之SiH基的合計}/{(A)成分及(B)成分中之烯基的合計}所示之莫耳比為0.2～5.0的量；

(D)有機過氧化物：相對於(A)成分之有機聚矽氧烷樹脂及(B)成分之有機聚矽氧烷的合計量100質量份為0.01～5

質量份；

(E)鉑族金屬系觸媒：相對於(A)～(C)成分的合計質量，以鉑族金屬元素的質量換算為0.1～1,000ppm。

【第2項】

如請求項1之固晶用矽氧樹脂組成物，其中前述(A)成分的R^3為$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_3-$基。

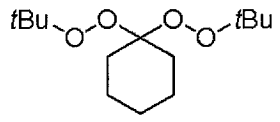
【第3項】

如請求項1或請求項2之固晶用矽氧樹脂組成物，其中前述(B)成分為1分子中具有1個以上的$CH_2=C(CH_3)-COO-(CH_2)_m-$基(m與前述相同)者。

【第4項】

如請求項1至請求項3中任一項之固晶用矽氧樹脂組成物，其中前述(D)成分為下述式(2)所示之有機過氧化物：

【化1】



(2)

。

【第5項】

一種固晶材料，其係由如請求項1至請求項4中任一項之固晶用矽氧樹脂組成物所構成。

【第6項】

一種光半導體裝置，其特徵為具有將如請求項5之固晶材料硬化而得的硬化物。