



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102190776 A

(43) 申请公布日 2011.09.21

(21) 申请号 201110042282.8

H01L 33/56(2010.01)

(22) 申请日 2011.02.18

H01L 31/0203(2006.01)

(30) 优先权数据

2010-034131 2010.02.18 JP

(71) 申请人 日东电工株式会社

地址 日本大阪

(72) 发明人 野吕弘司 内田贵大 后藤千里

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 杨海荣 穆德骏

(51) Int. Cl.

C08G 59/20(2006.01)

C08G 77/18(2006.01)

C08L 83/04(2006.01)

C08L 63/00(2006.01)

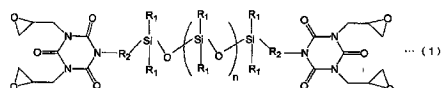
权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

光半导体元件封装用热固性树脂组合物及其固化材料、以及利用其获得的光半导体装置

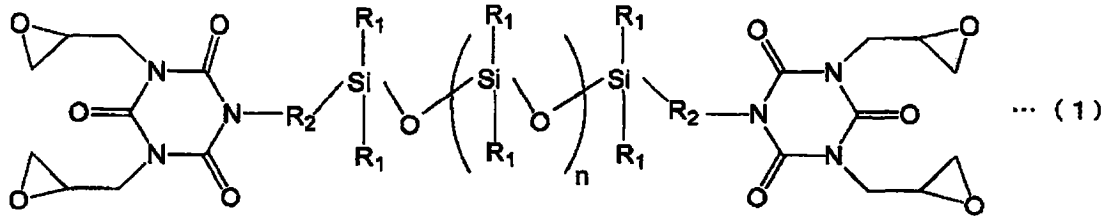
(57) 摘要

本发明涉及一种光半导体元件封装用热固性树脂组合物及其固化材料、以及利用其获得的光半导体装置。所述热固性树脂组合物包含如下成分(A)~(D): (A)由如下通式(1)表示的含环氧基的硅氧烷化合物,式中R₁是具有1~10个碳原子的一价烃基,R₂是具有1~20个碳原子的二价烃基且其内部可以含有醚性或酯性氧原子,n是0~20的整数;(B)酸酐固化剂;(C)可热缩合的有机硅氧烷;及(D)固化促进剂。



1. 一种光半导体元件封装用热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物包含如下成分(A)~(D):

(A) 由如下通式(1)表示的含环氧基的硅氧烷化合物:



式中 R_1 是具有 1~10 个碳原子的一价烃基, R_2 是具有 1~20 个碳原子的二价烃基且其内部可以含有醚性或酯性氧原子, n 是 0~20 的整数;

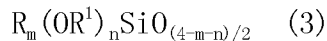
- (B) 酸酐固化剂;
 (C) 可热缩合的有机硅氧烷;及
 (D) 固化促进剂。

2. 根据权利要求 1 的光半导体元件封装用热固性树脂组合物,其除了含有所述成分(A)~(D)之外,还含有如下成分(E):

(E) 不同于所述成分(A)的一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂。

3. 根据权利要求 1 的光半导体元件封装用热固性树脂组合物,其中设定所述成分(B)的含量,使得相对于全部热固性树脂组合物中的每一当量环氧基,所述成分(B)中酸酐基的量在 0.5~1.5 当量的范围内。

4. 根据权利要求 1 的光半导体元件封装用热固性树脂组合物,其中所述成分(C)是由如下通式(3)表示的聚有机硅氧烷:



式中 R 是具有 1~18 个碳原子的取代或未取代的饱和一价烃基且 R 可以相同或不同, R^1 是氢原子或具有 1~6 个碳原子的烷基且 R^1 可以相同或不同, m 和 n 各自是 0~3 的整数。

5. 一种光半导体元件封装用热固性树脂组合物的固化材料,所述固化材料通过热固化权利要求 1 所述的光半导体元件封装用热固性树脂组合物而获得。

6. 一种光半导体装置,其通过利用权利要求 1 所述的光半导体元件封装用热固性树脂组合物来树脂封装光半导体元件而获得。

7. 一种光半导体装置,其通过利用权利要求 5 所述的光半导体元件封装用热固性树脂组合物的固化材料来树脂封装光半导体元件而获得。

光半导体元件封装用热固性树脂组合物及其固化材料、以及利用其获得的光半导体装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种待用于封装光半导体元件如发光元件和光接收传感器的光半导体元件封装用热固性树脂组合物,且涉及其固化材料和利用其获得的光半导体装置。

背景技术

[0002] 迄今,作为用于封装光半导体元件如发光元件和光接收传感器的树脂组合物,需要作为树脂封装部分的所述组合物的固化产物具有透明性,这使得利用环氧树脂如双酚 A 型环氧树脂和固化剂如酸酐获得的环氧树脂组合物得到普遍使用。

[0003] 然而,近年来,在发光元件中亮度已得到提高,且光接收传感器已普遍应用在车载应用中及作为蓝光(注册商标)磁盘兼容装置用的拾取器。因此,已经需要比以前具有更高的耐热变色性和耐光性的封装用热固性树脂组合物。

[0004] 作为改进上述光半导体装置用环氧树脂组合物的耐热性或耐光性的方法,迄今已经采用了如下方法:提高利用多官能环氧树脂获得的固化材料的玻璃化转变温度(在下文中有时称为“T_g”)的方法;及通过利用脂环族环氧树脂的光吸收来抑制光劣化的方法(例如,参见专利文献 1 和 2)。

[0005] 另一方面,为了获得比环氧树脂更高的耐光性,作为高耐光性封装树脂,利用环氧改性的硅树脂的光半导体用热固性树脂组合物,以及混合有环氧树脂组合物和硅树脂的复合封装材料近来备受注目(例如,参见专利文献 3 和 4)。

[0006] 专利文献 1:JP-A-2002-226551

[0007] 专利文献 2:JP-A-2003-277473

[0008] 专利文献 3:JP-A-2002-324920

[0009] 专利文献 4:JP-A-2006-213762

发明内容

[0010] 然而,通常,在如上为了改进耐热性和耐光性而将多官能环氧树脂或脂环族环氧树脂与硅树脂的混合物用作热固性树脂组合物的情况下,导致树脂成形产物(固化材料)的强度下降,从而使得存在如下担心:即例如,在通过用树脂封装而获得的光半导体装置的焊料回流或诸如温度循环的试验期间,在封装树脂(固化材料)中可能出现由于热收缩而造成的裂纹形成的问题。

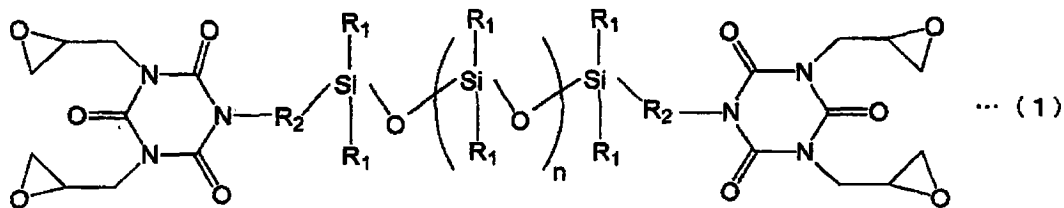
[0011] 鉴于这种情形而设计了本发明,且其目的是提供一种光半导体元件封装用热固性树脂组合物及其固化材料、以及利用其的光半导体装置,所述热固性树脂组合物抑制了在光半导体装置的制造时树脂裂纹的形成且低应力性和耐光性优异。

[0012] 即,本发明涉及如下项(1)~(7)。

[0013] (1) 一种光半导体元件封装用热固性树脂组合物,所述热固性树脂组合物包含如下成分(A)~(D):

[0014] (A) 由如下通式 (1) 表示的含环氧基的硅氧烷化合物：

[0015]



[0016] 式中 R_1 是具有 1 ~ 10 个碳原子的一价烃基, R_2 是具有 1 ~ 20 个碳原子的二价烃基且其内部可以含有醚性或酯性氧原子, n 是 0 ~ 20 的整数；

[0017] (B) 酸酐固化剂；

[0018] (C) 可热缩合的有机硅氧烷；及

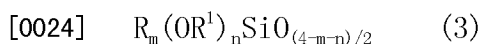
[0019] (D) 固化促进剂。

[0020] (2) 根据 (1) 的光半导体元件封装用热固性树脂组合物, 其除了含有所述成分 (A) ~ (D) 之外, 还含有如下成分 (E)：

[0021] (E) 不同于所述成分 (A) 的一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂。

[0022] (3) 根据 (1) 或 (2) 的光半导体元件封装用热固性树脂组合物, 其中设定所述成分 (B) 的含量, 使得相对于全部热固性树脂组合物中的每一当量环氧基, 所述成分 (B) 中酸酐基的量在 0.5 ~ 1.5 当量的范围内。

[0023] (4) 根据 (1) ~ (3) 中任一项的光半导体元件封装用热固性树脂组合物, 其中所述成分 (C) 是由如下通式 (3) 表示的聚有机硅氧烷：



[0025] 式中 R 是具有 1 ~ 18 个碳原子的取代或未取代的饱和一价烃基且 R 可以相同或不同, R^1 是氢原子或具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基且 R^1 可以相同或不同, m 和 n 各自是 0 ~ 3 的整数。

[0026] (5) 一种光半导体元件封装用热固性树脂组合物的固化材料, 所述固化材料通过热固化 (1) ~ (4) 中任一项所述的光半导体元件封装用热固性树脂组合物而获得。

[0027] (6) 一种光半导体装置, 其通过利用 (1) ~ (4) 中任一项所述的光半导体元件封装用热固性树脂组合物来树脂封装光半导体元件而获得。

[0028] (7) 一种光半导体装置, 其通过利用 (5) 中所述的光半导体元件封装用热固性树脂组合物的固化材料来树脂封装光半导体元件而获得。

[0029] 本发明人进行了深入研究以获得如下光半导体元件封装用热固性树脂组合物, 所述组合物有效地抑制了在以利用多官能环氧树脂或脂环族环氧树脂的封装材料来树脂封装时可能出现的裂纹形成, 且低应力性和耐光性优异。结果, 他们发现, 当组合使用由上述通式 (1) 表示的含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 和可热缩合的有机硅氧烷 [成分 (C)] 时, 除了源自上述含环氧基的硅氧烷化合物的挠性之外, 还赋予了源自上述有机硅氧烷的优异耐光性和耐热性, 因此两种成分的组合使用所实现的协同效应赋予了由改进低应力性的效果而造成的优异耐回流破裂 (reflow-cracking) 性和耐光性, 从而实现期望目的。因而, 他们完成了本发明。

[0030] 因而, 本发明在于光半导体元件封装用热固性树脂组合物, 所述组合物包含所述特定的含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)]、酸酐固化剂 [成分 (B)]、可热缩合的有机硅

氧烷 [成分 (C)] 以及固化促进剂 [成分 (D)]。因此,可以形成保持高玻璃化转变温度 (T_g) 并具有优异的强度和挠性的透明固化材料,且还获得了具有优异的耐热变色性和耐光性的透明固化材料。因此,通过利用所述热固性树脂组合物来树脂封装光半导体元件,获得了具有高可靠性的光半导体装置,所述光半导体装置具有耐回流破裂性和耐光性两者。

[0031] 此外,当除了上述各成分之外,还使用不同于所述成分 (A) 的一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂 [成分 (E)] 时,能够容易地控制与固化剂的反应性,且能够容易地进行获得的固化材料的玻璃化转变温度 (T_g) 和弹性模量的控制。

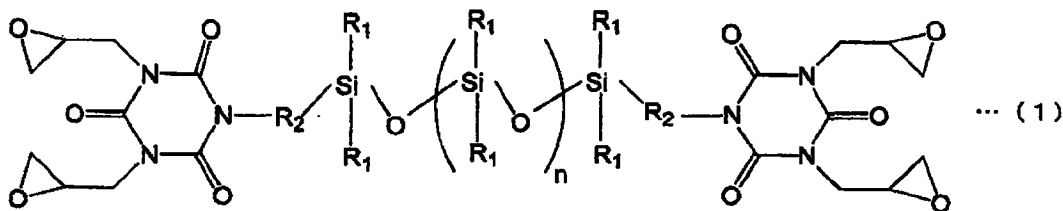
[0032] 当设定上述酸酐固化剂 [成分 (B)] 的含量,使得相对于全部热固性树脂组合物中的每一当量环氧基,酸酐固化剂 [成分 (B)] 中酸酐基的量在特定范围内时,能够将热固性树脂组合物的固化速率设定在适当速率,并且还可以抑制固化材料玻璃化转变温度 (T_g) 的下降和其耐湿性的下降。

具体实施方式

[0033] 本发明的光半导体元件封装用热固性树脂组合物 (在下文中有时称为“热固性树脂组合物”) 利用如下成分获得:特定的含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)]、酸酐固化剂 [成分 (B)]、可热缩合的有机硅氧烷 [成分 (C)] 以及固化促进剂 [成分 (D)]。通常,组合物以液体、粉末或经过由粉末压片形成的片的形式充当封装材料。

[0034] 所述特定的含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 由如下通式 (1) 表示:

[0035]



[0036] 式中 R₁ 是具有 1 ~ 10 个碳原子的一价烷基, R₂ 是具有 1 ~ 20 个碳原子的二价烷基且其内部可以含有醚性或酯性氧原子, n 是 0 ~ 20 的整数。

[0037] 在上式 (1) 中, R₁ 是具有 1 ~ 10 个碳原子的一价烷基。这种烷基的实例包括直链烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、己基、辛基、异辛基和癸基, 脂族烷基如环己基, 及芳族烷基如苯基。这些 R₁ 基团可以相同或不同。

[0038] 在上式 (1) 中, R₂ 是具有 1 ~ 20 个碳原子的二价烷基且其内部可以含有醚性或酯性氧原子。这种烷基的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚己基、亚辛基和亚癸基。这些 R₂ 基团可以彼此相同或不同。

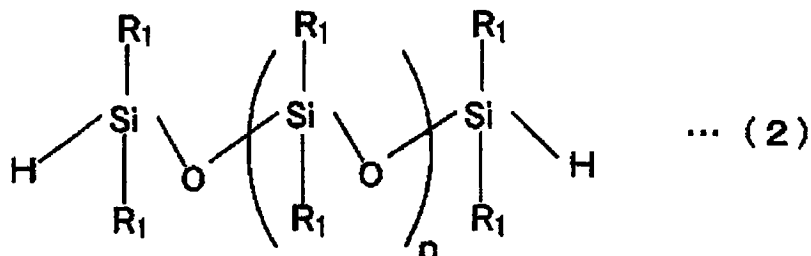
[0039] 此外,在上式 (1) 中,重复数 n 是 0 ~ 20 的整数。优选的是 1 ~ 10 的整数,特别优选的是 4 ~ 8 的整数。

[0040] 所述含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 的环氧当量优选是 150 ~ 1000g/当量。当该环氧当量太小时,直链硅氧烷键太短,从而使得存在如下担心:所获得的固化材料的应力下降可能不足。此外,当该环氧当量太大时,直链硅氧烷键太长,从而使得存在如下担心:反应性和与其它成分的相容性可能被削弱。

[0041] 所述含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 在 25°C 下可以是例如液体或固体。在上述化合物是固体的情况下,从与其它共混成分熔融混合的观点来看,其软化点优选是 150°C 以下,特别优选是 120°C 以下。

[0042] 由上述通式 (1) 表示的含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 可以例如通过由如下通式 (2) 表示的硅氧烷化合物与一个分子中具有一个双键的异氰脲酸 N', N'' - 二缩水甘油酯化合物的反应而获得:

[0043]



[0044] 式中 R₁ 是具有 1 ~ 10 个碳原子的一价烷基, n 是 0 ~ 20 的整数。

[0045] 作为所述一个分子中具有一个双键的异氰脲酸 N', N'' - 二缩水甘油酯化合物,从提高耐热性的观点来看,更优选使用异氰脲酸 N- 烯丙基 -N', N'' - 二缩水甘油酯。上述式 (2) 中的 R₁ 和 n 对应于上述式 (1) 中的 R₁ 和 n。

[0046] 要与上述成分 (A) 组合使用的酸酐固化剂 [成分 (B)] 的实例包括邻苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、苯均四酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、纳迪克酸酐、戊二酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐和甲基四氢邻苯二甲酸酐。这些酸酐可以单独使用或以其两种以上的组合使用。在这些酸酐固化剂中,优选的是,单独或以其两种以上的组合使用邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐和甲基六氢邻苯二甲酸酐。优选的酸酐固化剂 [成分 (B)] 的分子量是约 140 ~ 200 且是无色或浅黄色酸酐固化剂。

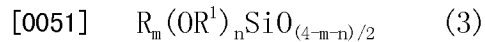
[0047] 设定所述含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 和酸酐固化剂 [成分 (B)] 的含量,使得相对于含有含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 的热固性树脂组合物中所包含的每一当量环氧基,酸酐固化剂 [成分 (B)] 中能够与环氧基反应的活性基团 (酸酐基或羟基) 的量优选是 0.5 ~ 1.5 当量,更优选是 0.7 ~ 1.2 当量。其理由如下。在活性基团的量太小的情况下,存在热固性树脂组合物具有降低的固化速率并得到玻璃化转变温度 (T_g) 下降的固化材料的趋势。在活性基团的量太大的情况下,耐湿性倾向于降低。

[0048] 根据其目的和用途,可以将不同于上述酸酐固化剂的环氧树脂用固化剂用作酸酐固化剂 [成分 (B)]。这种其它固化剂的实例包括酚固化剂、胺固化剂、通过用醇部分酯化上述酸酐固化剂而获得的固化剂以及羧酸固化剂如六氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸和甲基六氢邻苯二甲酸。这些固化剂可以单独使用或者可以使用上述固化剂和酚固化剂的组合。例如,当组合使用羧酸固化剂时,所述组合使用能够提高固化速率并能够改进产率。另外,在使用这些固化剂的情况下,其含量可以与在使用上面示出的酸酐固化剂 [成分 (B)] 的情况下的含量 (当量比) 相同。

[0049] 要与成分 (A) 和成分 (B) 组合使用的可热缩合的有机硅氧烷 [成分 (C)] 可以是能够与树脂成分熔融混合的任何有机硅氧烷,且能够使用各种聚有机硅氧烷,即,在室温 (约 25°C) 下是不含溶剂的固体或液体的聚有机硅氧烷。这种有机硅氧烷可以是能够以纳米级

均匀地分散在热固性树脂组合物的固化材料中的任何有机硅氧烷。

[0050] 上述可热缩合的有机硅氧烷 [成分 (C)] 的实例包括其中作为其成分的硅氧烷单元由如下通式 (3) 表示的可热缩合的有机硅氧烷：



[0052] 式中 R 是具有 1 ~ 18 个碳原子的取代或未取代的饱和一价烃基且 R 可以相同或不同, R¹ 是氢原子或具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基且 R¹ 可以相同或不同, m 和 n 各自是 0 ~ 3 的整数。

[0053] 其实例包括每个分子具有至少一个硅键合的羟基或烷氧基且其中所述硅键合的一价烃基 (R) 的至少 10 摩尔%是取代或未取代的芳族烃基的聚有机硅氧烷。

[0054] 在式 (3) 中, 由 R 表示的具有 1 ~ 18 个碳原子的取代或未取代的饱和一价烃基中, 不饱和一价烃基的实例具体包括直链或支化的烷基如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基和癸基; 环烷基如环戊基、环己基、环辛基、二环戊基和十氢萘基; 以及芳族基团如芳基例如苯基、萘基、四氢萘基、甲苯基和乙基苯基, 及芳烷基例如苄基、苯乙基、苯丙基和甲基苄基。

[0055] 另一方面, 在上述式 (3) 的 R 中, 取代的饱和一价烃基的实例具体包括其中部分或全部氢原子被卤原子、氰基、氨基、环氧基等取代的烃基。其具体实例包括取代的烃基如氯甲基、2-溴乙基、3,3,3-三氟丙基、3-氯丙基、氯苯基、二溴苯基、二氟苯基、β-氰乙基、γ-氰丙基和 β-氰丙基。

[0056] 从对上述含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 的亲亲和性和要获得的热固性树脂组合物的性能的观点来看, 所述有机硅氧烷 [成分 (C)] 是其中式 (3) 中的 R 优选是烷基或芳基的有机硅氧烷。当 R 是烷基时, 更优选的烷基是上面作为实例示出的具有 1 ~ 3 个碳原子的烷基。特别优选的是甲基。特别优选的芳基是苯基。在每个硅氧烷单元或在多个硅氧烷单元中, 式 (3) 中由 R 表示的基团可以相同或不同。

[0057] 在上述有机硅氧烷 [成分 (C)] 中, 优选的是, 在由式 (3) 表示的结构中硅键合的一价烃基 (R) 的至少 10 摩尔%应选自芳族烃基。其理由如下。在芳族烃基的量太小的情况下, 有机硅氧烷对环氧树脂的亲亲和性不足, 从而使得当将有机硅氧烷溶解或分散在含环氧基的硅氧烷化合物中时, 获得不透明的树脂组合物, 且所述树脂组合物倾向于得到如下要获得的热固性树脂组合物的固化材料, 其在耐光退化性和物理性能方面未带来充分的效果。这种芳族烃基的含量更优选是 30 摩尔%以上, 特别优选是 40 摩尔%以上。芳族烃基的含量的上限是 100 摩尔%。

[0058] 式 (3) 中的 (OR¹) 是羟基或烷氧基。当 (OR¹) 是烷氧基时, R¹ 的实例包括上面作为上述 R 的实例列举的具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基。更具体地说, R¹ 的实例包括甲基、乙基和异丙基。在每个硅氧烷单元中或在多个硅氧烷单元中, 由这些基团表示的基团可以相同或不同。

[0059] 优选的是, 上述有机硅氧烷 [成分 (C)] 的每一个分子中应具有至少一个硅键合的羟基或烷氧基, 即, 所述有机硅氧烷应该在构成有机硅氧烷的硅氧烷单元的至少一个中具有式 (3) 的 (OR¹) 基团。其理由如下。在有机硅氧烷既没有羟基又没有烷氧基的情况下, 该有机硅氧烷对环氧树脂的亲亲和性不足。此外, 所获得的热固性树脂组合物不易于得到具有充分物理性能的固化材料, 这可能是由于羟基或烷氧基在环氧树脂的固化反应中起到某

些作用,尽管其机理仍不清楚。按 OH 基换算,优选设定所述有机硅氧烷 [成分 (C)] 中硅键合的羟基或烷氧基的量,使得其在 0.1 ~ 15 重量% 的范围内,且羟基或烷氧基的量更优选是 1 ~ 10 重量%。其理由如下。在羟基或烷氧基的量在所述范围外的情况下,有机硅氧烷对含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 的亲水性差。特别地,当其量太大(例如,超过 15 重量%) 时,存在可能发生自脱水反应或脱醇反应的可能性。

[0060] 在式 (3) 中,各自表示重复数的 m 和 n 各自是 0 ~ 3 的整数。各自表示重复数的数字 m 和 n 从硅氧烷单元至硅氧烷单元不同。下面对构成有机硅氧烷的硅氧烷单元进行更详细地解释。所述单元包括由如下通式 (4) ~ (7) 表示的单元 A1 ~ A4。

[0061] 单元 A1 : $(R)_3SiO_{1/2}$ (4)

[0062] 单元 A2 : $(R)_2(OR^1)_nSiO_{(2-n)/2}$ (5)

[0063] 在式 (5) 中, n 是 0 或 1。

[0064] 单元 A3 : $(R)(OR^1)_nSiO_{(3-n)/2}$ (6)

[0065] 在式 (6) 中, n 是 0、1 或 2。

[0066] 单元 A4 : $(OR^1)_nSiO_{(4-n)/2}$ (7)

[0067] 在式 (7) 中, n 是 0 ~ 3 的整数。

[0068] 在式 (4) ~ (7) 中, R 是具有 1 ~ 18 个碳原子的取代或未取代的饱和一价烷基且 R 可以相同或不同。 R^1 可以是氢原子或具有 1 ~ 6 个碳原子的烷基且 R^1 可以相同或不同。

[0069] 即,硅氧烷单元根据式 (3) 的 m 分类: $m = 3$ 的情况相当于由式 (4) 表示的单元 A1 ; $m = 2$ 的情况相当于由式 (5) 表示的单元 A2 ; $m = 1$ 的情况相当于由式 (6) 表示的单元 A3 ;及 $m = 0$ 的情况相当于由式 (7) 表示的单元 A4。在这些单元中,由式 (4) 表示的单元 A1 是仅具有一个硅氧烷键且构成端基的结构单元。由式 (5) 表示的单元 A2 是当 n 为 0 时具有两个硅氧烷键且构成直链硅氧烷键的结构单元。当由式 (6) 表示的单元 A3 中的 n 是 0 时和当由式 (7) 表示的单元 A4 中的 n 是 0 或 1 时,则每个单元是能够具有三个或四个硅氧烷键且赋予支化结构或交联结构的结构单元。

[0070] 在所述有机硅氧烷 [成分 (C)] 中,优选的是,已经如下面 (a) ~ (d) 所示对分别由式 (4) ~ (7) 表示的单元 A1 ~ A4 的比例进行设定。

[0071] (a) 单元 A1 : 0 ~ 30 摩尔%

[0072] (b) 单元 A2 : 0 ~ 80 摩尔%

[0073] (c) 单元 A3 : 20 ~ 100 摩尔%

[0074] (d) 单元 A4 : 0 ~ 30 摩尔%

[0075] 更优选的是,单元 A1 和单元 A4 的比例应该是 0 摩尔%,单元 A2 的比例应该是 5 ~ 70 摩尔%,且单元 A3 的比例应该是 30 ~ 100 摩尔%。这样的比例范围是更优选的,因为通过设定单元 A1 ~ A4 的比例使得其在上述范围内,所以获得了能够赋予(保持)固化材料适度的硬度和适当的弹性模量的效果。

[0076] 所述有机硅氧烷 [成分 (C)] 由相互组合或连续组合的那些构成单元构成。硅氧烷单元的聚合度优选在 6 ~ 10,000 的范围内。所述有机硅氧烷 [成分 (C)] 的状态取决于聚合度和交联度,且可以是液体或固体。

[0077] 具有由式 (3) 表示的这种硅氧烷单元的有机硅氧烷可以如下制造。例如,通过使用有机硅烷和有机硅氧烷中的至少一种进行反应,例如在溶剂如甲苯的存在下进行水解而获

得所述有机硅氧烷。特别地,常用的方法是对有机氯硅氧烷或有机烷氧基硅氧烷进行水解/缩合。“有机”基团是与式(3)中的R一致的基团如烷基或芳基。由式(4)~(7)表示的单元A1~A4分别与用作原料的硅烷的结构相关联。例如,在氯硅烷的情况下,使用三有机氯硅烷得到由式(4)表示的单元A1,使用二有机氯硅烷得到由式(5)表示的单元A2,使用有机氯硅烷得到由式(6)表示的单元A3,使用四氯硅烷得到由式(7)表示的单元A4。在式(3)和(5)~(7)中,由(OR¹)表示的硅键合的取代基是未缩合的水解残基。

[0078] 在所述有机硅氧烷[成分(C)]在常温下是固体的情况下,从与热固性树脂组合物的熔融混合性的观点来看,其软化点(流动点)优选是150℃以下,特别优选是120℃以下。

[0079] 优选的是,应设定所述有机硅氧烷[成分(C)]的含量,使得基于全部热固性树脂组合物,其在5~60重量%的范围内。鉴于有机硅氧烷提高组合物线性膨胀系数的事实,特别优选地,其含量在10~40重量%的范围内。其理由如下。在成分(C)的含量太低的情况下,存在耐热性和耐光退化性降低的趋势。在成分(C)的含量太高的情况下,存在所得热固性树脂组合物得到本身相当脆的固化材料的趋势。

[0080] 要与上述成分(A)~(C)组合使用的固化促进剂[成分(D)]的实例包括叔胺如1,8-二氮杂-双环[5.4.0]十一碳-7-烯、三亚乙基二胺、三-2,4,6-二甲基氨基苯酚和N,N-二甲基苄胺,咪唑如2-乙基-4-甲基咪唑和2-甲基咪唑,磷化合物如三苯基磷、四苯基磷四苯基硼酸盐和四正丁基磷-0,0-二乙基二硫代磷酸酯(phosphoronedithioate),季铵盐,有机金属盐,及其衍生物。这些可以单独使用或以其两种以上的组合使用。在这些固化促进剂中,优选的是,使用叔胺如N,N-二甲基苄胺和三-2,4,6-二甲基氨基苯酚的辛酸盐、铈盐等。

[0081] 优选的是,基于100重量份含环氧基的成分,应该将所述固化促进剂[成分(D)]的含量设定为0.01~8.0重量份,所述含环氧基的成分包含含环氧基的硅氧烷化合物[成分(A)]。更优选地,其含量是0.1~3.0重量份。其理由如下。当固化促进剂的含量太小时,存在未获得充分的固化促进效果的情况。当固化促进剂的含量太大时,存在在所得固化材料中观察到变色的趋势。

[0082] 在本发明的热固性树脂组合物中,除了成分(A)~(D)之外,还能够使用不同于上述成分(A)的一个分子中具有两个以上环氧基的环氧树脂[成分(E)]。通过由此组合使用所述环氧树脂[成分(E)],可以容易地控制与固化剂的反应性,并且还可以容易地控制所得固化材料的玻璃化转变温度(T_g)和弹性模量。

[0083] 所述环氧树脂[成分(E)]的实例包括酚醛清漆型环氧树脂如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂和甲酚酚醛清漆型环氧树脂,脂环族环氧树脂,含氮的环状环氧树脂如异氰脲酸三缩水甘油酯和乙内酰脲环氧树脂,氢化的双酚A型环氧树脂,脂族环氧树脂,缩水甘油醚型环氧树脂,双酚S型环氧树脂,作为低水吸收性固化型环氧树脂主流的联苯型环氧树脂,双环环型环氧树脂,及萘型环氧树脂。这些可以单独使用或以其两种以上的组合使用。在这些环氧树脂中,从固化材料的透明性和耐变色性及与上述含环氧基的硅氧烷化合物[成分(A)]的熔融混合性优异的观点来看,优选的是,单独或以其组合使用脂环族环氧树脂(例如,由大赛璐化学工业株式会社(Daicel Chemical Industries, Ltd.)制造的Celoxide 2021P或Celloxide2081)或异氰脲酸三缩水甘油酯。

[0084] 上述环氧树脂[成分(E)]在常温下可以是固体或液体,并且通常,要使用的环氧

树脂的平均环氧当量优选是 90 ~ 1000。在固体环氧树脂的情况下,软化点优选是 160°C 以下。其理由如下。当环氧当量太小时,热固性树脂组合物的固化材料有时变脆。当环氧当量太大时,固化材料的玻璃化转变温度 (T_g) 在某些情况下倾向于变低。

[0085] 上述环氧树脂 [成分 (E)] 的比例按照所述含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 与所述酸酐固化剂 [成分 (B)] 的上述比例设定,且优选设定所述比例,使得相对于除了含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 以外还含有上述环氧树脂 [成分 (E)] 的热固性树脂组合物中的每一当量环氧树脂,酸酐固化剂 [成分 (B)] 中能够与环氧基反应的活性基团(酸酐基或羟基)是 0.5 ~ 1.5 当量,更优选是 0.7 ~ 1.2 当量。

[0086] 此外,在上述环氧树脂 [成分 (E)] 和上述含环氧基的硅氧烷化合物 [成分 (A)] 的总量中,优选将所述环氧树脂 [成分 (E)] 的比例设定为 75 重量%以下,特别优选为 50 重量%以下。其理由如下。在所述环氧树脂 [成分 (E)] 的比例太大的情况下,观察到耐回流破裂性差的趋势。

[0087] 如果需要的话,除了含有上述成分 (A) ~ (D) 之外,本发明的热固性树脂组合物还可以适当含有各种添加剂如劣化抑制剂、改性剂、消泡剂、匀染剂、防粘剂、染料等。

[0088] 劣化抑制剂的实例包括劣化抑制剂如酚化合物、胺化合物、有机硫化合物及磷化合物。改性剂的实例包括各种改性剂如包括乙二醇的二醇、有机硅及醇。消泡剂的实例包括各种消泡剂如有机硅。

[0089] 此外,如果需要的话,本发明的热固性树脂组合物进一步含有各种无机填料如二氧化硅粉末、玻璃料 (glass flits)、二氧化钛及颜料。

[0090] 此外,在本发明中的光半导体装置是发射波长为紫外至蓝色的光的发光装置的情况下,可以通过将磷光体作为波长转换材料分散到热固性树脂组合物中或通过将磷光体放置在发光元件附近来形成白色发射装置。

[0091] 例如,本发明的热固性树脂组合物可以例如通过以如下方式制备组合物而以液体、粉末或经过由粉末压片形成的片的形式获得。即,为了获得液体热固性树脂组合物,例如可以适当共混上述成分即上述成分 (A) ~ (D)、进一步的成分 (E)、及根据需要待共混的各种添加剂。此外,为了获得呈粉末或经过由粉末压片形成的片的形式的热固性树脂组合物,例如将上述成分适当共混并初步混合,接着利用捏合机捏合并熔融混合所得的混合物。随后,可以通过将所得混合物冷却至室温,然后在进行老化工艺后粉碎冷却产物而制备粉末状热固性树脂组合物。如果需要的话,可以通过将上述粉末状热固性树脂组合物压片而形成片。

[0092] 将由此获得的本发明的热固性树脂组合物用作用于光半导体元件如发光二极管 (LED)、各种传感器和电荷耦合装置 (CCD) 的封装材料,及用作光半导体装置用形成构件如用于形成包括白反射板在内的反射板的材料。即,利用本发明的热固性树脂组合物封装光半导体元件可以通过用于封装光半导体元件的方法如转移成形或注射成形、灌封、涂布或浇铸来进行。当本发明的热固性树脂组合物是液体时,可以将所述热固性树脂组合物用作所谓的双液体型,从而使得单独储存至少环氧树脂和固化促进剂并在使用前立即混合。当本发明的热固性树脂组合物在进行了预定的老化工艺后呈粉末或片的形式时,在成分的熔化和混合时以“B 阶段”的状态(半固化状态)提供上述成分,且在使用时可以对产物进行加热并使其熔化。

[0093] 利用本发明的热固性树脂组合物的光半导体装置可以通过如上所述的光半导体

元件的树脂封装来制造。成形条件（热固性树脂组合物的固化条件）的实例包括由在 130℃～180℃ 下热固化 2～8 分钟和随后在 130℃～180℃ 下后固化 1～5 小时构成的条件。

[0094] 实施例

[0095] 下面将实施例连同比较例一起给出。然而，不应该将本发明理解为限于如下实施例。

[0096] 首先，在树脂组合物的制造之前，准备或制造下面示出的成分。

[0097] 环氧树脂 a：异氰脲酸 1,3,5-三缩水甘油酯（环氧当量：100g/当量，熔点：100℃）

[0098] 环氧树脂 b：2,2-二（羟甲基）-1-丁醇与 1,2-环氧-4-(2-氧杂环丙烷基)环己烷的加合物（环氧当量：185g/当量，软化点：85℃）

[0099] 酸酐：甲基六氢邻苯二甲酸酐（酸当量：168g/当量）

[0100] 固化促进剂：N,N-二甲基苄胺

[0101] 聚有机硅氧烷：

[0102] 向烧瓶中引入 206g (50mol%) 苯基三甲氧基硅烷和 126g (50mol%) 二甲基二甲氧基硅烷。向其中滴加 1.2g 20% 的 HCl 水溶液和 40g 水的混合物。在滴加完成后，继续回流 1 小时。随后，将所得溶液冷却至室温 (25℃)，然后用碳酸氢钠中和。对获得的有机硅氧烷溶液进行过滤以除去杂质，然后利用旋转蒸发器在减压下蒸馏出低沸点物质，从而获得液体聚有机硅氧烷。所获得的聚有机硅氧烷的软化点为 59℃ 且羟基浓度为 5.1mol%。此外，所获得的聚有机硅氧烷由 50mol% 的单元 A2 和 50mol% 的单元 A3 构成，包含 33% 的苯基和 67% 的甲基，以及按 OH 基计含量为 9 重量% 的 OH 基和烷氧基。

[0103] 含环氧基的硅氧烷化合物：EDMS-1

[0104] 向配有温度计、冷却管、氮引入管和搅拌叶片的 1L 四颈可拆式烧瓶中引入 184 重量份由通式 (2) 表示的、且其中 n 的平均值是 8 且 R₁ 是甲基的、具有末端 Si-H 基团的聚硅氧烷 (Si-H 当量：363g/当量)，250 重量份二噁烷以及 0.27 重量份负载在碳粉上的铂催化剂（铂浓度：5%）。随后，将内部温度升至 90℃，然后在 3 小时的时段内引入 150 重量份异氰脲酸 N-烯丙基-N'，N''-二缩水甘油酯。在引入完成后，将内部温度升至 110℃ 并在回流二噁烷的同时进行反应。接着，将反应液体滴加至 0.1N 的氢氧化钾 / 甲醇溶液中，并且在确认不再产生氢气之后，通过硅藻土过滤剩余的铂催化剂。随后通过利用蒸发器除去滤出溶液的溶剂，获得了 320 重量份含环氧基的硅氧烷化合物 (EDMS-1)。所述含环氧基的硅氧烷化合物是通式 (1) 的含环氧基的硅氧烷化合物，其中 R₁ 是甲基，R₂ 是亚丙基，n 的平均值是 8，其环氧当量是 317g/当量且在 25℃ 下的粘度是 4.5Pa·s。

[0105] 含环氧基的硅氧烷化合物：EDMS-2

[0106] 使用 38 重量份由通式 (2) 表示的、且式中 n 的平均值是 4 且 R₁ 是甲基的、具有末端 Si-H 基团的聚硅氧烷 (Si-H 当量：363g/当量)，38 重量份二噁烷，0.09 重量份负载在炭粉上的铂催化剂（铂浓度：5%）及 50 重量份异氰脲酸 N-烯丙基-N'，N''-二缩水甘油酯。除了上述事实之外，进行与在上述 EDMS-1 的情况下相同的操作，从而获得 81 重量份含环氧基的硅氧烷化合物 (EDMS-2)。所述含环氧基的硅氧烷化合物是通式 (1) 的含环氧基的硅氧烷化合物，其中 R₁ 是甲基，R₂ 是亚丙基，n 的平均值是 4，其环氧当量是 237g/当量，熔

点是约 55℃,且在 75℃下的粘度是 0.34Pa·s。

[0107] 添加剂:乙二醇

[0108] 实施例 1~11 和比较例 1~4

[0109] 根据后面示出的表 1~表 3 中所示的各种配方,将表中所示的成分进行混配,并在烧杯中熔融混合。将各种混合物老化,随后冷却至室温而固化,并将其粉碎。由此,制得了期望的粉末状环氧树脂组合物。

[0110] 利用由此获得的实施例和比较例的各种热固性树脂组合物,通过如下方法进行各种性能的评价。将其结果也示于后面给出的表 1~表 3 中。

[0111] 透光率的测量

[0112] 利用各种热固性树脂组合物,在预定固化条件(条件:150℃,3 小时)下制造了厚度为 1mm 的试件。利用所述试件(固化材料),在将试件浸入液体石蜡的同时,测量透光率。作为测量装置,使用由岛津制作所株式会社(Shimadzu Corporation)制造的分光光度计 UV3101 并于室温(25℃)下测量在 400nm 波长下的透光率。

[0113] 玻璃化转变温度(Tg)的测量

[0114] 利用各种热固性树脂组合物,在预定固化条件(条件:150℃,3 小时)下制造了试件(固化材料)。利用 10~20mg 固化材料,在差示扫描量热计(由珀金-埃尔默公司(Perkin-Elmer)制造, PYRIS 1)上,以 10℃/分钟的升温速率测量玻璃化转变温度(Tg)。

[0115] 挠曲强度和挠曲模量/挠度的测量

[0116] 利用各种热固性树脂组合物,在预定固化条件(条件:150℃,3 小时)下制造了宽度为 10mm、长度为 100mm 且厚度为 4mm 的试件。利用所述试件(固化材料),按照 JIS K6911,在室温(25℃)下,通过自动绘图仪(由岛津制作所株式会社制造, AG500C),在 5mm/分钟的头速度下,以在 64mm 的支点间距离测量挠曲强度和挠曲模量及挠度。

[0117] 热膨胀系数的测量

[0118] 利用各种上述热固性树脂组合物,在预定固化条件(条件:150℃,3 小时)下制造了长度为 15mm 且 5mm 见方的柱状试件。利用所述试件(固化材料),以 2℃/分钟的升温速率测量热膨胀,并将在 40℃~70℃下的热膨胀率视为热膨胀系数。

[0119] 耐光性寿命的测量

[0120] 利用各种上述环氧树脂组合物,在预定固化条件(条件:150℃,3 小时)下制造了厚度为 1mm 的试件。在 25mW 和 20 μm(80W/mm²)的条件下,利用 405nm 短波长激光器(NDHV310APC,由日亚化学工业株式会社(Nichia Kagaku Kogyo K.K.)制造)照射所述试件(固化材料)。利用功率计(OP-2VIS,由相干株式会社(Coherent Inc.)制造)接收经透过各固化材料而获得的光,从而测量光强度。测量接收光的强度降至其初始值的 50%所需的时间段,并将测量结果视为耐光性寿命。

[0121] 耐回流破裂性

[0122] 制备了印刷线路板[材料:FR-4(包铜叠层玻璃环氧板),尺寸:82mm×82mm,厚度:0.8mm]和硅芯片(尺寸:3mm×3mm,厚度:0.37mm)。利用芯片粘合剂(die-bonding agent)(由日立化成工业株式会社(Hitachi Chemical Co.,Ltd.)制造,EN-4000),将总计 16 片硅芯片放在印刷线路板的 4×4 栅格的各区域上(总计 16 个区域)。

[0123] 其后,通过在 150℃下加热 3 小时,将芯片粘合剂热固化,然后通过成形机在

150℃下注射成形各种上述热固性树脂组合物 3 分钟来进行树脂封装（封装树脂部分：30mm×30mm，厚度 1.0mm）。随后，在 150℃下进行后固化 3 小时，然后利用切片机将板切成尺寸为 20mm×20mm 的正方形独立包装。使所获得的独立包装在加热加湿炉（heating and moisturizing furnace）中于 30℃/70%相对湿度下静置 96 小时，然后在 JEDEC 回流条件下于 260℃下评价耐回流破裂性。对于所述评价，将在所有 16 个区域中都确认没有裂纹的评价标示为“良好”，将即使在 16 个区域中的 1 个区域中确认了裂纹的评价也标示为“不良”。

[0124] 表 1

(重量份)

[0125]

	实施例						
	1	2	3	4	5	6	7
环氧树脂 a	-	-	-	-	50	50	50
环氧树脂 b	-	-	-	-	-	-	-
EDMS-1	100	100	-	100	50	50	50
EDMS-2	-	-	100	-	-	-	-
酸酐固化剂	70.9	70.9	53.0	70.9	108	108	108
聚有机硅氧烷	19.1	42.9	17.1	74.0	23.2	52.0	89.0
乙二醇	-	-	-	-	3.0	3.0	3.0
固化促进剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
玻璃化转变温度 (T _g)(℃)	136	122	117	101	167	151	142
热膨胀系数 (ppm/k)	123	129	159	136	79	85	91
挠曲模量(MN/m ²)	2.2×10 ³	2.4×10 ³	1.3×10 ³	2.7×10 ³	2.7×10 ³	2.8×10 ³	3.0×10 ³
挠曲强度(MN/m ²)	75	78	56	52	93	98	84
挠度(mm)	11.6	10.2	12.7	3.2	9.7	7.8	5.9
透光率(%)	92.2	90.3	91.4	91.8	92.8	95.4	96.7
耐光性寿命(分钟)	468	1997	735	3976	383	544	1081
耐回流破裂性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

[0126] 表 2

(重量份)

[0127]

	实施例			
	8	9	10	11
环氧树脂 a	75	25	50	-
环氧树脂 b	-	-	-	50
EDMS-1	25	75	-	-
EDMS-2	-	-	50	50
酸酐固化剂	129	85.4	99.5	86.9
聚有机硅氧烷	57.5	20.6	22.3	46.8
乙二醇	3.0	3.0	3.0	3.0
固化促进剂	0.5	0.5	0.5	0.5
玻璃化转变温度(Tg)(°C)	157	144	139	141
热膨胀系数(ppm/k)	78	88	98	85
挠曲模量(MN/m ²)	2.9×10 ³	2.6×10 ³	1.7×10 ³	2.8×10 ³
挠曲强度(MN/m ²)	91	93	56	82
挠度(mm)	6.2	9.6	8.3	5.2
透光率(%)	95.1	95.6	90.8	90.4
耐光性寿命(分钟)	412	688	897	289
耐回流破裂性	良好	良好	良好	良好

[0128] 表 3

(重量份)

[0129]

	比较例			
	1	2	3	4
环氧树脂 a	-	-	50	100
环氧树脂 b	-	-	-	-
EDMS-1	100	-	50	-
EDMS-2	-	100	-	-
酸酐固化剂	70.9	53.0	108	168
聚有机硅氧烷	-	-	-	67
乙二醇	-	-	3.0	3.0
固化促进剂	0.5	0.5	0.5	0.5
玻璃化转变温度(Tg)(°C)	158	136	139	171
热膨胀系数(ppm/k)	117	151	93	73
挠曲模量(MN/m ²)	1.9×10 ³	1.9×10 ³	3.2×10 ³	3.5×10 ³
挠曲强度(MN/m ²)	72	49	108	72
挠度(mm)	12.3	14.8	10.2	4.1
透光率(%)	94.6	95.2	93.7	95.3
耐光性寿命(分钟)	53	187	42	317
耐回流破裂性	良好	良好	良好	不良

[0130] 上面给出的结果表明,所有实施例都显示高的透光率且透明性优异,显示高的挠曲模量和挠曲强度及大的挠度且因此强度优异,并且还显示长的耐光性寿命且因此耐光性优异。此外,就耐回流破裂性而言,未形成裂纹并获得了优异的结果。

[0131] 另一方面,其中使用了含环氧基的硅氧烷化合物但是未使用任何聚有机硅氧烷的比较例 1~3 显示大的挠度且显示短的耐光性寿命,因而耐光性低劣。在比较例 4 中,因为

使用了聚有机硅氧烷但是未使用任何含环氧基的硅氧烷化合物,所以就耐光性而言获得了良好的结果,但是在耐回流破裂性的评价中形成了裂纹。

[0132] 尽管已经参考其具体实施方式详细描述了本发明,但是对于本领域的技术人员来说显而易见,在不背离本发明主旨和范围的情况下,能够在其中进行各种变化和修改。

[0133] 顺便提及,本申请以于 2010 年 2 月 18 日提交的日本专利申请 2010-034131 号为基础,且通过参考将其内容并入本文中。

[0134] 本文中引用的所有参考文献都全部并入本文中作为参考。

[0135] 并且,本文中引用的所有参考文献都整体并入。

[0136] 本发明的热固性树脂组合物可用作光半导体元件如发光二极管(LED)、各种传感器和电荷耦合装置(CCD)用的封装材料,并且还可以用作如上述LED的反射器等的反射板形成用材料。