

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號 06119562

※ 申請日期：06.5.71

※IPC 分類：C08L 83/04, H01L 23/29

一、發明名稱：(中文/英文)

硬化性有機聚矽氧烷組合物及半導體裝置

H01L 33/44 (2006.01)

CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商道康寧東麗股份有限公司

DOW CORNING TORAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

小林 愈

KOBAYASHI, MASARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目1番3號

1-3, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, 100-0005,

JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 森田 好次
MORITA, YOSHITSUGU
2. 寺田 匡慶
TERADA, MASAYOSHI
3. 江南 博司
ENAMI, HIROJI
4. 吉武 誠
YOSHITAKE, MAKOTO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN
4. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2006年06月23日；特願2006-173777

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

102年9月2日 修正頁(本)

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種硬化性有機聚矽氧烷組合物及半導體裝置，該硬化性有機聚矽氧烷組合物之填充性、硬化性良好，且經硬化可形成折射率大、透光率及對基材之密著性良好的硬化物，該半導體裝置係使用該組合物而成且可靠性優異。本發明之硬化性有機聚矽氧烷組合物包括：(A)以通式： $R^1_3SiO(R^1_2SiO)_mSiR^1_3$ (R^1 為一價烴基， m 為 0~100 的整數) 表示之具有烯基及芳基之有機聚矽氧烷；(B)以平均單元式： $(R^2SiO_{3/2})_a(R^2_2SiO_{2/2})_b(R^2_3SiO_{1/2})_c$ (R^2 為一價烴基， a 、 b 、 c 為特定數值) 表示之具有烯基及芳基之有機聚矽氧烷；(C) 有機聚矽氧烷，於其一分子中，具有至少平均 2 個與矽原子鍵結之芳基、及至少平均 2 個與矽原子鍵結之氫原子；及 (D) 矽氫化反應用觸媒。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- | | |
|---|----------------------|
| 1 | 由聚鄰苯二甲醯胺樹脂(PPA)製造之外殼 |
| 2 | 發光二極體(LED)晶片 |
| 3 | 內引腳 |
| 4 | 焊線 |
| 5 | 硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化物 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

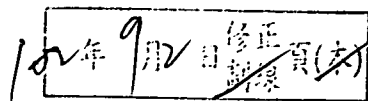
【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種硬化性有機聚矽氧烷組合物及半導體裝置，詳細而言，係關於一種填充性、硬化性良好，且經硬化可形成折射率大、透光率及對基材之密著性良好的硬化物之硬化性有機聚矽氧烷組合物、及使用該組合物而成之可靠性優異之半導體裝置。

【先前技術】

藉由矽氫化反應而硬化之硬化性有機聚矽氧烷組合物，可用作光電耦合器、發光二極體、固體攝像元件等光學用半導體裝置中的半導體元件之保護塗佈劑。為使上述元件發光或受光，業者要求上述半導體元件之保護塗佈劑不會吸收或散射光。

作為藉由矽氫化反應而硬化，並形成折射率大、透光性高之硬化物的硬化性有機聚矽氧烷組合物，例如可列舉：包含具有苯基及烯基之有機聚矽氧烷、有機氫化環矽氧烷、及矽氫化反應用觸媒的硬化性有機聚矽氧烷組合物（參照專利文獻1）；包含具有苯基及烯基之黏度（25℃）為10,000 mPa·s以上之液狀或固體有機聚矽氧烷、於一分子中具有至少2個與矽原子鍵結之氫原子之有機氫化聚矽氧烷、及矽氫化反應用觸媒的硬化性有機聚矽氧烷組合物（參照專利文獻2）；包括具有芳基及烯基之有機聚矽氧烷、於一分子中具有至少2個與矽原子鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷、及鉑之含芳基有機矽氧烷寡聚物的錯合物的硬化



性有機聚矽氧烷組合物(參照專利文獻3)。

然而，該等硬化性有機聚矽氧烷組合物存在如下問題：
黏度高而填充性不足，又，硬化反應溫度高而硬化性低。

[專利文獻1]日本專利特開平8-176447號公報

[專利文獻2]日本專利特開平11-1619號公報

[專利文獻3]日本專利特開2003-128922號公報

【發明內容】

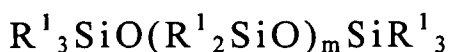
[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種填充性、硬化性良好，且經硬化後可形成折射率大、透光率及對基材之密著性良好的硬化物之硬化性有機聚矽氧烷組合物、及使用該組合物而成之可靠性優異之半導體裝置。

[解決問題之技術手段]

本發明之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其特徵在於至少包括：

100質量份之(A)以通式：

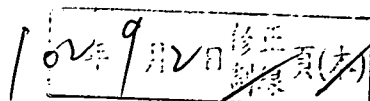


(式中， R^1 為相同或不同的經取代或非經取代之一價烴基，其中，一分子中全部 R^1 之至少2個為烯基，全部 R^1 之至少1個為芳基，又， m 為0~100的整數。)表示之有機聚矽氧烷；

10~150質量份之(B)以平均單元式：



(式中， R^2 為相同或不同的經取代或非經取代之一價烴



基，其中，一分子中全部 R^2 之 0.5 莫耳 % 以上為烯基，全部 R^2 之 25 莫耳 % 以上為芳基，又， a 、 b 、 c 分別為滿足 $0.30 \leq a \leq 0.60$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.55$ 、 $a+b+c=1.00$ 、及 $0.10 \leq c/(a+b) \leq 0.30$ 的數值)表示之有機聚矽氧烷；

(C) 一分子中具有至少平均 2 個與矽原子鍵結之芳基及至少平均 2 個與矽原子鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷 { 對於 (A) 成分中及 (B) 成分中總量 1 莫耳之烯基，本成分中之與矽原子鍵結之氫原子為 0.1~10 莫耳的量) ； 及

(D) 矽氫化反應用觸媒 (可促進本組合物硬化的量) 。

又，本發明之半導體裝置，其特徵在於，藉由上述硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化物，而被覆半導體元件。

[發明之效果]

本發明之硬化性有機聚矽氧烷組合物具有以下特徵：填充性、硬化性良好，且經硬化後可形成折射率大、透光率及密著性良好的硬化物，又，本發明之半導體裝置具有因使用上述組合物而成，故可靠性優異之特徵。

【實施方式】

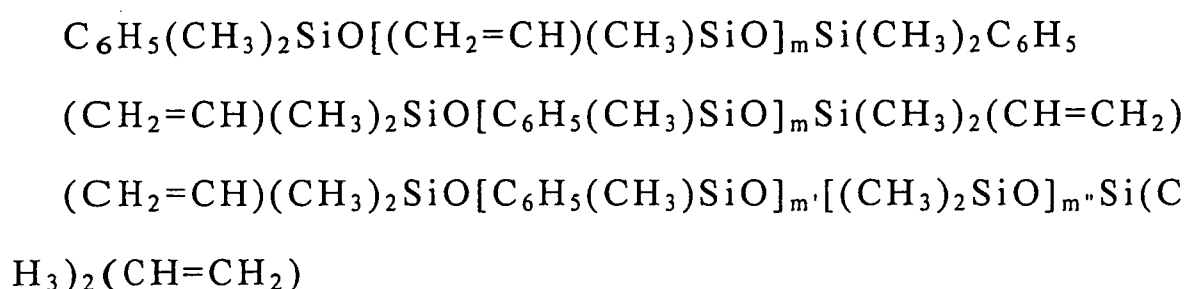
首先，詳細說明本發明之硬化性有機聚矽氧烷組合物。

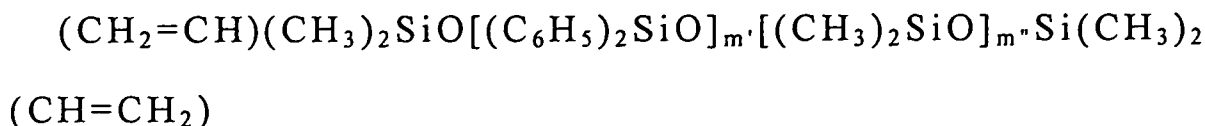
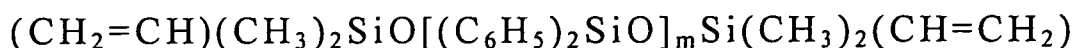
(A) 成分之有機聚矽氧烷，係用以使本組合物之硬化性提高，且使本組合物成為低黏度之主劑，其以通式： $R^1_3SiO(R^1_2SiO)_mSiR^1_3$ 表示。上式中， R^1 係相同或不同的經取代或非經取代之一價烴基，具體而言可例示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基等烯基；苯基、甲苯

基、二甲苯基、萘基等芳基；苯甲基、苯乙基等芳烷基；以及氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等鹵代烷基，而較好的是甲基、乙烯基、苯基。其中，為使本組合物充分硬化，較好的是一分子中全部 R^1 (與矽原子鍵結之所有有機基團)之至少2個必須為烯基，尤其好的是該烯基為乙烯基。

又，由於本組合物經硬化而獲得之硬化物的由光折射、反射、散射等而導致之衰減會變小，因此，較好的是一分子中全部 R^1 (與矽原子鍵結之所有有機基團)之至少1個必須為芳基，尤其好的是該芳基為苯基。又，上式中， m 為0~100之範圍內的整數，較好的是1~100之範圍內的整數，更好的是2~100之範圍內的整數，尤其好的是2~50之範圍內的整數。其原因在於，若 m 未達上述範圍之下限，則存在所獲得之硬化物之可撓性會降低，或者對基材之密著性會下降之傾向，另一方面，若 m 超過上述範圍之上限，則存在會導致填充性降低，或者使所獲得之硬化物之機械特性下降之傾向。

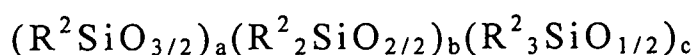
作為上述(A)成分，可例示以下式所表示之有機聚矽氧烷。式中， m 為2~100範圍內的整數， m' 及 m'' 分別為1~99範圍內的整數，其中， $m'+m''$ 為2~100範圍內的整數。





再者，因尤其可提高本組合物之硬化性，因此較好的是，(A)成分係於分子鏈末端之矽原子上具有烯基之有機聚矽氧烷。

(B)成分之有機聚矽氧烷係用以使本組合物之硬化性提高，且形成柔軟硬化物之主劑，其以平均單元式：



表示。上式中， R^2 為相同或不同的經取代或非經取代的一價烴基，並可例示與上述 R^1 相同的一價烴基，故較好的是甲基、乙烯基、苯基。其中，為使本組合物充分硬化，較好的是一分子中全部 R^2 (與矽原子鍵結之所有有機基團)之0.5莫耳%以上必須為烯基，尤其好的是該烯基為乙烯基。又，由於本組合物經硬化而獲得之硬化物的由光折射、反射、散射等而導致之衰減會變小，因此，一分子中全部 R^2 (與矽原子鍵結之所有有機基團)之25莫耳%以上必須為芳基，較好的是40莫耳%以上為芳基，尤其好的是45莫耳%以上為芳基。較好的是該芳基為苯基。再者，以式： $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元中之 R^2 較好的是芳基，尤其好的是苯基。又，以式： $\text{R}^2_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元中之 R^2 ，較好的是烷基及/或芳基，尤其好的是甲基及/或苯基。作為上述矽氧烷單元，例如可列舉：以式： $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元，以式： $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$

表示之矽氧烷單元，以式： $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元。進而，以式： $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 所表示之矽氧烷單元，較好的是 R^2 之至少1個為烯基，其他 R^2 為烷基及/或芳基矽氧烷單元，尤其好的是 R^2 之至少1個為乙烯基，其他 R^2 為甲基及/或苯基矽氧烷單元。作為上述矽氧烷單元，例如可列舉：以式： $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元。又，作為以式： $\text{R}^2_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元，可含有 R^2 為烷基及/或芳基的矽氧烷單元，尤其是 R^2 為甲基及/或苯基的矽氧烷單元。作為上述矽氧烷單元，可列舉以式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元，以式： $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元。又，上式中， a 、 b 、 c 分別為滿足 $0.30 \leq a \leq 0.60$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.55$ 、 $a+b+c=1.00$ 、及 $0.10 \leq c/(a+b) \leq 0.30$ 的數值。

上述(B)成分之黏度(25℃)並未加以特別限定，然而較好的是10~1,000,000 mPa·s之範圍內，尤其好的是100~50,000 mPa·s之範圍內。其原因在於，若(B)成分之黏度未達上述範圍下限，則存在所獲得之硬化物之機械特性會降低之傾向，另一方面，若(B)成分之黏度超過上述範圍上限，則存在所獲得之組合物之填充性會降低之傾向。上述(B)成分之分子量並未加以限定，但較好的是以標準聚苯乙烯換算之質量平均分子量為500~10,000之範圍內，尤其好的是為700~6,000之範圍內。其原因在於，若(B)成分之分子量未達上述範圍下限，則存在所獲得之硬化物之機械特性會降低之傾向，另一方面，若(B)成分之分子量超過上述範

圍上限，則存在所獲得之組合物之填充性會降低之傾向。

本組合物中，相對於100質量份之(A)成分，(B)成分之含量為10質量份以上，較好的是50質量份以上且未達150質量份，較好的是未達120質量份。具體而言，可列舉：相對於100質量份之(A)成分，(B)成分之含量範圍於10~150質量份之範圍內，較好的是10~120質量份之範圍內、50~120質量份之範圍內、或50~150質量份之範圍內。其原因在於，若(B)成分之含量未達上述範圍下限，則存在所獲得之組合物於低溫下硬化性會降低之傾向，又，所獲得之硬化物之機械特性會降低之傾向，另一方面，若(B)成分之含量超過上述範圍上限，則存在所獲得之硬化物對基材之密著性會降低之傾向。

(C)成分為本組合物之硬化劑，其係於一分子中具有至少平均2個與矽原子鍵結之芳基、及至少平均2個與矽原子鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷。作為(C)成分中與矽原子鍵結之氫原子的鍵結位置，可例示分子鏈末端及/或分子鏈側鏈。作為(C)成分中與矽原子鍵結之芳基，可例示苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基，較好的是苯基。由於本組合物經硬化而獲得之硬化物由光折射、反射、散射等造成之衰減會變小，因此，尤其好的是(C)成分之一分子中與矽原子鍵結之全部基團之10莫耳%以上為芳基。又，作為(C)成分中與矽原子鍵結之其他基團，可例示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基，苯甲基、苯乙基等芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等鹵

代烷基，而較好的是甲基。作為上述(C)成分之分子結構，可例示直鏈狀、分枝狀、環狀、網狀、及局部具有分枝之直鏈狀，較好的是直鏈狀。(C)成分之黏度(25℃)並未特別限定，例如較好的是1~500,000 mPa·s之範圍內，更好的是1~100,000 mPa·s之範圍內，尤其好的是5~100,000 mPa·s之範圍內。其原因在於，若(C)成分之黏度未達上述範圍之下限，則存在所獲得之硬化物之機械特性會下降之傾向，另一方面，若(C)成分之黏度超過上述範圍上限，則存在所獲得之組合物之填充性會下降之傾向。

作為上述(C)成分之有機聚矽氧烷，可例示：分子鏈兩末端經二甲基苯基矽烷氧基封端之甲基氫化聚矽氧烷、分子鏈兩末端經二甲基苯基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷·甲基氫化矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷·甲基氫化矽氧烷·甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端經二甲基氫化矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷·甲基苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端經二甲基氫化矽烷氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷、含有式： $R^3_3SiO_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元、式： $R^3_2HSiO_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元、及式： $SiO_{4/2}$ 表示之矽氧烷單元的有機聚矽氧烷共聚物、含有式： $R^3_2HSiO_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元及式： $SiO_{4/2}$ 表示之矽氧烷單元的有機聚矽氧烷共聚物、含有式： $R^3HSiO_{2/2}$ 表示之矽氧烷單元及式： $R^3SiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元、或者式： $HSiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元的有機聚矽氧烷共聚物、及該等有機聚矽氧烷之二種以上之混合物。

式中， R^3 係烷基、芳基、芳烷基、或鹵代烷基，可例示與上述相同之基團，其中，一分子中全部 R^3 之至少平均1個為芳基。較好的是該芳基為苯基。由於本組合物之硬化性尤為良好，因此作為(C)成分，較好的是於一分子中具有至少2個與矽原子鍵結之芳基，分子鏈兩末端經與矽原子鍵結之氫原子封端之直鏈狀有機聚矽氧烷。

本組合物中，(C)成分之含量，相對於(A)成分及(B)成分中所含有之總計1莫耳烯基，本成分中與矽原子鍵結之氫原子之量為0.1~10莫耳之範圍內，較好的是0.1~5莫耳之範圍內，尤其好的是0.5~1.5莫耳之範圍內。其原因在於，若(C)成分含量未達上述範圍之下限，則存在所獲得之組合物無法充分硬化之傾向，另一方面，若(C)成分含量超過上述範圍上限，則存在所獲得之硬化物之機械特性或耐熱性降低之傾向。

(D)成分之矽氫化反應用觸媒係用以促進本組合物硬化之觸媒。作為上述(D)成分，可例示鉑系觸媒、銨系觸媒、鈦系觸媒，由於可顯著促進本組合物進行硬化，故較好的是鉑系觸媒。作為該鉑系觸媒，可例示鉑細粉末、氯鉑酸、氯鉑酸之醇溶液、鉑-烯基矽氧烷錯合物、鉑-烯烴錯合物、鉑-羰基錯合物，尤其好的是鉑-烯基矽氧烷錯合物。作為該烯基矽氧烷，可例示1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷，1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷，該等烯基矽氧烷之甲基之一部分經乙基、苯基等基團取代之烯基矽氧烷，該等烯基矽氧烷之乙烯基經丙烯基、

己烯基等基團取代之烯基矽氧烷。尤其是該鉑－烯基矽氧烷錯合物之穩定性良好，故較好的是1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。又，因可提高該鉑－烯基矽氧烷錯合物之穩定性，故較好的是對該錯合物添加1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷等烯基矽氧烷或二甲基矽氧烷寡聚物等有機矽氧烷寡聚物，尤其好的是添加烯基矽氧烷。

本組合物中，(D)成分之含量若可促進本組合物硬化，則並無特別限定，具體而言，對於本組合物，本成分中之金屬原子之量以質量單位計算，較好的是0.01~500 ppm之範圍內，尤其好的是0.01~50 ppm之範圍內。其原因在於，若(C)成分之含量未達上述範圍下限，則存在本組合物變得無法充分硬化之傾向，另一方面，若(C)成分之含量超過上述範圍上限，則存在所獲得之硬化物中會產生著色等問題之傾向。

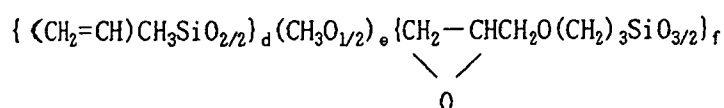
本組合物中，作為其他任意成分，亦可含有2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇等炔醇；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷、苯并三唑等反應抑制劑。該反應抑制劑之含量並未加以限定，然而較

好的是，相對於(A)成分與(B)成分之總量100質量份，為0.0001~5質量份之範圍內。

又，本組合物中亦可含有用以提高其接著性之接著賦予劑。作為該接著賦予劑，較好的是於一分子中至少具有1個與矽原子鍵結之烷氧基的有機矽化合物。作為該烷氧基，可例示甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲氧基乙氧基，尤其好的是甲氧基。又，該有機矽化合物中與矽原子鍵結之烷氧基以外之基團，可例示與上述 R^1 相同之烷基、烯基、芳基、芳烷基、鹵代烷基等經取代或非經取代的一價烴基；3-縮水甘油氧基丙基、4-縮水甘油氧基丁基等縮水甘油氧基烷基；2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-(3,4-環氧環己基)丙基等環氧環己基烷基；4-氧呋基丁基、8-氧呋基辛基等氧呋基烷基等含環氧基的一價有機基團；3-甲基丙烯醯氧基丙基等含有丙烯基的一價有機基團；以及氫原子。較好的是該有機矽化合物具有可使(A)成分與(B)成分、或(C)成分反應之基團，具體而言，較好的是具有與矽原子鍵結之烯基或與矽原子鍵結之氫原子。又，因可對各種基材賦予良好接著性，故較好的是該有機矽化合物於一分子中具有至少1個含有環氧基的一價有機基團。作為如此之有機矽化合物，可例示有機矽烷化合物、有機矽氧烷寡聚物、矽酸烷酯。作為該有機矽氧烷寡聚物或矽酸烷酯之分子結構，可例示直鏈狀、局部具有分枝之直鏈狀、分枝鏈狀、環狀、網狀，尤其好的是直鏈狀、分枝鏈狀、網狀。作為上述有機矽化合物，可例示3-縮水甘油氧基丙

基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷等矽烷化合物；於一分子中分別至少具有1個與矽原子鍵結之烯基或者與矽原子鍵結之氫原子、及與矽原子鍵結之烷氧基的矽氧烷化合物，具有至少1個與矽原子鍵結之烷氧基的矽烷化合物，或者矽氧烷化合物、與一分子中分別至少具有1個與矽原子鍵結之羥基及與矽原子鍵結之烯基的矽氧烷化合物之混合物，以式：

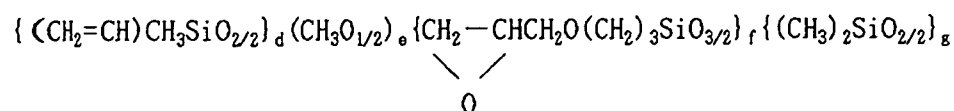
[化1]



(式中，d、e、及f為正數)

表示之矽氧烷化合物，以式

[化2]



(式中，d、e、f、及g為正數)

表示之矽氧烷化合物，聚矽酸甲酯，聚矽酸乙酯，含有環氧基的聚矽酸乙酯。較好的是該接著賦予劑為低黏度液狀，其黏度(25℃)並未特別限定，然而較好的是1~500 mPa·s範圍內。又，上述組合物中，該接著賦予劑之含量並未特別限定，然而較好的是，相對於(A)成分與(B)成分之總量100質量份為0.01~10質量份之範圍內。

又，本組合物中，只要不損害本發明之目的，亦可含有二氧化矽、玻璃、氧化鋁、氧化鋅等無機質填充劑，聚甲基丙烯酸酯樹脂等有機樹脂細粉末，以及耐熱劑、染料、顏料、阻燃性賦予劑、溶劑等，作為其他任意成分。

本組合物之黏度(25℃)並未特別限定，但填充性優異，故較好的是10,000 mPa·s以下，更好的是5,000 mPa·s以下，尤其好的是3,000 mPa·s以下。

又，本組合物，較好的是經硬化後而獲得之硬化物之可見光(589 nm)之折射率(25℃)為1.5以上。又，本組合物，較好的是經硬化後而獲得之硬化物之透光率(25℃)為80%以上。其原因在於，存在無法使如下半導體裝置具有充分可靠性之傾向，上述半導體裝置所具有之半導體元件由硬化物之折射率未達1.5或透光率未達80%之組合物之硬化物所被覆。為獲得如此可形成折射率大、透光性率高之硬化物的硬化性有機聚矽氧烷組合物，較好的是(A)成分~(D)成分中各成分之折射率幾乎相同，具體而言，作為(B)成分，較好的是使用如下有機聚矽氧烷，其中與矽原子鍵結之全部有機基團之40莫耳%以上為芳基，進而45莫耳%以上為芳基，且該芳基與烯基以外之與矽原子鍵結之有機基團為烷基、尤其為甲基，進而，作為(C)成分，較好的是使用如下有機聚矽氧烷，其中與矽原子鍵結之全部基團之10莫耳%以上為芳基，該芳基以外之與矽原子鍵結之有機基團為烷基、尤其為甲基。再者，其折射率例如可藉由阿貝折射率計測定。此時，可藉由改變阿貝折射率計中之光

源波長而測定任意波長中之折射率。又，其透光率例如可藉由使用分光光度計測定光徑長度為1.0 mm之硬化物而計算出。

本組合物之硬化方法並未特別限定，硬化反應可於室溫下或者藉由加熱而進行，但為迅速使之硬化，較好的是進行加熱。作為該加熱溫度，較好的是50~200℃之範圍內。以如此方式使本組合物硬化而獲得之硬化物為彈性體狀，更好的是凝膠狀或柔軟橡膠狀，尤其好的是凝膠狀。該凝膠狀硬化物，較好的是JIS K 2220規定之1/4稠度為5以上，尤其好的是5~200之範圍內。

上述本組合物可用作電氣·電子用接著劑、焊劑、保護塗佈劑、填充劑，尤其因透光率高，故可適於光學用途半導體元件之接著劑、焊劑、保護塗佈劑、填充劑。

其次，詳細說明本發明之半導體裝置。

本發明之半導體裝置的特徵在於，半導體元件由上述硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化物被覆。該半導體元件可為發光用半導體元件、受光用半導體元件等之任一種。光電半導體元件之代表例為LED (Light Emitting Diode，發光二極體)晶片，較好的是藉由液相成長法或MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition，金屬有機化學氣相沈積)法，而於基板上形成InN、AlN、GaN、ZnSe、SiC、GaP、GaAs、GaAlAs、GaAlN、AlInGaP、InGaN、AlInGaN等之半導體作為發光層者。本發明之半導體裝置，例如作為表面封裝型發光二極體(LED)的光電半導體

元件(例如LED晶片)載置於剖面凹型之由耐熱性有機樹脂(例如，聚鄰苯二甲醯胺樹脂、聚苯硫醚樹脂、聚醚腈樹脂)製之外殼的內部，於該外殼內填充上述硬化性有機聚矽氧烷組合物並使之硬化，該光電半導體元件(例如，LED晶片)由上述硬化性有機聚矽氧烷組合物經硬化後而獲得之透光性硬化物密封。較好的是，於此所使用之硬化性有機聚矽氧烷組合物，經硬化可形成彈性體狀硬化物，較好的是凝膠狀或柔軟橡膠狀硬化物，尤其好的是形成JIS K 2220規定之1/4稠度為5以上之凝膠狀硬化物，尤其好的是形成該1/4稠度為5~200範圍內的凝膠狀硬化物。上述硬化性有機聚矽氧烷組合物耐久性良好地接著於硬化過程中所接觸之耐熱性有機樹脂、光電半導體元件(例如，LED晶片)、內部電極(內引腳)、焊線等。上述發光二極體(LED)可為炮彈型，除發光二極體(LED)之外，亦可例示有光電耦合器、CCD (Charge Coupled Device，電荷耦合器)。

發光二極體(LED)中存在有安裝透鏡型及非安裝透鏡型，非安裝透鏡型之發光二極體(LED)示於圖1。朝向聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼1之內底部之中心部，內引腳3自側壁伸出，內引腳3之中央部上載置有LED晶片2，LED晶片2與內引腳3由焊線4電連接，於聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼1之內部填充有實施例之硬化性有機聚矽氧烷組合物，並根據需要而安裝有包含透光性材料的透鏡，其次，使之加熱硬化而形成透光性硬化物5。

[實施例]

藉由實施例及比較例，對本發明之硬化性有機聚矽氧烷組合物及半導體裝置加以詳細說明。再者，實施例及比較例中之黏度為25℃下測定之值。

以如下方式，測定硬化性有機聚矽氧烷組合物及其硬化物之特性，且其等結果示於表1中。

[硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化性]

以硬化性有機聚矽氧烷組合物於150℃之熱風循環式烘箱中加熱1小時使之硬化而獲得的硬化物中JIS K 2220規定之1/4稠度，除以藉由將上述組合物於70℃、120℃、及150℃之熱風循環式烘箱中加熱1小時，而使之硬化所獲得之硬化物中JIS K 2220規定之1/4稠度所得之數值作為70℃、120℃之硬化性指標。再者，該值越接近1，表示硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化性越好。

[硬化物之1/4稠度]

藉由將硬化性有機聚矽氧烷組合物於70℃、120℃、及150℃之熱風循環式烘箱中加熱1小時，而製作硬化物。根據JIS K 2220規定之方法測定各自之硬化物之1/4稠度。

[硬化物之折射率]

使用阿貝式折射率計測定使用120℃之熱風循環式烘箱將硬化性有機聚矽氧烷組合物加熱1小時而硬化製作之硬化物於25℃下之折射率。再者，測定時使用可見光(589 nm)之光源。

[硬化物之透光率]

對藉由於120℃之熱風循環式烘箱中將硬化性有機聚矽

氧烷組合物加熱1小時而硬化製作之硬化物(光徑長度1.0 mm)，測定可見光(波長420 nm)之透光率(25℃)。

又，使用硬化性有機聚矽氧烷組合物，以如下方式製作表面封裝型發光二極體(LED)。以如下方式評價該發光二極體(LED)之可靠性，並將該等評價結果示於表1中。

[表面封裝型發光二極體(LED)之製作]

內引腳3朝向底部經阻塞之圓筒狀聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼1(內徑2.0 mm，深度1.0 mm)之內底部之中心部，自側壁中伸出，而於內引腳3之中央部上載置有LED晶片2，各實施例或各比較例之硬化性有機聚矽氧烷組合物經脫泡後，通過使用分配器而注入到由焊線4電性連接LED晶片2與內引腳3之作為前驅物之聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼1內，並於120℃中保持1小時使之硬化，藉此而分別製作16個圖1所示之表面封裝型發光二極體(LED)。

[半導體裝置之可靠性-剝離率]

將16個以上述方法製作之表面封裝型發光二極體(LED)於280℃下保持30秒鐘，此後，於-40℃下保持30分鐘後再於100℃中保持30分鐘，將以此為1個循環之熱循環試驗重複操作5次。其後，於室溫(25℃)中靜置，並以光學顯微鏡，觀察硬化物與聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼1內壁之密著狀態。將於硬化物與內壁之間可觀察到剝離現象之發光二極體對於發光二極體總數(16個)之比例表示為剝離率。

[實施例 1~3，比較例 1~4]

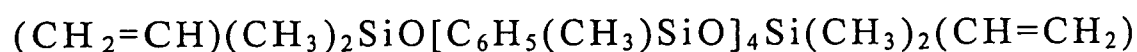
將下述所示成分以表 1 中所示之質量份進行混合而製備硬化性有機聚矽氧烷組合物。再者，表 1 中，[SiH/Vi]表示對於具有乙烯基之有機聚矽氧烷成分中之 1 莫耳乙烯基，具有與矽原子鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷中之與矽原子鍵結之氫原子之莫耳數。

(A-1)：以式：



表示之甲基苯基聚矽氧烷

(A-2)：以式：

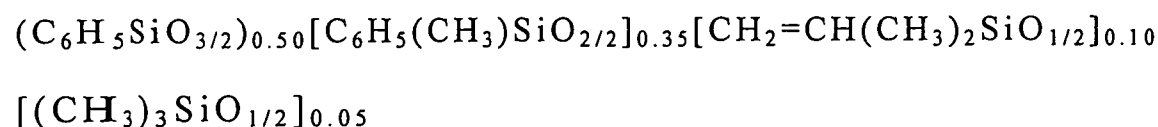


表示之甲基苯基聚矽氧烷

(B-1)：質量平均分子量為 3,200，折射率為 1.55，以平均單元式：

$(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_{0.45}[\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}]_{0.40}[\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.15}$ 所表示之黏稠性有機聚矽氧烷(乙烯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=8.8 莫耳%；苯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=50.0 莫耳%)

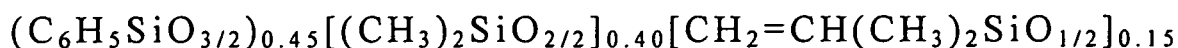
(B-2)：質量平均分子量為 4,500，折射率為 1.55，以平均單元式：



表示之黏稠性有機聚矽氧烷(乙烯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=5.9 莫耳%；苯基對於與矽原子鍵

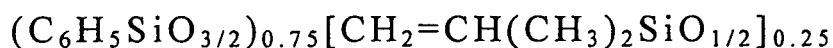
結之所有有機基團之比例=50.0莫耳%)

(B-3)：質量平均分子量為7,300，折射率為1.50，以平均單元式：



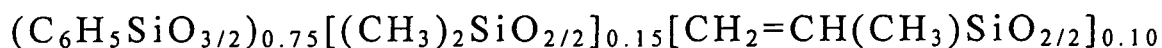
表示之黏稠性有機聚矽氧烷(乙烯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=8.8莫耳%；苯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=26.5莫耳%)

(B-4)：質量平均分子量2,400，折射率為1.55，以平均單元式：



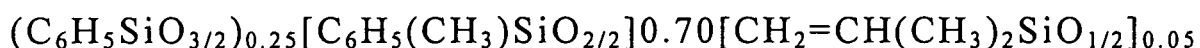
表示之固體狀有機聚矽氧烷(乙烯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=16.7莫耳%；苯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=50.0莫耳%)

(B-5)：質量平均分子量為7,700，折射率為1.58，以平均單元式：



表示之固體狀有機聚矽氧烷(乙烯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=8.0莫耳%；苯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=60.0莫耳%)

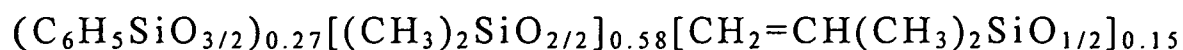
(B-6)：質量平均分子量為86,000，折射率為1.55，以平均單元式：



表示之黏稠性有機聚矽氧烷(乙烯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=2.8莫耳%；苯基對於與矽原子鍵結

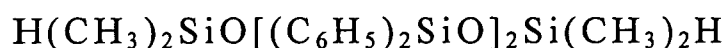
之所有有機基團之比例=52.3莫耳%)

(B-7)：質量平均分子量為6,500，折射率為1.47，以平均單元式：



表示之黏稠性有機聚矽氧烷(乙烯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=8.0莫耳%；苯基對於與矽原子鍵結之所有有機基團之比例=14.4莫耳%)

(C-1)：120 mPa·s，以式：



表示之二苯基矽氧烷寡聚物(苯基對於與矽原子鍵結之全部基團之比例=40.0莫耳%)

(D=1)：鉑之1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物

反應抑制劑：1-乙炔基環己醇

[表 1]

項目			劃分	本發明			比較例			
				實施例	實施例	實施例	比較例	比較例	比較例	比較例
				1	2	3	1	2	3	4
硬化性有機聚矽氧烷組合物	成分(質量份)	(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)		各組合物中，本成分中之鉑金屬以質量單位計算，其量為 2.5 ppm						
		反應抑制劑		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	
	特性	黏度(mPa·s)		1600	2200	620	630	2600	36000	370
		1/4稠度	70℃	11	24	15	未硬化	未硬化	未硬化	40
			120℃	10	21	14	35	23	未硬化	38
			150℃	9	20	14	24	7	未硬化	38
		硬化性	70℃	1.2	1.2	1.1	—	—	—	1.1
			120℃	1.1	1.1	1.0	1.5	3.3	—	1.0
硬化物	透光率(%)		100	100	100	100	100	—	<1 (白濁)	
	折射率		1.54	1.52	1.53	1.51	—	1.53	1.49	
半導體裝置之可靠性剝離率			0/16	0/16	0/16	2/16	4/16	—	—	

[產業上之可利用性]

本發明之硬化性有機聚矽氧烷組合物可用作電氣·電子用之接著劑、焊劑、保護塗佈劑、填充劑，尤其因透光率高，故可適合用作光學用途之半導體元件之接著劑、焊劑、保護塗佈劑、填充劑。又，本發明之半導體裝置適合用作二極體、發光二極體(LED)、電晶體、閘流體、光電耦合器、CCD、單石 IC (integrated circuit，積體電路)、混合 IC、LSI (Large scale integrated circuit，大型積體電

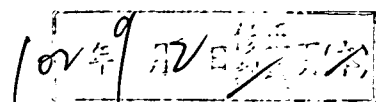
路)、VLSI (Very large scale integrated circuit, 超大型積體電路)。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明之光電半導體裝置之一例即表面封裝型發光二極體(LED)的剖面圖。

【主要元件符號說明】

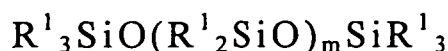
- | | |
|---|-------------------|
| 1 | 聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂製外殼 |
| 2 | LED 晶片 |
| 3 | 內引腳 |
| 4 | 焊線 |
| 5 | 硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化物 |



十、申請專利範圍：

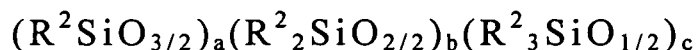
1. 一種硬化性有機聚矽氧烷組合物，其至少包括：

100質量份之(A)以通式表示之有機聚矽氧烷：



式中， R^1 係相同或不同的經取代或非經取代的一價烴基，其中，一分子中全部 R^1 中之至少2個為烯基，全部 R^1 中之至少1個為芳基，又， m 為0~100的整數；

10~150質量份之(B)以平均單元式表示之有機聚矽氧烷：



式中， R^2 係相同或不同的經取代或非經取代的一價烴基，其中，一分子中全部 R^2 中之0.5莫耳%以上為烯基，全部 R^2 中之25莫耳%以上為芳基，又， a 、 b 、 c 為分別滿足 $0.30 \leq a \leq 0.60$ 、 $0.30 \leq b \leq 0.55$ 、 $a+b+c=1.00$ 、及 $0.10 \leq c/(a+b) \leq 0.30$ 之數值；

(C)有機聚矽氧烷，於其一分子中，含有至少平均2個與矽原子鍵結之芳基及至少平均2個與矽原子鍵結之氫原子；相對於(A)成分中及(B)成分中之烯基總量1莫耳，本成分中與矽原子鍵結之氫原子達到0.1~10莫耳的量；及

(D)矽氫化反應用觸媒，其為可促進本組合物硬化的量。

2. 如請求項1之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其中(B)成分係一分子中全部 R^2 之40莫耳%以上為芳基的有機聚矽氧

102922

烷。

3. 如請求項1之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其中(C)成分係於分子鏈兩末端含有與矽原子鍵結之氫原子的直鏈狀有機聚矽氧烷。
4. 如請求項1之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其中硬化性有機聚矽氧烷組合物之黏度，25℃下為10,000 mPa·s以下。
5. 如請求項1之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其經硬化可形成可見光589 nm下之25℃折射率為1.5以上之硬化物。
6. 如請求項1之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其經硬化可形成25℃透光率為80%以上之硬化物。
7. 如請求項1之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其經硬化可形成凝膠狀硬化物。
8. 如請求項1之硬化性有機聚矽氧烷組合物，其經硬化可形成JIS K 2220規定之1/4稠度為5~200之凝膠狀硬化物。
9. 一種半導體裝置，其特徵在於半導體元件由請求項1至8中任一項之硬化性有機聚矽氧烷組合物之硬化物被覆。
10. 如請求項9之半導體裝置，其中半導體元件為發光元件。

十一、圖式：

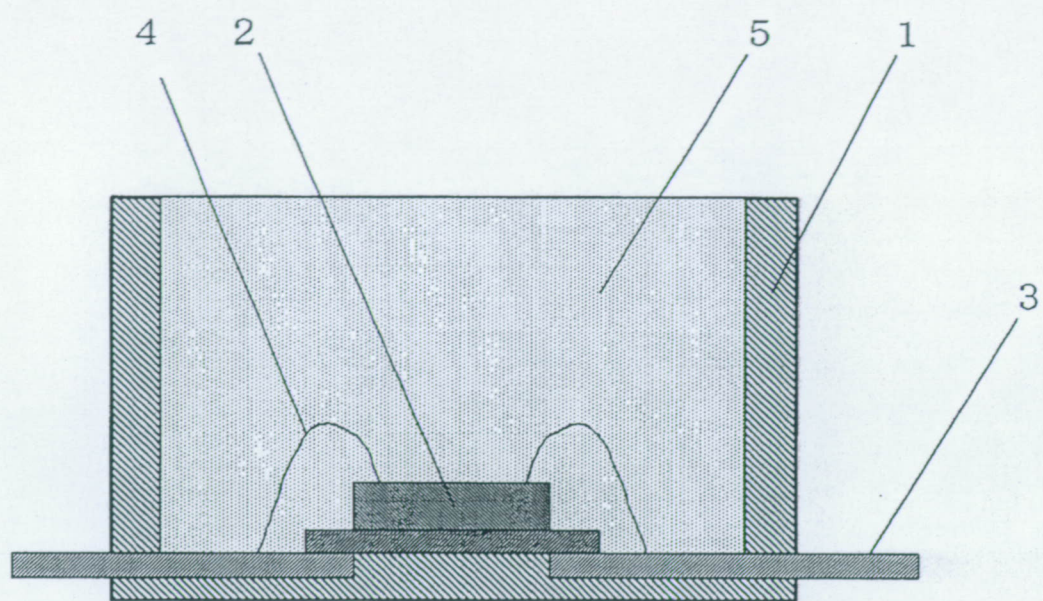


圖1