



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102066492 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 05

(21) 申请号 200980122659. 1

(22) 申请日 2009. 06. 11

(30) 优先权数据

2008-159723 2008. 06. 18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2009/061138 2009. 06. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/154261 EN 2009. 12. 23

(73) 专利权人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 佐川贵志 吉武诚

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 张钦

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

H01L 23/29 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2007/132910 A1, 2007. 11. 22, 应用例
1-4, 第 0004, 0037, 0039, 0043, 0044, 0061 段.

审查员 田振

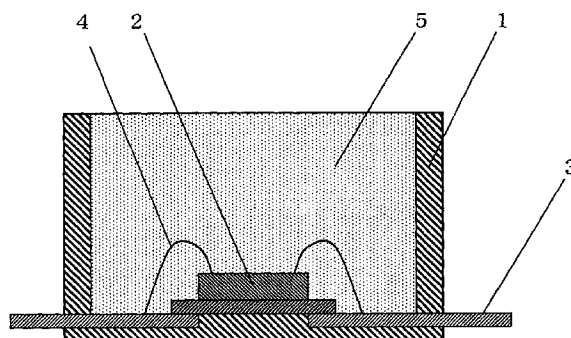
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件

(57) 摘要

一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 包含 :
(A) 一个分子中含有至少三个烯基和所有与硅键合的有机基团的至少 30mol% 为芳基形式的支链有机基聚硅氧烷 ; (B) 含有芳基且分子两端均由二有机基氢甲硅烷氧基封端的直链有机基聚硅氧烷 ; (C) 一个分子中含有至少三个二有机基氢甲硅烷氧基和所有与硅键合的有机基团的至少 15mol% 为芳基形式的支链有机基聚硅氧烷 ; 和 (D) 氢化硅烷化催化剂。该组合物能够形成具有高折射率和对基板强粘合的固化体。



1. 一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 包含:

(A) 一个分子中含有至少三个烯基和所有与硅键合的有机基团的至少 30mol% 为芳基形式的支链有机基聚硅氧烷;

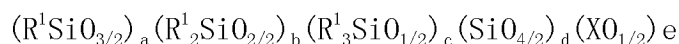
(B) 含有芳基且分子两端均由二有机基氢甲硅烷氧基封端的直链有机基聚硅氧烷, 其中组分 (B) 的用量为使得组分 (B) 中含有的与硅键合的氢原子相对于组分 (A) 中含有的 1 摩尔烯基的含量在 0.5-2 摩尔的范围内;

(C) 一个分子中含有至少三个二有机基氢甲硅烷氧基和所有与硅键合的有机基团的至少 15mol% 为芳基形式的支链有机基聚硅氧烷, 其中此组分中含有的二有机基氢甲硅烷氧基的含量为 2-10 摩尔%, 以组分 (B) 和该组分中含有的二有机基氢甲硅烷氧基的总量计; 和

(D) 促进组合物固化所需量的氢化硅烷化催化剂; 和

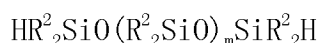
(E) 一个分子中含有至少两个烯基和所有的与硅键合的有机基团的至少 30mol% 为芳基形式的直链有机基聚硅氧烷, 所述组分 (E) 的用量等于或低于 100 质量份 / 100 质量份组分 (A)。

2. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 其中组分 (A) 为下列平均单元式的支链有机基聚硅氧烷:



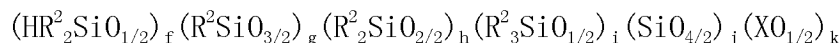
其中 R^1 独立地表示取代或未取代的一价烃基; 然而, 在一个分子中, 由 R^1 表示的至少三个基团为烯基且由 R^1 表示的所有基团的至少 30mol% 为芳基; X 表示氢原子或烷基; 和 “a” 为正数, “b” 是 0 或正数, “c” 是 0 或正数, “d” 是 0 或正数, “e” 为 0 或正数, “b/a” 为 0-10 的数, “c/a” 为 0-5 的数, “d/(a+b+c+d)” 为 0-0.3 的数, 和 “e/(a+b+c+d)” 为 0-0.4 的数。

3. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 其中组分 (B) 为由下列通式表示的直链有机基聚硅氧烷:



其中每个 R^2 独立地表示取代或未取代的不含不饱和脂族键的一价烃基; 然而, 在一个分子中, 由 R^2 表示的所有基团的至少 15mol% 为芳基; 和 “m” 为 1-1,000 的整数。

4. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 其中组分 (C) 是下列平均单元式的支链有机基聚硅氧烷:



其中每个 R^2 独立地表示不含不饱和脂族键的一价烃基; 然而, 在一个分子中, 由 R^2 表示的所有基团的至少 15mol% 为芳基; X 表示氢原子或烷基; 和 “f” 为正数, “g” 为正数, “h” 为 0 或正数, “i” 为 0 或正数, “j” 为 0 或正数, “k” 为 0 或正数, “f/g” 为 0.1-4 的数, “h/g” 为 0-10 的数, “i/g” 为 0-5 的数, “j/(f+g+h+i+j)” 为 0-0.3 的数, 和 “k/(f+g+h+i+j)” 为 0-0.4 的数。

5. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 其中在可见光 589nm 中在 25°C 下的折射率等于或大于 1.5。

6. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 其中通过固化组合物获得的固化产物具有等于或低于 20 的 D 型硬度计硬度。

7. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 其中通过固化组合物获得的固化产

物具有在 25℃下等于或大于 80%的透光率。

8. 一种半导体器件,其含有包含根据权利要求 1-7 任一项的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化产物的半导体部件。

9. 权利要求 8 的半导体器件,其中半导体部件为发光元件。

可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物和使用该组合物的半导体器件。

背景技术

[0002] 可通过氢化硅烷化反应固化的可固化的有机基聚硅氧烷组合物用作制造光学半导体器件的半导体部件（如光耦合器、发光二极管、固态成像元件等）中的保护剂或涂布剂。因为由该光学元件所接收或从这些元件所发射的光穿过前述保护剂或涂布剂的层，所以要求该层应既不吸收光也不消散光。

[0003] 在通过氢化硅烷化反应固化之后形成具有高透射率和折射率的固化产物的可固化的有机基聚硅氧烷可列举包含以下组分的可固化的有机基聚硅氧烷组合物：含有苯基和烯基的支链有机基聚硅氧烷；一个分子中含有至少两个与硅键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷；和氢化硅烷化催化剂（参见日本未审专利申请公开（以下简称“Kokai”）H11-1619）。另一个实践例为包含以下组分的可固化的有机基聚硅氧烷组合物：一个分子中含有至少两个烯基的二有机基聚硅氧烷；含有乙烯基的支链有机基聚硅氧烷；一个分子中含有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷；和氢化硅烷化催化剂（参见 Kokai 2000-198930）。又一个实践例为包含以下组分的可固化的有机基聚硅氧烷组合物：含有二苯基硅氧烷单元的二有机基聚硅氧烷；含有乙烯基和苯基的支链有机基聚硅氧烷；含有二有机基氢甲硅烷氧基的有机基聚硅氧烷；和氢化硅烷化催化剂（参见 Kokai 2005-76003）。

[0004] 然而，上述可固化的有机基聚硅氧烷组合物产生固化产物，该固化产物具有低透光率或对基板差的粘合性，并因此容易从基板表面剥落。

[0005] 本发明的一个目的是提供一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其产生具有高折射率、高透光率和硬度以及对基板的良好粘合性的固化体。本发明还提供一种半导体器件，该半导体器件具有由于使用前述组合物的固化体涂布而具有优异可靠性的半导体部件。

发明内容

[0006] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物包含：

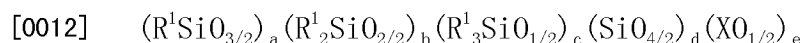
[0007] (A) 一个分子中含有至少三个烯基和所有与硅键合的有机基团的至少 30mol% 为芳基形式的支链有机基聚硅氧烷；

[0008] (B) 含有芳基且分子两端均由二有机基氢甲硅烷氧基封端的直链有机基聚硅氧烷，其中组分 (B) 的用量为使得组分 (B) 中含有的与硅键合的氢原子相对于组分 (A) 中含有的二摩尔烯基的含量在 0.5-2 摩尔的范围内；

[0009] (C) 一个分子中含有至少三个二有机基氢甲硅烷氧基和所有与硅键合的有机基团的至少 15mol% 为芳基形式的支链有机基聚硅氧烷，其中该组分中含有的二有机基氢甲硅烷氧基的含量为 1-20 摩尔%，以组分 (B) 和该组分中含有的二有机基氢甲硅烷氧基的总量计；和

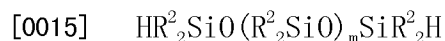
[0010] (D) 促进组合物固化所需量的氢化硅烷化催化剂。

[0011] 在本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物中,组分(A)可以是下列平均单元式的支链有机基聚硅氧烷:



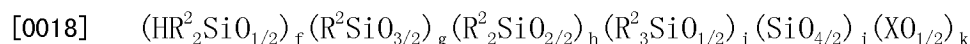
[0013] { 其中 R^1 独立地表示取代或未取代的一价烷基;然而,在一个分子中,由 R^1 表示的至少三个基团为烯基且由 R^1 表示的所有基团的至少 30mol% 为芳基;X 表示氢原子或烷基;和“a”为正数,“b”是 0 或正数,“c”是 0 或正数,“d”是 0 或正数,“e”为 0 或正数,“b/a”为 0-10 的数,“c/a”为 0-5 的数,“d/(a+b+c+d)”为 0-0.3 的数,和“e/(a+b+c+d)”为 0-0.4 的数 }。

[0014] 组合物的组分(B)为由下列通式表示的直链有机基聚硅氧烷:



[0016] (其中每个 R^2 独立地表示取代或未取代的不含不饱和脂族键的一价烷基;然而,在一个分子中,由 R^2 表示的所有基团的至少 15mol% 为芳基;和“m”为 1-1,000 的整数)。

[0017] 组合物的组分(C)可以是下列平均单元式的支链有机基聚硅氧烷:



[0019] { 其中每个 R^2 独立地表示不含不饱和脂族键的一价烷基;然而,在一个分子中,由 R^2 表示的所有基团的至少 15mol% 为芳基;X 表示氢原子或烷基;和“f”为正数,“g”为正数,“h”为 0 或正数,“i”为 0 或正数,“j”为 0 或正数,“k”为 0 或正数,“f/g”为 0.1-4 的数,“h/g”为 0-10 的数,“i/g”为 0-5 的数,“j/(f+g+h+i+j)”为 0-0.3 的数,和“k/(f+g+h+i+j)”为 0-0.4 的数 }。

[0020] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物可进一步含有(E)一个分子中含有至少两个烯基和所有与硅键合的有机基团的至少 30mol% 为芳基形式的直链有机基聚硅氧烷,其中组分(E)的用量等于或小于 100 质量份/100 质量份组分(A)。

[0021] 可固化的有机基聚硅氧烷组合物可具有在可见光(589nm)中等于或大于 1.5 的折射率(在 25℃下),并且通过固化组合物获得的固化产物具有等于或低于 20 的 D 型硬度计硬度和等于或大于 80% 的透光率(在 25℃下)。

[0022] 本发明的半导体器件具有涂有前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体的半导体部件,并且前述半导体部件可包括发光元件。

[0023] 发明效果

[0024] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物产生具有高折射率、高透光率和硬度以及对基板的良好粘合性的固化体。本发明的半导体器件具有由于使用前述组合物的固化体涂布而具有优异可靠性的半导体部件。

[0025] 附图简述

[0026] 图 1 是根据本发明的半导体器件的一个实施方案制备的 LED 的剖视图。

[0027] 在附图中使用的参考数字

[0028] 1 聚邻苯二甲酰胺(PPA)树脂壳体

[0029] 2 LED 晶片

[0030] 3 内部引线

[0031] 4 接线

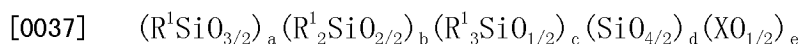
[0032] 5 可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体

[0033] 发明详述

[0034] 下列为本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的更详细描述。

[0035] 组分 (A) 为组合物的主要组分之一。组分 (A) 为支链有机基聚硅氧烷, 其中一个分子含有至少三个烯基, 且其中一个分子含有的所有与硅键合的有机基团的至少 30mol% 为芳基。前述烯基可特别例举乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基或己烯基。最优选乙烯基。此外, 为了减少当光穿过固化产物时可由折射、反射、散射等引起的光减幅, 推荐一个分子中, 所有与硅键合的有机基团的至少 30mol%、优选至少 40mol% 为芳基。这些芳基可特别例举苯基、甲苯基或二甲苯基, 其中最优选苯基。组分 (A) 的其它与硅键合的基团可包括取代或未取代的一价烷基, 除了烯基和芳基。实例为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基; 苯甲基、苯乙基或类似的芳烷基; 和 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或类似的卤化烷基。少量地, 组分 (A) 可含有与硅键合的羟基或与硅键合的烷氧基。这种烷氧基可特别例举甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。

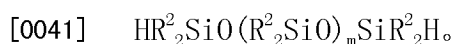
[0036] 此外, 组分 (A) 可包括由下列平均单元式表示的有机基聚硅氧烷:



[0038] 在该式中, R^1 独立地表示取代或未取代的一价烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基; 乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基或类似的烯基; 苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基; 苯甲基、苯乙基或类似的芳烷基; 和 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或类似的卤化烷基。然而, 在一个分子中, 由 R^1 表示的至少三个基团为烯基, 且由 R^1 表示的所有基团的至少 30mol%、优选至少 40mol% 为芳基。在该式中, X 表示氢原子或烷基。这种烷基特别例举甲基、乙基、丙基或丁基, 其中优选甲基。在该式中, “a” 是正数, “b” 是 0 或正数, “c” 是 0 或正数, “d” 是 0 或正数, “e” 是 0 或正数, “b/a” 为 0-10 的数, “c/a” 为 0-5 的数, “d/(a+b+c+d)” 为 0-0.3 的数, 和 “e/(a+b+c+d)” 为 0-0.4 的数。

[0039] 组分 (B) 为本发明的交联剂之一。该组分包括含有芳基且分子两端均由二有机基氢甲硅烷氧基封端的直链有机基聚硅氧烷。组分 (B) 的与硅键合的基团可例举取代或未取代的不含不饱和脂族键的一价烷基。特定的实例为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基; 苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基; 苯甲基、苯乙基或类似的芳烷基; 和 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或类似的卤化烷基。为了减少当光穿过固化产物时可由折射、反射、散射等引起的光减幅, 推荐在一个分子中, 所有与硅键合的有机基团的至少 15mol%、优选至少 30mol% 和最优选至少 40mol% 为芳基, 特别是苯基。

[0040] 组分 (B) 具有直链分子结构和由二有机基氢甲硅烷氧基封端的两个分子末端。这种组分 (B) 由下列通式表示:

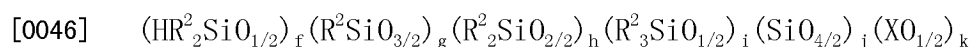


[0042] 在该式中, 每个 R^2 独立地表示取代或未取代的不含不饱和脂族键的一价烷基。特定的实例为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基; 苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基; 苯甲基、苯乙基或类似的芳烷基; 和 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或类似的卤化烷基。为了减少当光穿过固化产物时可由折射、反射、散射等引起的光减幅, 推荐在一个分子中, 所有由 R^2 表示的基团的至少 15mol%、优选至少 30mol% 和最优选至少 40mol% 为芳基。在该式中, “m” 为 1-1,000 的整数, 优选 1-100, 更优选 1-50 和最优选 1-20。如果 “m” 值超过推荐上限, 则这将损害组合物的填充性能或从组合物获得的固化体的粘合性能。

[0043] 添加到组合物中的组分 (B) 的量为使得组分 (B) 中含有的与硅键合的氢原子相对于组分 A 中含有一摩尔烯基的含量在 0.5-2 摩尔、优选 0.7-1.5 摩尔的范围内。如果组分 (B) 的含量低于推荐下限,则这将损害从组合物获得的固化体对基板的粘合性。另一方面,如果组分 (B) 的添加量超过推荐上限,则这将降低固化体的硬度。

[0044] 组分 (C) 也是组合物的交联剂之一。该组分为一个分子中含有至少三个二有机基氢甲硅烷氧基的支链有机基聚硅氧烷。该组分的所有与硅键合的有机基团的至少 15mol% 为芳基。组分 (C) 的与硅键合的基团可例举取代或未取代的一价烃基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基或类似的芳基;苯甲基、苯乙基或类似的芳烷基;和 3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或类似的卤化烷基。为了减少当光穿过固化产物时可由折射、反射、散射等引起的光减幅,推荐在一个分子中,该组分的所有与硅键合的有机基团的至少 15mol%、优选至少 25mol% 为芳基,特别是苯基。

[0045] 为支链有机基聚硅氧烷的前述的组分 (C) 由下列平均单元式表示:



[0047] 在该式中,每个 R^2 独立地表示不含不饱和脂族键的一价烃基。由 R^2 表示的每个这种一价烃基可例举与上文对于 R^2 基团所给出的基团相同的基团。为了减少当光穿过固化产物时可由折射、反射、散射等引起的光减幅,推荐在一个分子中,该组分的所有与硅键合的有机基团的至少 15mol%、优选至少 25mol% 为芳基。烷基可例举甲基、乙基、丙基或丁基,最优选甲基。此外,在上式中,“f”为正数,“g”为正数,“h”为 0 或正数,“i”为 0 或正数,“j”为 0 或正数,“k”为 0 或正数,“f/g”为 0.1-4 的数,“h/g”为 0-10 的数,“i/g”为 0-5 的数,“j/(f+g+h+i+j)”为 0-0.3 的数,和“k/(f+g+h+i+j)”为 0-0.4 的数。

[0048] 添加到组合物中的组分 (C) 的量为使得组分 (C) 中含有的二有机基氢甲硅烷氧基相对于组分 (B) 和 (C) 中含有的二有机基氢甲硅烷氧基总量的含量在 1-20mol%、优选 2-20mol% 和最优选 2-10mol% 的范围内。如果组合物中组分 (C) 的含量超过推荐上限或低于推荐下限,则这将损害组合物的固化体对基板的粘合性。

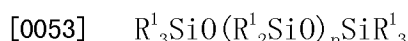
[0049] 组分 (D) 为氢化硅烷化催化剂,其用于促进组合物的交联。组分 (D) 可包括铂基催化剂、铑基催化剂或钯基催化剂。优选铂基催化剂,因为它显著地促进组合物的固化。铂基催化剂可例举精细铂粉、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯基硅氧烷络合物或铂-羰基络合物,其中优选铂-烯基硅氧烷络合物。这种烯基硅氧烷可例举 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷;一部分甲基被乙基、苯基取代的前述烯基硅氧烷的取代的烯基硅氧烷、或一部分乙烯基被芳基、己烯基或类似基团取代的前述烯基硅氧烷的取代的烯基硅氧烷。从铂-烯基硅氧烷络合物的较好稳定性教导考虑,优选使用 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。为了进一步改进稳定性,可将前述烯基硅氧烷络合物与以下组分组合:1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷或类似的烯基硅氧烷、二甲基硅氧烷低聚物,或其它有机基硅氧烷低聚物。最优选烯基硅氧烷。

[0050] 组分 (D) 以固化组合物所需的量添加。更特别地,就质量单位而言,该组分的添加量为使得该组分的金属原子含量为 0.01-500ppm、优选 0.01-100ppm 和最优选 0.01-50ppm,以组合物的质量计。如果组分 (D) 的添加量小于推荐下限,则所得组合物将不会固化到足

够程度。另一方面,如果组分(D)的添加量超过推荐上限,则这将导致组合物的固化产物着色。

[0051] 为了调节组合物的硬度,可另外将组合物与(E)直链有机基聚硅氧烷结合,其中一个分子含有至少两个烯基且其中所有与硅键合的有机基团的至少30%为芳基。组分(E)的烯基的特定实例为乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基或己烯基,其中优选乙烯基。为了减少当光穿过固化产物时可由折射、反射、散射等引起的光减幅,推荐在一个分子中,该组分的所有与硅键合的有机基团的至少30mol%、优选至少40mol%为芳基,特别是苯基。除了烯基和苯基之外,组分(E)的其它与硅键合的基团可包括取代或未取代的一价烃基,如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基或类似的烷基;甲苯基、二甲苯基或类似的芳基;苯甲基、苯乙基或类似的芳烷基;和3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基或类似的卤化烷基。

[0052] 前述的组分(E)为可由下列通式表示的有机基聚硅氧烷:



[0054] 在该式中, R^1 独立地表示取代或未取代的一价烃基,其可由上文对于 R^1 所列举的相同基团定义。然而,在一个分子中,由 R^1 表示的至少两个基团为烯基,优选乙烯基。此外,为了减少可由折射、反射、散射等引起在所有当中光减幅,当光穿过固化产物时,推荐在一个分子中,由 R^1 表示在所有基团的至少30mol%、优选至少40mol%为芳基,特别是苯基。

[0055] 尽管对于组分(E)在25℃下的粘度没有限制,但推荐该组分的粘度在10-1,000,000mPa.s、优选100-50,000mPa.s范围内。如果粘度低于推荐下限,则这将损害组合物的固化体的机械强度,而另一方面,如果粘度超过推荐上限,则这将损害组合物的可操作性和可加工性。

[0056] 对于可添加到组合物中的组分(E)的量没有特别限制,但优选该组分的添加量不多于100质量份、优选不多于70质量份/100质量份组分(A)。如果组分(E)的量超过推荐上限,则这将损害组合物固化体的硬度。

[0057] 如果必要,组合物可引入任意组分,如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,或类似炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔或类似烯炔化合物;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基-环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基-环四硅氧烷、苯并三唑或类似的反应抑制剂。虽然对于前述反应抑制剂的用量没有特别限制,但推荐反应抑制剂的添加量为0.0001-5质量份/100质量份组分(A)-(D)或组分(A)-(E)的和。

[0058] 为了改进组合物的粘合性能,可添加粘合改进剂。这种粘合改进剂可包括有机硅化合物,所述有机硅化合物一个分子中含有至少一个与硅键合的烷氧基。该烷氧基可例举甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或甲氧基乙氧基,其中优选甲氧基。有机硅化合物的与硅键合基团除烷氧基以外可包括烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤代烷基或类似的取代或未取代的一价烃基;3-缩水甘油氧基丙基、4-缩水甘油氧基丁基或类似的缩水甘油氧基烷基;2-(3,4-环氧基环己基)乙基、3-(3,4-环氧基环己基)丙基或类似的环氧环己基烷基;4-环氧乙烷基丁基、8-环氧乙烷基辛基或类似的环氧乙烷基烷基,或另外的含环氧基一价烃基;3-甲基丙烯酰氧基丙基或类似的含丙烯酰基的一价烃基团;以及氢原子。优选这种有机硅化合物含有能够与本发明的组合物中含有的烯基或与硅键合的氢原子反应的基团。这种基团的特定实例为与硅键合的烯基或与硅键合的氢原子。从给各种基板赋予更好粘合强

度的教导考虑,推荐前述的有机硅化合物一个分子中含有至少一个含环氧基的一价有机基团。这种有机硅化合物可包括有机基硅烷化合物、有机基硅氧烷低聚物和硅酸烷基酯。有机基硅氧烷低聚物可具有直链、部分支化的直链、支链、环状或网状的分子结构。这些有机硅化合物的实例如下:3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷或类似的硅烷化合物;在一个分子中具有至少一个与硅键合的烯基或与硅键合的氢原子以及至少一个与硅键合的烷氧基的硅氧烷化合物;硅烷化合物或在一个分子中具有至少一个与硅键合的烷氧基的硅氧烷化合物与在一个分子中具有至少一个与硅键合的羟基和至少一个与硅键合的烯基的硅氧烷化合物的混合物;聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯或含环氧基的聚硅酸酯。这种粘合改进剂可呈低粘度液体形式。尽管对于这些液体的粘度没有特别限制,但可推荐这些液体在 25℃ 下的粘度在 1-500mPa.s 的范围内。对于可添加的粘合改进剂的量也没有限制,但可推荐这种组分的添加量为 0.01-10 质量份/100 质量份组合物。

[0059] 在不与本发明目的相冲突的限度内,组合物可含有一些任意组分,如二氧化硅、玻璃、氧化铝、氧化锌或类似的无机填料;粉状聚甲基丙烯酸树脂或类似的有机树脂粉末;以及耐热剂、染料、颜料、阻燃剂、溶剂等。

[0060] 在上述可固化的有机基聚硅氧烷组合物中,在可见光(589nm)中的折射率(在 25℃ 下)等于或大于 1.5。此外,通过固化该组合物获得的固化产物具有等于或大于 80% 的透射率(在 25℃)下。如果组合物的折射率低于 1.5 或穿过固化产物的透光率低于 80%,则将不可能给具有涂有组合物的固化体的半导体部件的半导体器件赋予足够可靠性。例如,可通过使用阿贝折射计来测量折射率。通过改变在阿贝折射计中使用的光源的波长,可测量任何波长下的折射率。此外,还可通过使用分光光度计通过测量具有 1.0mm 光学路径的组合物固化体来测定折射率。

[0061] 在室温下或通过加热来固化本发明的组合物。然而,为了促进固化过程,推荐加热。加热温度在 50-200℃ 的范围内。推荐通过固化前述组合物获得的固化体具有等于或大于 20 的 D 型硬度计硬度。本发明的组合物可用作电气器件和电子器件的部件的粘合剂、封装剂、保护剂、涂布剂或底填料。特别地,因为组合物具有高透光率,所以其适于用作光学器件的半导体部件的粘合剂、封装剂、保护剂或底填料。

[0062] 现在将更详细地描述本发明的半导体器件。

[0063] 该器件含有涂有前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体的半导体部件。前述半导体部件可包括二极管、晶体管、闸流管、固态成像元件、单片集成电路或混合集成电路的半导体部件。半导体器件本身可包括二极管、发光二极管(LED)、晶体管、闸流管、光耦合器、CCD、单片 IC、混合 IC、LSI 或 VLSI。特别地,考虑到高透光率,最适合于实现本发明的器件为发光二极管(LED)。

[0064] 图 1 为显示本发明器件的实例的单一表面安装的 LED 的剖视图。图 1 中所示的 LED 包括经小片接合(die-bonded)至框架的半导体(LED)晶片 2,而半导体(LED)晶片 2 和引线框 3 经由接线 4 线接合。半导体(LED)晶片 2 涂有本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体 5。

[0065] 制造如图 1 所示的表面安装的 LED 的方法由以下步骤组成:将半导体(LED)晶片 2 小片接合至框架,通过接线 4 线接合半导体(LED)晶片 2 和引线框 3,将本发明的可

固化的有机基聚硅氧烷组合物施涂到半导体(LED)晶片2上,然后将组合物加热至在50-200℃范围内的温度固化组合物。

实施例

[0066] 现在将通过实践例和对比例来详细地描述本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件。在这些实践例中的所有值都是在25℃下获得。在式中,Me、Ph、Vi和Ep分别对应于甲基、苯基、乙烯基和3-缩水甘油氧基丙基。

[0067] 通过如下所述方法来测量可固化的有机基聚硅氧烷组合物及其固化体的特性。

[0068] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的折射率]

[0069] 通过Abbe折射计在25℃下测量可固化的有机基聚硅氧烷组合物的折射率。光源利用589nm的可见光。

[0070] [穿过固化产物的透光率]

[0071] 将可固化的有机基聚硅氧烷组合物夹在两个玻璃板之间并在150℃下固化1小时,然后通过能够在400nm-700nm波长范围内的可见光的任意波长下进行测量的自动分光光度计在25℃下测定穿过所得固化体(光学路径0.2mm)的透光率。测量仅穿过组合件和仅仅穿过玻璃板的光的透射率,和第一测量与第二测量之间差对应于穿过组合物的固化体的透射率。表1中显示在450nm波长下的透光率。

[0072] [固化产物的硬度]

[0073] 通过在150℃下压制成形1小时而使可固化的有机基聚硅氧烷组合物形成薄片状固化产物。根据JIS K 6253通过D型硬度计来测量所得薄片状固化产物的硬度。

[0074] [对聚邻苯二甲酰胺(PPA)树脂板的粘合强度]

[0075] 将两个聚四氟乙烯-树脂隔片(宽度:10mm;长度:20mm;厚度:1mm)夹在两个聚邻苯二甲酰胺(PPA)树脂板(宽度:25mm;长度:50mm;厚度:1mm)之间,用可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充板之间的剩余空间,通过夹具固定组合件并将其置于热空气循环炉中以用于在150℃下在1小时期间固化组合物。将固化产物冷却至室温,移除夹具和隔片,并在拉伸试验机上在相反水平方向上拉动前述聚邻苯二甲酰胺树脂板以用于测量断裂应力。

[0076] [对铝板的粘合强度]

[0077] 将两个聚四氟乙烯-树脂隔片(宽度:10mm;长度:20mm;厚度:1mm)夹在两个铝板(宽度:25mm;长度:75mm;厚度:1mm)之间,用可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充该板之间的剩余空间,通过夹具固定组合件并将其置于热空气循环炉中以用于在150℃下在1小时期间固化组合物。将固化产物冷却至室温,移除夹具和隔片,并在拉伸试验机上在相反水平方向上拉动前述铝板以用于测量断裂应力。

[0078] 此后,用可固化的有机基聚硅氧烷组合物制造表面安装型发光二极管(LED)。

[0079] [制造表面安装型发光二极管(LED)]

[0080] 将内部引线置于十六个圆柱形聚邻苯二甲酰胺(PPA)树脂壳体(内径:2.0mm;深度:1.0mm)的底部上,并将内部引线穿过壳体的侧壁而延伸至壳体的外部。将LED晶片置于壳体的中心底部部件上的内部引线上方,并通过接线将LED晶片电连接至内部引线,由此获得器件的半成品。通过分配器,用各个实践例和对比例中所描述的经预先脱气的可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充聚邻苯二甲酰胺树脂壳体的内部,在加热炉中在100℃下

将组合物固化 30 分钟并接着在 150℃下固化 1 小时,由此产生图 1 所示类型的十六个表面安装的发光二极管(LED)。

[0081] [在初始阶段的剥落百分比]

[0082] 在光学显微镜下对所有十六个表面安装的发光二极管(LED)观察组合物的热固化体从聚邻苯二甲酰胺(PPA)壳体的内壁的剥落状况,并将剥落百分比确定为剥落样品数目与 16 的比。

[0083] [在恒定温度和恒定湿度条件下保持之后的剥落百分比]

[0084] 将所有十六个表面安装的发光二极管(LED)在 30℃温度和 70%相对湿度下在空气中保持 72 小时,并在冷却到室温(25℃)之后,在光学显微镜下观察组合物的固化体从聚邻苯二甲酰胺(PPA)壳体 1 的内壁的剥落状况,并将剥落百分比确定为剥落样品与 16 的比。

[0085] [在 280℃下保持 30 秒后的剥落百分比]

[0086] 将所有十六个表面安装的发光二极管(LED)在 280℃烘箱中保持 30 秒。在冷却到室温(25℃)之后,在光学显微镜下观察组合物的固化体从聚邻苯二甲酰胺(PPA)壳体的内壁的剥落状况,并将剥落百分比确定为剥落样品与 16 的比。

[0087] [在循环热冲击后的剥落百分比]

[0088] 在 280℃下保持 30 秒后,将十六个表面安装的二极管(LED)在 -40℃下保持 30 分钟,接着在 +100℃下保持 30 分钟,并将前述“-40℃ $\longleftrightarrow$ 100℃”循环重复四次。此后,将 LED 冷却至室温(25℃),在光学显微镜下观察热固化体从聚邻苯二甲酰胺(PPA)壳体的内壁剥落的条件,并将剥落百分比确定为剥落样品与 16 的比。

[0089] [实践例 1]

[0090] 通过均匀混合下列组分制备具有 3,500mPa.s 粘度的可固化的有机基聚硅氧烷组合物:

[0091] 70 质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷:

[0092] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$

[0093] (乙烯基含量 = 5.6 质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 50mol%);

[0094] 26 质量份下式的直链有机基聚硅氧烷:

[0095] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$

[0096] (与硅键合的氢原子的含量 = 0.60 质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 33mol%);

[0097] 2 质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷:

[0098] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.6}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.4}$

[0099] (与硅键合的氢原子的含量 = 0.65 质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 25mol%;数均分子量 = 2,260);

[0100] 铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(就质量单位而言,络合物在组合物中的用量为使得络合物中的金属铂含量为 2.5ppm);和

[0101] 0.05 质量份 2-苯基-3-丁炔-2-醇。

[0102] 测量所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物和组合物的固化体的特性。制造利用所

得可固化的有机基聚硅氧烷组合物的表面安装的发光二极管(LED)并测试可靠性。结果示于表1。

[0103] [实践例2]

[0104] 通过均匀混合下列组分制备具有8,000mPa.s粘度的可固化的有机基聚硅氧烷组合物:

[0105] 65质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷:

[0106] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}$

[0107] (乙烯基含量=2.3质量%;在所有与硅键合的有机基团中的苯基含量=60mol%);

[0108] 33质量份分子两端均由二甲基氢甲硅氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷(与硅键合的氢原子的含量=0.20质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量=34mol%);

[0109] 2质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷:

[0110] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.5}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.5}$

[0111] (与硅键合的氢原子的含量=0.51质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量=43mol%;数均分子量=3,220);

[0112] 2质量份由下列平均单元式表示的有机基聚硅氧烷:

[0113] $(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.3}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}(\text{MeO}_{1/2})_{0.2}$

[0114] 铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物(就质量单位而言,络合物在组合物中的用量为使得络合物中的金属铂含量为2.5ppm);和

[0115] 0.05质量份2-苯基-3-丁炔-2-醇。

[0116] 测量所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物和组合物的固化体的特性。制造利用所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物的表面安装的发光二极管(LED)并测试可靠性。结果示于表1。

[0117] [实践例3]

[0118] 通过均匀混合下列组分制备具有2,900mPa.s粘度的可固化的有机基聚硅氧烷组合物:

[0119] 60质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷:

[0120] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$

[0121] (乙烯基含量=5.6质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量=50mol%);

[0122] 15质量份分子两端均由二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷(乙烯基含量=1.5质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量=49mol%);

[0123] 23质量份由下式表示的直链有机基聚硅氧烷:

[0124] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$

[0125] (与硅键合的氢原子的含量=0.60质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量=33mol%);

[0126] 2质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷:

[0127] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.40}$

[0128] (与硅键合的氢原子含量=0.65质量%;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含

量 = 25mol% ;数均分子量 = 2,260) ;

[0129] 铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物 (就质量单位而言, 络合物在组合物中的用量为使得络合物中的金属铂含量为 2.5ppm) ;和

[0130] 0.05 质量份 2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇。

[0131] 测量所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物和组合物的固化体的特性。制造利用所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物的表面安装的发光二极管并测试可靠性。结果示于表 1。

[0132] [对比例 1]

[0133] 通过均匀混合下列组分制备具有 3,300mPa.s 粘度的可固化的有机基聚硅氧烷组合物 :

[0134] 70 质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷 :

[0135] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$

[0136] (乙烯基含量 = 5.6 质量% ;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 50mol%) ;

[0137] 30 质量份下式的直链有机基聚硅氧烷 :

[0138] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$

[0139] (与硅键合的氢原子的含量 = 0.60 质量% ;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 33mol%) ;

[0140] 铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物 (就质量单位而言, 络合物在组合物中的用量为使得络合物中的金属铂含量为 2.5ppm) ;和

[0141] 0.05 质量份 2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇。

[0142] 测量所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物和组合物的固化体的特性。制造利用所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物的表面安装的发光二极管并测试可靠性。结果示于表 1。

[0143] [对比例 2]

[0144] 通过均匀混合下列组分制备具有 9,500mPa.s 粘度的可固化的有机基聚硅氧烷组合物 :

[0145] 68 质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷 :

[0146] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}$

[0147] (乙烯基含量 = 2.3 质量% ;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 60mol%) ;

[0148] 32 质量份分子两端均由二甲基氢甲硅氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷 (与硅键合的氢原子的含量 = 0.20 质量% ;在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 34mol%) ;

[0149] 2 质量份由下列平均单元式表示的有机基聚硅氧烷 :

[0150] $(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.3}(\text{ViMeSiO}_{2/2})_{0.3}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}(\text{MeO}_{1/2})_{0.2}$

[0151] 铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物 (就质量单位而言, 络合物在组合物中的用量为使得络合物中的金属铂含量为 2.5ppm) ;和

[0152] 0.05 质量份 2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇。

[0153] 测量所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物和组合物的固化体的特性。制造利用所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物的表面安装的发光二极管并测试可靠性。结果示于表 1。

[0154] [对比例 3]

[0155] 通过均匀混合下列组分制备具有 3,500mPa.s 粘度的可固化的有机基聚硅氧烷组合物：

[0156] 60 质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷：

[0157] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.25}$

[0158] (乙烯基含量 = 5.6 质量% ; 在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 50mol%) ;

[0159] 15 质量份分子两端均由二甲基乙烯基甲烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷 (乙烯基含量 = 1.5 质量% ; 在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 49mol%) ;

[0160] 13 质量份由下式表示的直链有机基聚硅氧烷：

[0161] $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Ph}_2\text{SiO})\text{SiMe}_2\text{H}$

[0162] (与硅键合的氢原子的含量 = 0.60 质量% ; 在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 33mol%) ;

[0163] 12 质量份由下列平均单元式表示的支链有机基聚硅氧烷：

[0164] $(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.60}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.40}$

[0165] (与硅键合的氢原子的含量 = 0.65 质量% ; 在所有与硅键合的有机基团中苯基的含量 = 25mol%) ;

[0166] 铂 -1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷络合物 (就质量单位而言, 络合物在组合物中的用量为使得络合物中的金属铂含量为 2.5ppm) ; 和

[0167] 0.05 质量份 2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇。

[0168] 测量所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物和组合物的固化体的特性。制造利用所得可固化的有机基聚硅氧烷组合物的表面安装的发光二极管并测试可靠性。结果示于表 1。

[0169] [表 1]

[0170]

实施例	实践例			对比例		
特性	1	2	3	1	2	3
折射率	1.542	1.533	1.534	1.545	1.534	1.532
固化产物的特性						
透光率 (%)	99.9	99.2	99.8	99.9	99.1	99.7
D 型硬度	70	72	35	68	70	50
粘合强度 (MPa)						
聚邻苯二甲酰胺树脂板	9	13	8	5	6	2
铝板	10	13	8	7	8	3
剥落百分比 (%)						
初始	0	0	0	0	12.5	0
在恒定温度及湿度下保持之后	0	0	0	25	68.8	43.8
在 280℃ 下保持 30 秒后	0	1.3	0	18.8	100	100
在热冲击循环后	1.3	1.3	0	81.3	100	100

[0171] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物可用作电气器件和电子器件的部件的粘合剂、封装剂、保护剂、涂布剂或底填料。特别地,因为组合物具有高透光率,所以其适于用作光学器件的半导体部件的粘合剂、封装剂、保护剂或底填料。本发明的半导体器件可包括二极管、发光二极管(LED)、晶体管、闸流管、光耦合器、CCD、单片 IC、混合 IC、LSI 或 VLSI。

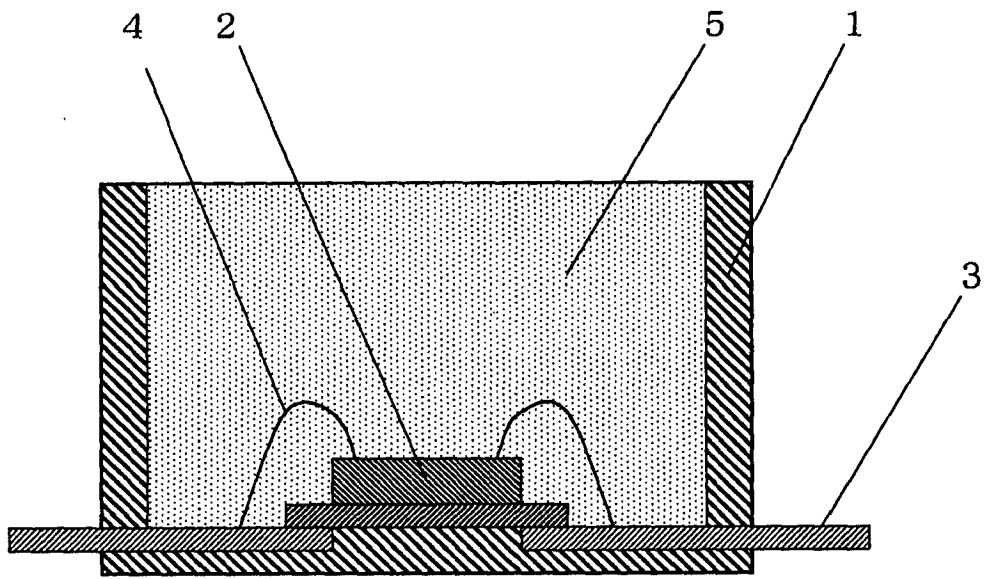


图 1