



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I537340 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：098117525

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 05 月 26 日

(51)Int. Cl. : C08L83/05 (2006.01)

C08L83/06 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

H01L33/00 (2010.01)

(30)優先權：2008/06/18 日本

2008-159722

(71)申請人：道康寧東麗股份有限公司 (日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：佐川貴志 SAGAWA, TAKASHI (JP)；寺田匡慶 TERADA, MASAYOSHI (JP)；吉
武誠 YOSHITAKE, MAKOTO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP 2007-8996A

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 31 頁

(54)名稱

可固化之有機聚矽氧烷組合物及半導體裝置

CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，其包含：(A)在一個分子中含有至少兩個烯基及所有矽鍵結之單價烴基之至少 30 莫耳%呈芳基形式之有機聚矽氧烷；(B)在一個分子中含有至少兩個矽鍵結之氫原子及所有矽鍵結之有機基的至少 15 莫耳%呈芳基形式之有機聚矽氧烷；(C)含有烯基、芳基及含環氧基有機基的分支鏈有機聚矽氧烷；及(D)矽氫化催化劑。該組合物能夠形成具有高折射率及對基板之強黏著力的固化體。

A curable organopolysiloxane composition comprising: (A) an organopolysiloxane that contains in one molecule at least two alkenyl groups and at least 30 mole% of all silicon-bonded monovalent hydrocarbon group in the form of aryl groups; (B) an organopolysiloxane that contains in one molecule at least two silicon-bonded hydrogen atoms and at least 15 mole% of all silicon-bonded organic groups in the form of aryl groups; (C) a branched-chain organopolysiloxane that contains alkenyl, aryl, and epoxy-containing organic groups; and (D) a hydrosilylation catalyst. The composition is capable of forming a cured body that has a high index of refraction and strong adhesion to substrates.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 聚鄰苯二甲醯
胺(PPA)樹脂箱體
- 2 . . . LED 晶片
- 3 . . . 內部引線
- 4 . . . 接線
- 5 . . . 可固化之有機
聚矽氧烷組合物之固
化產物

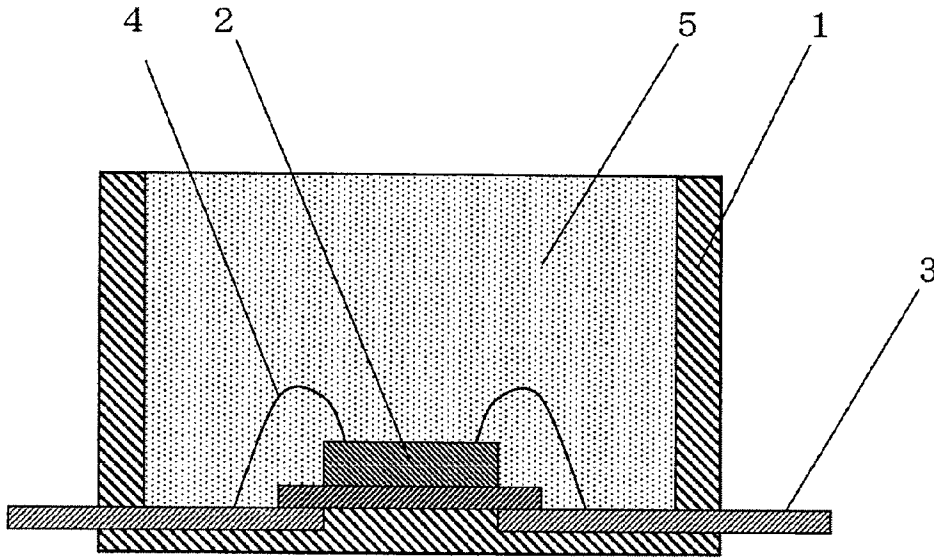
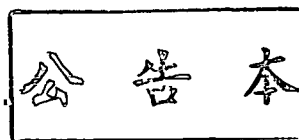


圖 1



發明專利說明書

(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： 98112525

※申請日： 98.5.26

※IPC 分類：C08L 83/05 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08L 83/06 (2006.01)

C08L 83/07

可固化之有機聚矽氧烷組合物及半導體裝置

H01L 33/00 (2006.01)
(2006.01)

CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION AND
SEMICONDUCTOR DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，其包含：(A)在一個分子中含有至少兩個烯基及所有矽鍵結之單價烴基之至少30莫耳%呈芳基形式之有機聚矽氧烷；(B)在一個分子中含有至少兩個矽鍵結之氫原子及所有矽鍵結之有機基的至少15莫耳%呈芳基形式之有機聚矽氧烷；(C)含有烯基、芳基及含環氧基有機基的分支鏈有機聚矽氧烷；及(D)矽氫化催化劑。該組合物能夠形成具有高折射率及對基板之強黏著力的固化體。

三、英文發明摘要：

A curable organopolysiloxane composition comprising: (A) an organopolysiloxane that contains in one molecule at least two alkenyl groups and at least 30 mole % of all silicon-bonded monovalent hydrocarbon group in the form of aryl groups; (B) an organopolysiloxane that contains in one molecule at least two silicon-bonded hydrogen atoms and at least 15 mole % of all silicon-bonded organic groups in the form of aryl groups; (C) a branched-chain organopolysiloxane that contains alkenyl, aryl, and epoxy-containing organic groups; and (D) a hydrosilylation catalyst. The composition is capable of forming a cured body that has a high index of refraction and strong adhesion to substrates.

四、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 | 聚 鄰 苯 二 甲 醯 胺 (PPA) 樹 脂 箱 體 |
| 2 | LED 晶 片 |
| 3 | 內 部 引 線 |
| 4 | 接 線 |
| 5 | 可 固 化 之 有 機 聚 矽 氧 烷 組 合 物 之 固 化 產 物 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種可固化之有機聚矽氧烷組合物及一種使用此組合物之半導體裝置。

【先前技術】

可藉由矽氫化反應而固化的可固化之有機聚矽氧烷組合物係用作製造光學半導體裝置之半導體零件(諸如，光耦合器、發光二極體、固態成像元件，等等)時的保護劑或塗布劑。因為由該光學元件所接收或自此等元件所發射的光穿過前述保護劑或塗布劑之層體，所以要求該等層體應既不吸收光亦不耗散光。

在藉由矽氫化反應而固化之後形成具有高透射率及折射率之固化產物的可固化之有機聚矽氧烷組合物可舉例為(例如)包含以下各者之可固化之有機聚矽氧烷組合物：在一個分子中含有至少兩個烯基及所有矽鍵結之有機基之至少20莫耳%呈芳基形式之有機聚矽氧烷；含有矽鍵結之氫原子的有機聚矽氧烷；在一個分子中含有所有矽鍵結之有機基之至少5莫耳%呈烯基形式、所有矽鍵結之有機基之至少5莫耳%呈芳基形式、所有矽鍵結之有機基之至少5莫耳%呈烷氧基形式及所有矽鍵結之有機基之至少5莫耳%呈環氧有機基形式的有機聚矽氧烷；及矽氫化催化劑(參見日本未審查專利申請公開案(在下文中被稱為「公開」)2007-327019)。另一實例為包含以下各者之可固化之有機聚矽氧烷組合物：在一個分子中含有所有矽鍵結之有機基

之至少 0.5 莫耳% 呈烯基形式及所有矽鍵結之有機基之至少 25 莫耳% 呈芳基形式的有機聚矽氧烷；在一個分子中含有平均至少兩個矽鍵結之芳基及平均至少兩個矽鍵結之氫原子的有機聚矽氧烷；及矽氫化催化劑(參見公開 2008-1828)。

然而，上述可固化之有機聚矽氧烷組合物產生固化產物，該固化產物具有低光學透射率，且除此以外，由於固化產物對基板表面具有不良黏著性故容易自基板剝落。

本發明之一目標係提供一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，其產生具有高折射率、高光學透射率及對基板之良好黏著性的固化體。本發明亦提供一種半導體裝置，該半導體裝置具有歸因於利用前述組合物之固化體的塗布而具有極佳可靠性之半導體零件。

【發明內容】

本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物包含：

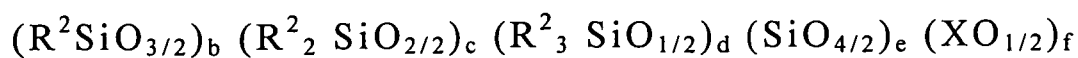
(A) 以下平均結構式之有機聚矽氧烷：



(其中 R^1 表示未經取代或經鹵素取代之單價烴基；然而，在一個分子中，由 R^1 所表示的至少兩個基團為烯基，且由 R^1 所表示之所有基團的至少 30 莫耳% 為芳基；且「a」為在 0.6 至 2.1 之範圍內的數字)；

(B) 在一個分子中含有至少兩個矽鍵結之氫原子及所有矽鍵結之有機基之至少 15 莫耳% 呈芳基形式之有機聚矽氧烷；

(C) 以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



{其中每一 R^2 獨立地表示烷基、烯基、芳基或含環氧基有機基；然而，在一個分子中，由 R^2 所表示之所有基團的至少5莫耳%為烯基，由 R^2 所表示之所有基團的至少15莫耳%為芳基，且由 R^2 所表示之所有基團的至少10莫耳%為含環氧基有機基；X表示氫原子或烷基；且「b」為正數，「c」為0或正數，「d」為0或正數，「e」為0或正數，「f」為0或正數，「c/b」為在0至10之範圍內的數字，「d/b」為在0至5之範圍內的數字，「e/(b+c+d+e)」為在0至0.3之範圍內的數字，且「f/(b+c+d+e)」為在0至0.02之範圍內的數字}；及

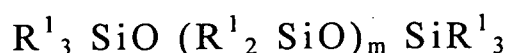
(D) 矽氫化催化劑；

其中組份(B)使用量係使得組份(B)中所含有的矽鍵結之氫原子與組份(A)及(C)中所含有的烯基之莫耳比在0.1至5之範圍內；

組份(C)含量係相對每100質量份的組份(A)與(B)之和為0.1至20質量份；且

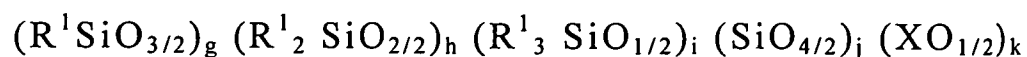
組份(D)係以足以使組合物之固化加速之量而被含有。

在本發明之組合物中，組份(A)為以下通式之直鏈有機聚矽氧烷：



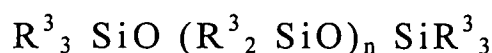
(其中 R^1 獨立地表示未經取代或經鹵素取代之單價烴基；然而，在一個分子中，由 R^1 所表示的至少兩個基團為烯基，且由 R^1 所表示之所有基團的至少30莫耳%為芳基；且

「m」為在5至1,000之範圍內的整數)；及/或以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：

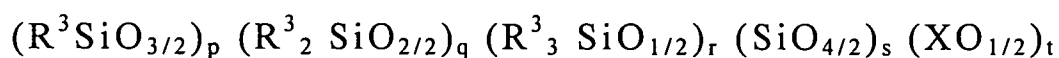


{其中R¹係與上文所定義的相同；然而，在一個分子中，由R¹所表示的至少兩個基團為烯基，且由R¹所表示之所有基團的至少30莫耳%為芳基；且「g」為正數，「h」為0或正數，「i」為0或正數，「j」為0或正數，「k」為0或正數；「h/g」為在0至10之範圍內的數字，「i/g」為在0至5之範圍內的數字，「j/(g+h+i+j)」為在0至0.3之範圍內的數字，且「k/(g+h+i+j)」為在0至0.4之範圍內的數字}。

在前述可固化之有機聚矽氧烷組合物中，組份(B)為由以下通式所表示之直鏈有機聚矽氧烷：



(其中R³獨立地表示氫原子，或未經取代或經鹵素取代之單價烴基；然而，在一個分子中，由R³所表示的至少兩個基團為氫原子，且由R³所表示之所有基團的至少15莫耳%為芳基；且「n」為在5至1,000之範圍內的整數)；及/或以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



{其中R³係與上文所定義的相同；然而，在一個分子中，由R³所表示的至少兩個基團為氫原子，且由R³所表示之所有基團的至少15莫耳%為芳基；且「p」為正數，「q」為0或正數，「r」為0或正數，「s」為0或正數，「t」為0或正數；「q/p」為在0至10之範圍內的數字，「r/p」為在0

至5之範圍內的數字，「 $s/(p+q+r+s)$ 」為在0至0.3之範圍內的數字，且「 $t/(p+q+r+s)$ 」為在0至0.4之範圍內的數字}。

組份(C)之質量平均分子量可為至少2,000。

在上述可固化之有機聚矽氧烷組合物中，在可見光(589 nm)中之折射率(在25°C下)可等於或大於1.5。此外，藉由固化組合物而獲得的固化產物可具有等於或大於80%之透射率(在25°C下)。

本發明之半導體裝置含有包含上述可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化產物的半導體零件。半導體零件可包含發光元件。

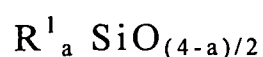
發明效果

本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物產生具有高折射率、高光學透射率及對基板之良好黏著性之固化體。本發明之半導體裝置具有歸因於利用前述組合物之固化體的塗布而具有極佳可靠性之半導體零件。

【實施方式】

以下為本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物之更詳細描述。

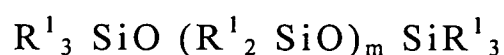
組份(A)為組合物之主要組份中之一者。此組份係由以下平均結構式表示：



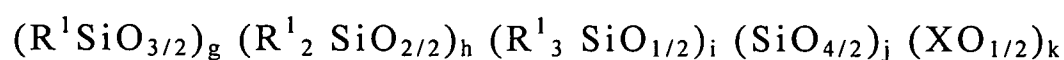
在上式中， R^1 表示未經取代或經鹵素取代之單價烴基，其可由以下基團例示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基，或類似烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯

基、己烯基，或類似烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基，或類似芳基；苯甲基、苯乙基，或類似芳烷基；及3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基，或類似的經鹵素取代之烷基。然而，在一個分子中，由 R^1 所表示的至少兩個基團為烯基。此等烯基中之最佳者為乙烯基。此外，為了減少可由折射、反射、散射等等引起之光減幅，當光穿過固化產物時，吾人建議，在一個分子中，由 R^1 所表示之基團的至少30莫耳%(較佳地為至少40莫耳%)為芳基(尤其為苯基)。在上式中，「a」為在0.6至2.1之範圍內的數字。組份(A)可具有直鏈、分支鏈或環狀分子結構。分子結構可為一種類型或兩種或兩種以上類型之組合。

組份(A)亦可包含以下通式之直鏈有機聚矽氧烷：



及/或以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：

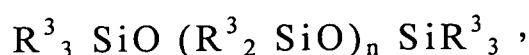


在上式中， R^1 獨立地表示未經取代或經鹵素取代之單價烴基，其係與上文所定義的相同。然而，在一個分子中，由 R^1 所表示的至少兩個基團為烯基。此等烯基中之最佳者為乙烯基。為了減少可由折射、反射、散射等等引起之光減幅，當光穿過固化產物時，吾人建議，在一個分子中，由 R^1 所表示之基團的至少30莫耳%(較佳地為至少40莫耳%)為芳基(尤其為苯基)。在上式中，「m」為在5至1,000之範圍內的數字；「g」為正數，「h」為0或正數，「i」為0或正數，「j」為0或正數，「k」為0或正數；「h/g」為

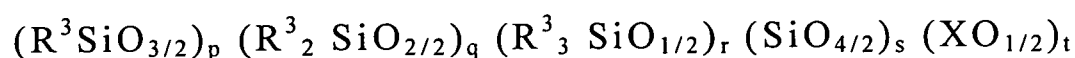
在 0 至 10 之範圍內的數字，「 i/g 」為在 0 至 5 之範圍內的數字，「 $j/(g+h+i+j)$ 」為在 0 至 0.3 之範圍內的數字，且「 $k/(g+h+i+j)$ 」為在 0 至 0.4 之範圍內的數字。

為組合物之交聯劑的組份(B)包含在一個分子中含有至少兩個矽鍵結之氫原子的有機聚矽氧烷。組份(B)中所含有的矽鍵結之有機基係由以下基團表示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基，或類似烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基，或類似芳基；苯甲基、苯乙基，或類似芳烷基；及 3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基，或類似的鹵化烷基。為了減少可由折射、反射、散射等等引起之光減幅，當光穿過固化產物時，吾人建議，在此組份的一個分子中，所有矽鍵結之有機基之至少 15 莫耳%(較佳地為至少 25 莫耳%)應為芳基。組份(B)可具有直鏈、分支鏈或環狀分子結構。分子結構可為一種類型或兩種或兩種以上類型之組合。

組份(B)亦可包含由以下通式所表示之直鏈有機聚矽氧烷：



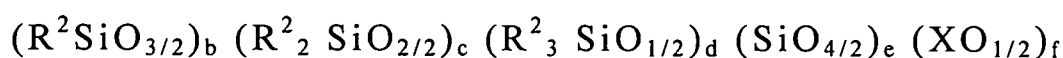
及/或以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



在此等式中， R^3 獨立地表示氫原子，或未經取代或經鹵素取代之單價烴基。由 R^3 所表示的單價烴基可由以下基團例示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基，或類似烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基，或類似芳基；

苯甲基、苯乙基，或類似芳烷基；及3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基，或類似的鹵化烷基。然而，在一個分子中，由 R^3 所表示的至少兩個基團應由氫原子形成。此外，為了減少可由折射、反射、散射等等引起之光減幅，當光穿過固化產物時，吾人建議，在此組份的一個分子中，由 R^3 所表示之基團的至少15莫耳%(較佳地為至少40莫耳%)應為芳基。較佳芳基為苯基。在式中，「n」為在5至1,000之範圍內的整數，「p」為正數，「q」為0或正數，「r」為0或正數，「s」為0或正數，「t」為0或正數，「q/p」係在0至10之範圍內，「r/p」係在0至5之範圍內，「s/(p+q+r+s)」係在0至3之範圍內，且「t/(p+q+r+s)」係在0至0.4之範圍內。

組份(C)係用於改良組合物對基板之黏著性。此組份為以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



在此式中， R^2 獨立地表示烷基、烯基、芳基，或含環氧基有機基。作為烷基， R^2 可由以下基團特定地例示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或庚基，其中甲基為較佳。作為烯基， R^2 可由以下基團例示：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基或己烯基，其中乙烯基為較佳。由 R^2 所表示的芳基可由以下基團特定地例示：苯基、甲苯基、二甲苯基及萘基，其中苯基為較佳。由 R^2 所表示的含環氧基有機基可由以下基團特定地例示：3-縮水甘油氧基丙基、3,4-環氧環己基乙基、3,4-環氧丁基或5,6-環氧己基，其中

3-縮水甘油氧基丙基為較佳。然而，在一個分子中，由 R^2 所表示之所有基團的至少5莫耳%(較佳地為至少8莫耳%)為烯基。此外，在一個分子中，由 R^2 所表示之所有基團的至少15莫耳%(較佳地為25莫耳%)為芳基。此外，在一個分子中，由 R^2 所表示之所有基團的至少10莫耳%(較佳地為至少20莫耳%)為含環氧基有機基。在上式中，X表示氫原子或烷基。由X所表示的烷基可為甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基或庚基，其中甲基為較佳。在上式中，「b」為正數，「c」為0或正數，「d」為0或正數，「e」為0或正數，且「f」為0或正數；「c/b」為在0至10之範圍內的數字；「d/b」為在0至5之範圍內的數字；「e/(b+c+d+e)」為在0至0.3之範圍內的數字；且「f/(b+c+d+e)」為在0至0.02之範圍內的數字。組份(C)應具有不低於2,000之質量平均分子量。

組份(D)為矽氫化催化劑，其係用於使組份(B)的矽鍵結之氫原子與組份(A)及(C)中所含有的烯基之間的矽氫化反應加速。組份(D)可包含鉑基催化劑、銻基催化劑或鈀基催化劑。鉑基催化劑為較佳的，因為其使組合物之固化顯著地加速。鉑基催化劑可由以下各者例示：鉑-烯基矽氧烷錯合物、鉑-烯烴錯合物或鉑-羰基錯合物，其中鉑-烯基矽氧烷錯合物為較佳。該烯基矽氧烷可由以下各者例示：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；為甲基之一部分係經乙基、苯基取代之前述烯基矽氧烷的經取代之烯基矽氧烷；

或為乙烯基之一部分係經芳基、己烯基或類似基團取代之前述烯基矽氧烷的經取代之烯基矽氧烷。自鉑-烯基矽氧烷錯合物之較佳穩定性的觀點，使用1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷較佳的。為了進一步改良穩定性，可將前述烯基矽氧烷錯合物與以下各者組合：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-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷；或類似烯基矽氧烷、二甲基矽氧烷寡聚物，或其他有機矽氧烷寡聚物。最佳為烯基矽氧烷。

組合物包含前述組份(A)至(D)，該等組份係以下文所描述之量而被使用。

組份(B)係以使得此組份中所含有的氫原子與組份(A)及(C)之烯基的莫耳比在0.1至5之範圍內(較佳地在0.5至2之範圍內)之量而被添加。若組份(B)係以小於所建議下限之量而被添加，則所獲得的組合物將不會在足夠程度上固化。另一方面，若組份(B)之添加量超過所建議上限，則此將會削弱組合物之固化產物之耐熱性。

組份(C)係以每100質量份的組份(A)與(B)之和0.1至20質量份(較佳地為0.1至10質量份，且最佳地為0.2至10質量份)之量而被添加。若組份(C)係以小於所建議下限之量而被添加，則此將會削弱所獲得的固化產物對基板之黏著性。另一方面，若組份(C)之添加量超過所建議上限，則此將會引起固化產物之著色。

組份(D)係以足以固化組合物之量而被添加。更具體言之，就質量單位而言，此組份係以每組合物質量0.01至500 ppm(較佳地為0.01至100 ppm，且最佳地為0.01至50 ppm)的此組份之金屬原子之量而被添加。若組份(D)之添加量低於所建議下限，則組合物將不會在足夠程度上固化。另一方面，若添加量超過所建議上限，則此將會導致組合物之固化產物之著色。

必要時，組合物可併有任意組份，諸如：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，或類似炔醇類；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔，或類似烯炔基化合物；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，或類似反應抑制劑。儘管不存在對前述反應抑制劑可被使用之量的特殊限制，但建議以每100質量份的組份(A)至組份(C)之和0.0001至5質量份之量而添加反應抑制劑。

在不與本發明之目標相抵觸之限度內，前述任意組份亦可包括：矽石、玻璃、氧化鋁、氧化鋅，或其他無機填充劑；粉末狀聚甲基丙烯酸酯樹脂，或其他精細有機樹脂粉末；以及耐熱劑、染料、顏料、阻燃劑、溶劑，等等。

儘管不存在對組合物在25°C下之黏度的限制，但吾人建議，組合物之黏度應在100至1,000,000 mPa·s(較佳地為500至50,000 mPa·s)之範圍內。若組合物黏度低於所建議下限，則此將會削弱組合物之固化體之機械強度，且另一方

面，若黏度超過所建議上限，則此將會削弱組合物之可處置性及可工作性。

在可見光(589 nm)中，本發明之組合物具有等於或大於1.5之折射率(在25°C下)。吾人建議，穿過藉由固化組合物而獲得的固化產物之光透射率(在25°C下)應等於或大於80%。若組合物之折射率低於1.5，且穿過固化產物之光透射率低於80%，則將不可能向具有利用組合物之固化體進行塗布的半導體零件之半導體裝置賦予足夠可靠性。可(例如)藉由使用Abbe折射計來量測折射率。藉由改變Abbe折射計中所使用的光源之波長，有可能量測在任何波長下的折射率。此外，亦可藉由使用光譜儀藉由量測組合物之具有1.0 mm之光徑的固化體來測定折射率。

在室溫下或藉由加熱來固化本發明之組合物。然而，為了使固化過程加速，建議加熱。加熱溫度係在50至200°C之範圍內。本發明之組合物可用作電氣裝置及電子裝置之零件的黏著劑、灌注劑、保護劑、塗布劑或底部填充劑。詳言之，因為組合物具有高光透射率，所以其適於用作光學裝置之半導體零件的黏著劑、灌注劑、保護劑或底部填充劑。

現將更詳細地描述本發明之半導體裝置。

裝置含有利用前述可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體進行塗布的半導體零件。前述半導體零件可包含二極體、電晶體、閘流體、固態成像元件、單石IC，或混合IC之半導體零件。半導體裝置本身可包含二極體、發光二極

體(LED)、電晶體、閘流體、光耦合器、CCD、單石IC、混合IC、LSI或VLSI。詳言之，考慮到高光透射率，最適於實現本發明之裝置為發光二極體(LED)。

圖1為經展示為本發明之裝置之一實例之單一表面黏著式LED的橫截面圖。圖1所示之LED包含經晶粒接合至框架的半導體(LED)晶片2，而半導體(LED)晶片2與引線框3係經由接線4而進行導線接合。半導體(LED)晶片2係利用本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體5進行塗布。

製造圖1所示之表面黏著式LED之方法由以下步驟組成：將半導體(LED)晶片2晶粒接合至框架；藉由接線4而導線接合半導體(LED)晶片2與引線框3；將本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物施加至半導體(LED)晶片2上；及接著藉由將組合物加熱至在50至200°C之範圍內的溫度而固化組合物。

實例

現將藉由實際實例及比較實例來詳細地描述本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物及半導體裝置。此等實例中之所有值皆係在25°C下獲得。在式中，Me、Ph、Vi及Ep分別對應於甲基、苯基、乙烯基及3-縮水甘油氧基丙基。

藉由下文所描述之方法來量測可固化有機聚矽氧烷組合物及其固化體之特性。

[可固化之有機聚矽氧烷組合物之折射率]

藉由Abbe折射計在25°C下量測可固化之有機聚矽氧烷組

合物之折射率。光源利用 589 nm 之可見光。

[穿過固化產物之光透射率]

將可固化之有機聚矽氧烷組合物夾於兩個玻璃板之間且在 150°C 下固化 1 小時，且接著藉由能夠在 400 nm 至 700 nm 之波長範圍內的可見光之任意波長下進行量測的自動光譜儀在 25°C 下測定穿過所獲得的固化體(光徑 0.2 mm)之光透射率。量測穿過封裝及僅僅穿過玻璃板之光透射率，且第一量測與第二量測之間的差對應於穿過組合物之固化體的透射率。表 1 中展示在 450 nm 之波長下之光透射率。

[固化產物之硬度]

藉由在 150°C 下擠壓成形 1 小時而將可固化之有機聚矽氧烷組合物形成為薄片狀固化產物。根據 JIS K 6253 藉由 A 型或 D 型硬度計來量測所獲得的薄片狀固化產物之硬度。

[對聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂板之黏著力的強度]

將兩個聚四氟乙烯-樹脂隔片(寬度：10 mm；長度：20 mm；厚度：1 mm)夾於兩個聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂板(寬度：25 mm；長度：50 mm；厚度：1 mm)之間，利用可固化之有機聚矽氧烷組合物來填充該等板之間的剩餘空間，藉由夾具來固定封裝且將其置放於熱空氣循環爐中以用於在 150°C 下在 1 小時期間固化組合物。將固化產物冷卻至室溫，移除夾具及隔片，且在抗張測定器上在相反水平方向上拉動前述聚鄰苯二甲醯胺樹脂板以用於量測斷裂應力。

[對鋁板之黏著力的強度]

將兩個聚四氟乙烯-樹脂隔片(寬度：10 mm；長度：20 mm；厚度：1 mm)夾於兩個鋁板(寬度：25 mm；長度：75 mm；厚度：1 mm)之間，利用可固化之有機聚矽氧烷組合物來填充該等板之間的剩餘空間，藉由夾具來固定封裝且將其置放於熱空氣循環爐中以用於在150°C下在1小時期間固化組合物。將固化產物冷卻至室溫，移除夾具及隔片，且在抗張測定器上在相反水平方向上拉動前述鋁板以用於量測斷裂應力。

[表面黏著型發光二極體(LED)之製造]

此後，利用可固化之有機聚矽氧烷組合物來製造表面黏著型發光二極體(LED)。

將內部引線置放於十六個圓柱形聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂箱體(內徑：2.0 mm；深度：1.0 mm)之底部上，且將內部引線穿過箱體之側壁而延伸至箱體外部。將LED晶片置放於箱體之中心底部零件上的內部引線上方，且藉由接線而將LED晶片電連接至內部引線，藉以獲得裝置之半成品。藉由施配器，利用各別實際實例及比較實例中所描述的經初步脫氣之可固化之有機聚矽氧烷組合物來填充聚鄰苯二甲醯胺樹脂箱體之內部，且在加熱爐中在100°C下將組合物固化30分鐘且接著在150°C下固化1小時，藉以產生圖1所示之類型的十六個表面黏著式發光二極體(LED)。

以下文所描述之方式而關於固化體之剝落百分比來評估所獲得的表面黏著式發光二極體。

[在初始階段之剝落百分比]

在光學顯微鏡下對所有十六個表面黏著式發光二極體(LED)皆觀測組合物之熱固化體自聚鄰苯二甲醯胺(PPA)箱體之內壁之剝落的條件，且將剝落百分比測定為剝落樣本之數目與16之比率。

[在恆定溫度及恆定濕度之條件下保持之後的剝落百分比]

將所有十六個表面黏著式發光二極體(LED)皆在30℃之溫度及70%之相對濕度下於空氣中保持72小時，且在冷卻至室溫(25℃)之後，在光學顯微鏡下觀測組合物之固化體自聚鄰苯二甲醯胺(PPA)箱體之內壁之剝落的條件，且將剝落百分比測定為剝落樣本與16之比率。

[在280℃下保持30秒之後的剝落百分比]

將所有十六個表面黏著式發光二極體(LED)皆在280℃下於爐中保持30秒。在冷卻至室溫(25℃)之後，在光學顯微鏡下觀測組合物之固化體自聚鄰苯二甲醯胺(PPA)箱體之內壁之剝落的條件，且將剝落百分比測定為剝落樣本與16之比率。

[在循環熱震動之後的剝落百分比]

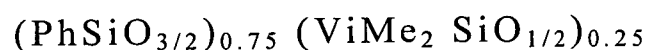
在280℃下保持30秒之後，將十六個表面黏著式二極體(LED)在-40℃下保持30分鐘，接著在+100℃下保持30分鐘，且將前述「-40℃ $\leftrightarrow$ +100℃」循環重複四次。此後，將LED冷卻至室溫(25℃)，在光學顯微鏡下觀測熱固化體自聚鄰苯二甲醯胺(PPA)箱體之內壁之剝落的條件，且將剝落百分比測定為剝落樣本與16之比率。

[實際實例1]

藉由均一地混合以下組份來製備具有 3,400 mPa·s 之黏度的可固化之有機聚矽氧烷組合物：

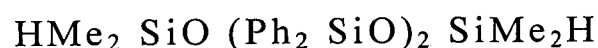
在兩個分子末端處皆以二甲基乙烯基矽氧基進行封端之 60 質量份的甲基苯基聚矽氧烷(黏度=3,500 mPa·s；乙烯基含量=1.5 質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=49 莫耳%)；

在 25°C 下為固體且由以下平均單元式所表示之 20 質量份的分支鏈有機聚矽氧烷：



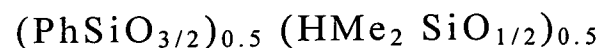
(乙烯基之含量=5.6 質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=50 莫耳%)；

由下式所表示之 10 質量份的二苯基聚矽氧烷：



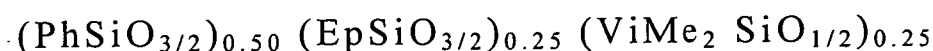
(黏度=115 mPa·s；矽鍵結之氫原子之含量=0.32 質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=50 莫耳%)；

由以下平均單元式所表示之 10 質量份的分支鏈有機聚矽氧烷：



(黏度=1,400 mPa·s；矽鍵結之氫原子之含量=0.51 質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=33 莫耳%)；

由以下平均單元式所表示之 4 質量份的分支鏈有機聚矽氧烷：



(黏度=12,000 mPa·s；在所有矽鍵結之有機基中乙烯基之

含量=16.7莫耳%；在所有矽鍵結之有機基中3-縮水甘油氧基丙基之含量=16.7莫耳%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=33.3莫耳%；質量平均分子量=4,500)；

鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(就質量單位而言，錯合物係以使得錯合物之金屬鉑之含量為2.5 ppm的量而用於組合物中)；及

0.05質量份的2-苯基-3-丁炔-2-醇。

量測所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物及組合物之固化體之特性。製造利用所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物之表面黏著式發光二極體且關於可靠性而進行測試。表1中展示結果。

[實際實例2]

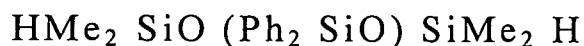
藉由均一地混合以下組份來製備具有2,100 mPa·s之黏度的可固化之有機聚矽氧烷組合物：

在25°C下為固體且由以下平均單元式所表示之70質量份的分支鏈有機聚矽氧烷：



(乙烯基之含量=5.6質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=50莫耳%)；

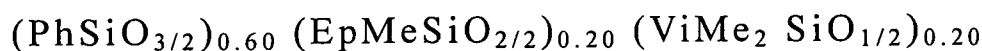
由下式所表示之30質量份的二苯基聚矽氧烷：



(黏度=115 mPa·s；矽鍵結之氫原子之含量=0.60質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=33莫耳%)；

由以下平均單元式所表示之2質量份的分支鏈有機聚矽

氧烷：



(黏度=37,000 mPa·s；在所有矽鍵結之有機基中乙烯基之含量=12.5莫耳%；在所有矽鍵結之有機基中3-縮水甘油氧基丙基之含量=12.5莫耳%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=37.5莫耳%；質量平均分子量=3,800)；

鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(就質量單位而言，錯合物係以使得錯合物之金屬鉑之含量為2.5 ppm的量而用於組合物中)；及

0.05質量份的2-苯基-3-丁炔-2-醇。

量測所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物及組合物之固化體之特性。製造利用所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物之表面黏著式發光二極體且關於可靠性而進行測試。表1中展示結果。

[實際實例3]

藉由均一混合以下組份來製備具有2,400 mPa·s之黏度的可固化之有機聚矽氧烷組合物：

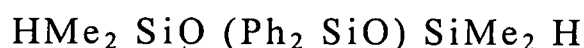
在兩個分子末端處皆以二甲基乙烯基矽氧基進行封端之40質量份的甲基苯基聚矽氧烷(黏度=3,500 mPa·s；乙烯基之含量=1.5質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=49莫耳%)；

在25℃下為固體且由以下平均單元式所表示之40質量份的分支鏈有機聚矽氧烷：



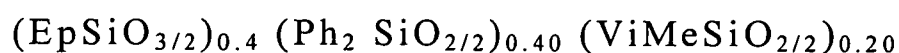
(乙烯基之含量=5.6質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=50莫耳%)；

由下式所表示之20質量份的二苯基聚矽氧烷：



(黏度=5 mPa·s；矽鍵結之氫原子之含量=0.60質量%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=33莫耳%)；

由以下平均單元式所表示之4質量份的分支鏈有機聚矽氧烷：



(黏度=13,000 mPa·s；在所有矽鍵結之有機基中乙烯基之含量=12.5莫耳%；在所有矽鍵結之有機基中3-縮水甘油氧基丙基之含量=25莫耳%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=50莫耳%；質量平均分子量=3,200)；

鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(就質量單位而言，錯合物係以使得錯合物之金屬鉑之含量為2.5 ppm的量而用於組合物中)；及

0.05質量份的2-苯基-3-丁炔-2-醇。

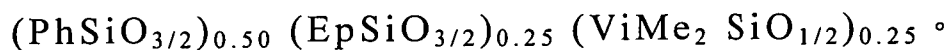
量測所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物及組合物之固化體之特性。製造利用所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物之表面黏著式發光二極體且關於可靠性而進行測試。表1中展示結果。

[比較實例1]

藉由與實際實例1中相同的方法來獲得具有3,200 mPa·s之黏度的可固化之有機聚矽氧烷組合物，除了使用下式之

相同量的分支鏈有機聚矽氧烷：

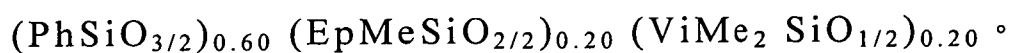
$(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.50} (\text{EpSiO}_{3/2})_{0.25} (\text{ViMe}_2 \text{SiO}_{1/2})_{0.25} (\text{MeO}_{1/2})_{0.10}$
 (黏度=4,100 mPa·s；每所有矽氧烷單元的甲氧基之含量=10莫耳%；質量平均分子量=2,400)以代替實際實例1中所使用的以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



量測所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物及組合物之固化體之特性。製造利用所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物之表面黏著式發光二極體且關於可靠性而進行測試。表1中展示結果。

[比較實例2]

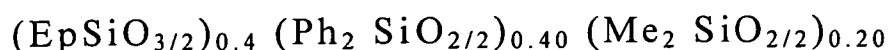
藉由與實際實例2中相同的方法來獲得具有2,000 mPa·s之黏度的可固化之有機聚矽氧烷，除了不使用以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



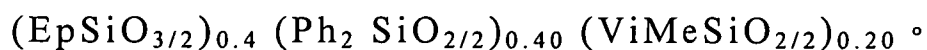
量測所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物及組合物之固化體之特性。製造利用所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物之表面黏著式發光二極體且關於可靠性而進行測試。表1中展示結果。

[比較實例3]

藉由與實際實例3中相同的方法來獲得具有2,400 mPa·s之黏度的可固化之有機聚矽氧烷組合物，除了使用下式之相同量的分支鏈有機聚矽氧烷：



(黏度=13,000 mPa·s；在所有矽鍵結之有機基中3-縮水甘油氧基丙基之含量=25莫耳%；在所有矽鍵結之有機基中苯基之含量=50莫耳%；質量平均分子量=3,200)以代替以下平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



量測所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物及組合物之固化體之特性。製造利用所獲得的可固化之有機聚矽氧烷組合物之表面黏著式發光二極體且關於可靠性而進行測試。表1中展示結果。

[表 1]

實例 特性	實際實例			比較實例		
	1	2	3	1	2	3
折射率	1.543	1.533	1.539	1.543	1.534	1.539
固化產物之特性						
光透射率(%)	99.5	99.6	99.7	99.3	99.8	99.6
硬度	-A型	60	72		58	70
	-D型	68		67		
黏著強度(MPa)						
聚鄰苯二甲醯胺樹脂板	10	4	8	7	0	3
鋁板	12	5	9	8	1	4
剝落百分比(%)						
初始	0	0	0	0	25	0
在恆定溫度及濕度下保持之後	0	0	0	18.8	100	43.8
在280°C下保持30秒之後	0	0	0	25	100	68.8
在熱震動循環之後	1.3	0	0	56.3	100	100

工業適用性

本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物可用作電氣裝置

及電子裝置之零件的黏著劑、灌注劑、保護劑、塗布劑或底部填充劑。詳言之，因為組合物具有高光透射率，所以其適於用作光學裝置之半導體零件的黏著劑、灌注劑、保護劑或底部填充劑。本發明之半導體裝置可體現於二極體、發光二極體(LED)、電晶體、閘流體、光耦合器、CCD、單石IC、混合IC、LSI或VLSI中。

【圖式簡單說明】

圖1為根據本發明之半導體裝置之一實施例而製造之LED的橫截面圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|--------------------|
| 1 | 聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂箱體 |
| 2 | LED晶片 |
| 3 | 內部引線 |
| 4 | 接線 |
| 5 | 可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化產物 |

(02) 488 修正
補充

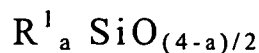
第098117525號專利申請案

中文申請專利範圍替換本(103年4月)18日

七、申請專利範圍：

1. 一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，其包含：

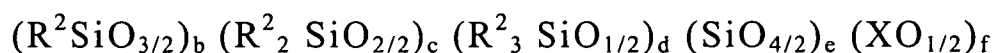
(A) 以下平均結構式之有機聚矽氧烷：



(其中 R^1 表示未經取代或經鹵素取代之單價烴基；然而，在一個分子中，由 R^1 所表示的至少兩個基團為烯基，且由 R^1 所表示之所有基團的至少30莫耳%為芳基；且「a」為在0.6至2.1之範圍內的數字)；

(B) 在一個分子中含有至少兩個矽鍵結之氫原子及所有矽鍵結之有機基的至少15莫耳%呈芳基形式之有機聚矽氧烷；

(C) 以下平均單元式所表示之分支鏈有機聚矽氧烷，其具有介於3,200至4,500之質量平均分子量：



{其中各 R^2 獨立地表示烷基、烯基、芳基或含環氧基有機基；然而，在一個分子中，由 R^2 所表示的所有基團的至少5莫耳%為烯基，由 R^2 所表示之所有基團的至少15莫耳%為芳基，且由 R^2 所表示之所有基團的至少10莫耳%為含環氧基有機基；X表示氫原子或烷基；且「b」為正數，「c」為0或正數，「d」為0或正數，「e」為0或正數，「f」為0或正數，「c/b」為在0至10之範圍內的數字，「d/b」為在0至5之範圍內的數字，「e/(b+c+d+e)」為在0至0.3之範圍內的數字，且「f/(b+c+d+e)」為在0至0.02之範圍內的

數字}；及

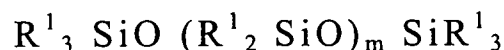
(D) 矽氫化催化劑；

其中組份(B)使用量係使得組份(B)中所含有的該等矽鍵結之氫原子與組份(A)及(C)所含有的該等烯基之莫耳比在0.1至5之範圍內之量；

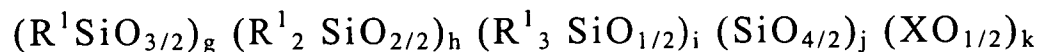
組份(C)係相對於每100質量份的組份(A)與(B)之和含有0.1至20質量份之量；且

組份(D)含量係以足以使該組合物之固化加速之量。

2. 如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中組份(A)為以下通式之直鏈有機聚矽氧烷：



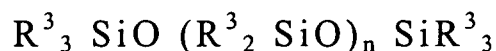
(其中 R^1 獨立地表示未經取代或經鹵素取代之單價烴基；然而，在一個分子中，由 R^1 所表示的至少兩個基團為烯基，且由 R^1 所表示之所有基團的至少30莫耳%為芳基；且「m」為在5至1,000之範圍內的整數)；及/或下述平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



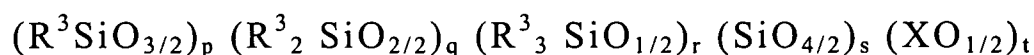
{其中 R^1 係與前述定義相同；然而，在一個分子中，由 R^1 所表示的至少兩個基團為烯基，且由 R^1 所表示之所有基團的至少30莫耳%為芳基；X表示氫原子或烷基；且「g」為正數，「h」為0或正數，「i」為0或正數，「j」為0或正數，「k」為0或正數；「h/g」為在0至10之範圍內的數字，「i/g」為在0至5之範圍內的數字，「j/(g+h+i+j)」為在0至0.3之範圍內的數字，且

「 $k/(g+h+i+j)$ 」為在0至0.4之範圍內的數字}。

3. 如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中組份(B)為由以下通式所表示之直鏈有機聚矽氧烷：



(其中 R^3 獨立地表示氫原子，或未經取代或經鹵素取代之單價烴基；然而，在一個分子中，由 R^3 所表示的至少兩個基團為氫原子，且由 R^3 所表示之所有基團的至少15莫耳%為芳基；且「 n 」為在5至1,000之範圍內的整數)；及/或下述平均單元式之分支鏈有機聚矽氧烷：



{其中 R^3 係與前述定義相同；然而，在一個分子中，由 R^3 所表示的至少兩個基團為氫原子，且由 R^3 所表示之所有基團的至少15莫耳%為芳基；X表示氫原子或烷基；且「 p 」為正數，「 q 」為0或正數，「 r 」為0或正數，「 s 」為0或正數，「 t 」為0或正數；「 q/p 」為在0至10之範圍內的數字，「 r/p 」為在0至5之範圍內的數字，「 $s/(p+q+r+s)$ 」為在0至0.3之範圍內的數字，且「 $t/(p+q+r+s)$ 」為在0至0.4之範圍內的數字}。

4. 如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中在可見光(589 nm)中之折射率(在25°C下)等於或大於1.5。
5. 如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中藉由固化該組合物而獲得的固化產物具有等於或大於80%之透射率(在25°C下)。
6. 一種半導體裝置，其含有包含如請求項1至5中任一項之

可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化產物的半導體零件。

7. 如請求項6之半導體裝置，其中該半導體零件為一發光元件。

八、圖式：

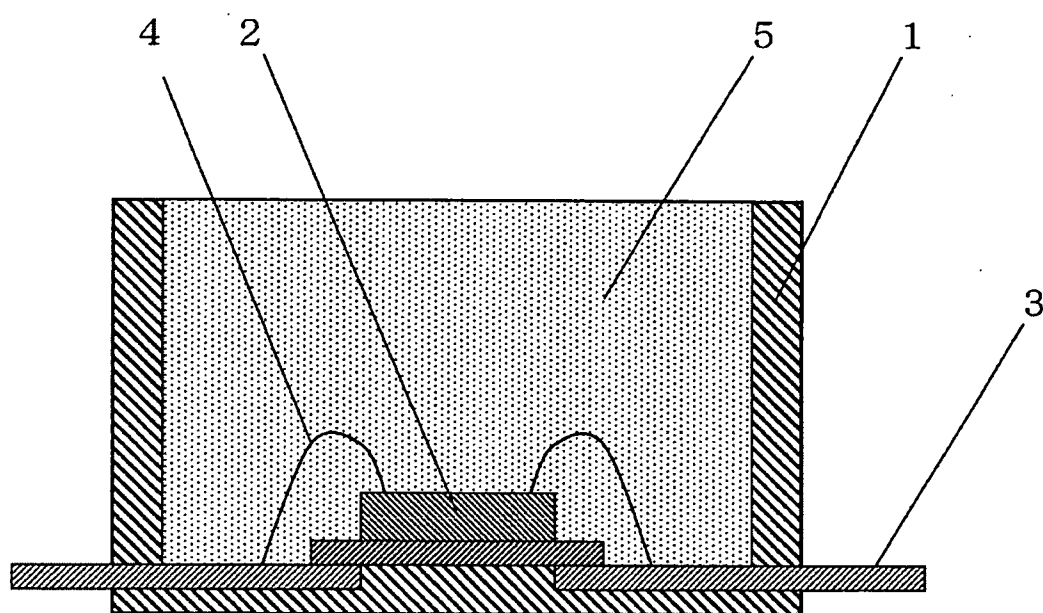
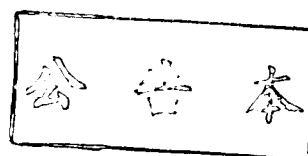


圖 1