

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-143361
(P2004-143361A)

(43) 公開日 平成16年5月20日(2004.5.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 08 L 83/07	C 08 L 83/07	4 J 0 0 2
C 08 L 83/05	C 08 L 83/05	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-312172 (P2002-312172)	(71) 出願人	000110077 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番3号
(22) 出願日	平成14年10月28日 (2002.10.28)	(72) 発明者	森田 好次 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内
		(72) 発明者	加藤 智子 千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

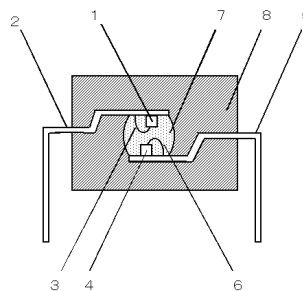
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 屈折率が大きく、光透過率が高く、強度が高く、引っかき抵抗性が良好な硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、および信頼性が優れる半導体装置を提供する

【解決手段】 (A) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、(B) 一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有し、一般式： $RSiO_{3/2}$ (式中、Rは置換または非置換の一価炭化水素基である。) で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサン、(C) 一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、および(D) ヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物、およびこの組成物の硬化物により半導体素子が被覆されている半導体装置。



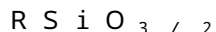
【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも 1 個のケイ素原子結合アリール基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも 1 個のケイ素原子結合アリール基を有し、一般式：



(式中、R は置換または非置換の一価炭化水素基である。)

で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサン{(A)成分に対する本成分の含有量の比が重量単位で 1/99 ~ 99/1 となる量}、

(C) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン{(A)成分と(B)成分の合計 100 重量部に対して 1 ~ 200 重量部}、

および

(D) ヒドロシリル化反応用触媒(本組成物の硬化を促進する量)

からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

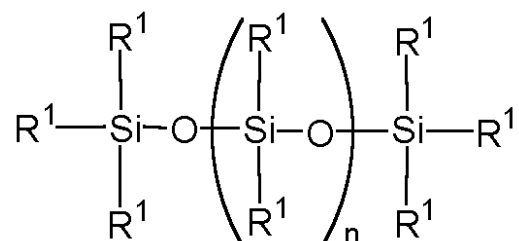
【請求項 2】

(A) 成分のケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率が 40 モル % 以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 3】

(A) 成分が、一般式：

【化 1】

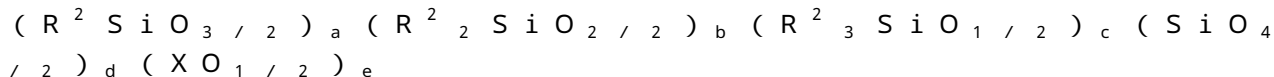


(式中、 R^1 は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但し、一分子中、少なくとも 2 個の R^1 はアルケニル基であり、かつ少なくとも 1 個の R^1 はアリール基であり、 n は 5 ~ 1000 の整数である。)

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 4】

(B) 成分が、平均単位式：

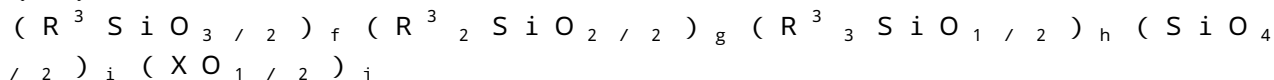


{ 式中、 R^2 は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但し、一分子中、全 R^2 の 0.1 ~ 40 モル % はアルケニル基であり、全 R^2 の 10 モル % 以上はアリール基であり、 X は水素原子またはアルキル基であり、 a は正数であり、 b は 0 または正数であり、 c は 0 または正数であり、 d は 0 または正数であり、 e は 0 または正数であり、かつ b/a は 0 ~ 10 の数であり、 c/a は 0 ~ 0.5 の数であり、 $d/(a + b + c + d)$ は 0 ~ 0.3 の数であり、 $e/(a + b + c + d)$ は 0 ~ 0.4 の数である。 }

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 5】

(C) 成分の一部または全部が、平均単位式：



10

20

30

40

50

{ 式中、 R^3 は同じか、または異なるアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基あるいは水素原子であり、但し、一分子中、全 R^3 の 0.1 ~ 40 モル% は水素原子であり、全 R^3 の 10 モル% 以上はアリール基であり、 X は水素原子またはアルキル基であり、 f は正数であり、 g は 0 または正数であり、 h は 0 または正数であり、 i は 0 または正数であり、 j は 0 または正数であり、かつ g/f は 0 ~ 10 の数であり、 h/f は 0 ~ 0.5 の数であり、 $i/(f+g+h+i)$ は 0 ~ 0.3 の数であり、 $j/(f+g+h+i)$ は 0 ~ 0.4 の数である。 }

で表されるオルガノポリシロキサンであることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 6】

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化して得られる硬化物の可視光 (589 nm) における屈折率 (25) が 1.5 以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 7】

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化して得られる硬化物の光透過率 (25) が 80 % 以上であることを特徴とする、請求項 1 記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により半導体素子が被覆されていることを特徴とする半導体装置。

【請求項 9】

半導体素子が発光素子であることを特徴とする、請求項 8 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置に関し、詳しくは、屈折率が大きく、光透過率が高く、強度が高く、引っかけ抵抗性が良好な硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、およびこの硬化物により半導体素子が被覆されている、信頼性が優れる半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

フォトプレー、発光ダイオード、固体撮像素子等の光学用半導体装置における半導体素子の保護剤、被覆剤、封止剤として、硬化性オルガノポリシロキサン組成物や硬化性エポキシ樹脂組成物が使用されている。このような硬化性オルガノポリシロキサン組成物や硬化性エポキシ樹脂組成物には、半導体素子が発光したり、あるいは受光したりする際の光を吸収したり、散乱したりしないことが要求されており、また、それらの硬化物に、強度や引っかけ抵抗性が要求される場合もあった。

【0003】

一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン、およびヒドロシリル化反応用触媒からなる硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、その硬化物の強度が低く、表面が傷つきやすいという問題があった。また、硬化性エポキシ樹脂組成物は、その硬化物が経時的に着色し、光透過率が低下してしまい、半導体装置の信頼性を低下させるという問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明の目的は、屈折率が大きく、光透過率が高く、強度が高く、引っかけ抵抗性が良好な硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物、およびこの硬化物により半導体素子が被覆されている、信頼性が優れる半導体装置を提供することにある。

10

20

30

40

50

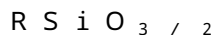
【 0 0 0 5 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、

(A) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも 1 個のケイ素原子結合アリール基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、

(B) 一分子中に少なくとも 1 個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも 1 個のケイ素原子結合アリール基を有し、一般式：



(式中、 R は置換または非置換の一価炭化水素基である。)

で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサン { (A) 成分に対する本成分の含有量の比が重量単位で 1 / 99 ~ 99 / 1 となる量 }、 10

(C) 一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン { (A) 成分と (B) 成分の合計 100 重量部に対して 1 ~ 200 重量部 }、

および

(D) ヒドロシリル化反応用触媒 (本組成物の硬化を促進する量)

からなることを特徴とする。

また、本発明の半導体装置は、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により半導体素子が被覆されていることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

【 発明の実施の形態 】

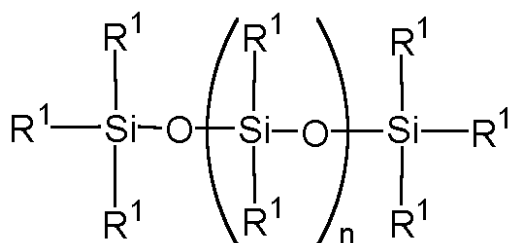
はじめに、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を詳細に説明する。

(A) 成分は本組成物の主成分であり、一分子中に少なくとも 2 個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも 1 個のケイ素原子結合アリール基を有する直鎖状のオルガノポリシロキサンである。(A) 成分中のアルケニル基としては、ビニル基、アリール基、ブテニル基、ペテニル基、ヘキセニル基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。また、(A) 成分中のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基が例示され、特に、フェニル基であることが好ましい。また、(A) 成分中のアルケニル基とアリール基以外のケイ素原子結合有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；クロロメチル基、3 - クロロプロピル基、3, 3, 3 - トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。本組成物を硬化して得られる硬化物において、光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、(A) 成分のケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率は 40 モル % 以上であることが好ましく、特に、45 モル % 以上であることが好ましい。このような (A) 成分の 25 における粘度は限定されないが、10 ~ 1,000,000 mPa・s の範囲内であることが好ましく、特に、100 ~ 50,000 mPa・s の範囲内であることが好ましい。これは、(A) 成分の粘度が上記範囲の下限未満であると、得られる硬化物の機械的強度が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の取扱作業性が低下する傾向があるからである。 30 40

【 0 0 0 7 】

(A) 成分のオルガノポリシロキサンの分子構造は直鎖状であり、このようなオルガノポリシロキサンとしては、一般式：

【 化 2 】

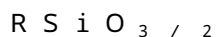


で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。上式中、 R^1 は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。但し、一分子中、少なくとも2個の R^1 は前記アルケニル基であり、かつ少なくとも1個の R^1 は前記アリール基である。また、上式中の n は5～1000の整数である。

10

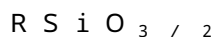
【0008】

(B)成分は本組成物を硬化して得られる硬化物に強度を付与し、硬化物表面の引っかき抵抗性を向上させるための成分であり、一分子中に少なくとも1個のケイ素原子結合アルケニル基と少なくとも1個のケイ素原子結合アリール基を有し、一般式：



で表されるシロキサン単位を有する分岐鎖状のオルガノポリシロキサンである。

(B)成分中のアルケニル基としては、前記と同様の基が例示され、特に、ビニル基であることが好ましい。また、(B)成分中のアリール基としては、前記と同様の基が例示され、特に、フェニル基であることが好ましい。また、(B)成分中のアルケニル基とアリール基以外のケイ素原子結合有機基としては、前記アルキル基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。(B)成分中の一般式：

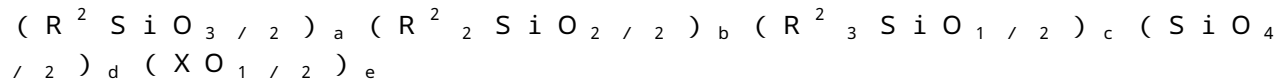


で表されるシロキサン単位において、式中の R は置換または非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。この R は、前記アルキル基、前記アリール基であることが好ましく、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。

30

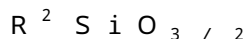
【0009】

(B)成分のオルガノポリシロキサンとしては、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。上式中、 R^2 は同じか、または異なる置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。但し、一分子中、全 R^2 の0.1～40モル%は前記アルケニル基であることが好ましい。これは、アルケニル基の含有率が上記範囲の下限未満であると、(C)成分との反応性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えても、(C)成分との反応性が低下する傾向があるからである。また、本組成物を硬化して得られる硬化物において、光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、一分子中、全 R^2 の10モル%以上は前記アリール基であることが好ましく、特に、フェニル基であることが好ましい。また、(C)成分中の一般式：

40



で表されるシロキサン単位において、式中の R^2 は30モル%以上が前記アリール基であることが好ましく、特に、フェニル基であることが好ましい。また、上式中のアルケニル基とアリール基以外の R^2 はメチル基であることが好ましい。また、上式中、 X は水素原子またはアルキル基であり、このアルキル基としては、前記と同様の基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、 a は正数であり、 b は0または正数で

50

あり、cは0または正数であり、dは0または正数であり、eは0または正数であり、かつ b/a は0～10の数であり、 c/a は0～0.5の数であり、 $d/(a+b+c+d)$ は0～0.3の数であり、 $e/(a+b+c+d)$ は0～0.4の数である。このような(B)成分の分子量は限定されないが、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量(Mw)が500～10,000の範囲内であることが好ましく、特に、700～3,000の範囲内であることが好ましい。

【0010】

(B)成分の含有量は、(A)成分に対する本成分の含有量の比が重量単位で1/99～99/1となる量であり、好ましくは10/90～90/10となる量であり、特に好ましくは20/80～80/20となる量である。これは、(B)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる硬化物の強度や、硬化物表面の引っかき抵抗性が低下する傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる組成物の取扱作業性が低下したり、得られる硬化物が極めて硬いものとなる傾向があるからである。

10

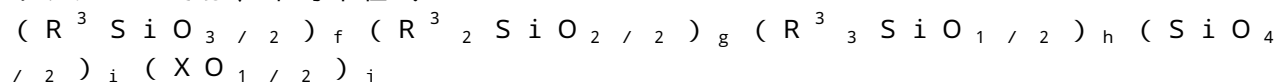
【0011】

(C)成分は本組成物の硬化剤であり、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンである。(C)成分中のケイ素原子結合有機基としては、前記アルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基等のアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基が例示される。このケイ素原子結合有機基としては、前記アルキル基、前記アリール基であることが好ましく、特に、メチル基、フェニル基であることが好ましい。このような(C)成分の性状は限定されず、25において液状あるいは固体状であり、特に、25における粘度が0.1～1,000,000 mPa·sの範囲内である液状であることが好ましい。

20

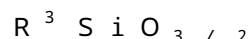
【0012】

(C)成分の分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、網状が例示され、本組成物を硬化して得られる硬化物に強度を付与し、表面傷つき性を抑制が向上することから、分岐鎖状であることが好ましい。このような分岐鎖状のオルガノポリシロキサンとしては、平均単位式：



で表されるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。上式中、 R^3 は同じか、または異なるアルケニル基を除く置換もしくは非置換の一価炭化水素基あるいは水素原子であり、この一価炭化水素基としては、前記アルキル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基が例示される。但し、一分子中、全 R^3 の0.1～40モル%は水素原子であることが好ましい。これは、ケイ素原子結合水素原子の含有率が上記範囲の下限未満であると、本組成物を十分に硬化することが困難となるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる硬化物の耐熱性が低下する傾向があるからである。また、本組成物を硬化して得られる硬化物において、光の屈折、反射、散乱等による減衰が小さいことから、一分子中、全 R^3 の10モル%以上は前記アリール基であることが好ましく、特に、フェニル基であることが好ましい。また、(C)成分の一般式：

30



で表されるシロキサン単位中の R^3 の30モル%以上が前記アリール基であることが好ましく、特に、フェニル基であることが好ましい。また、上式中の水素原子とアリール基以外の R^3 はメチル基であることが好ましい。また、上式中、Xは水素原子またはアルキル基であり、このアルキル基としては、前記と同様の基が例示され、特に、メチル基であることが好ましい。また、上式中、fは正数であり、gは0または正数であり、hは0または正数であり、iは0または正数であり、jは0または正数であり、かつ g/f は0～10の数であり、 h/f は0～0.5の数であり、 $i/(f+g+h+i)$ は0～0.3の数であり、 $j/(f+g+h+i)$ は0～0.4の数である。このような(C)成分の分子量は限定されないが、標準ポリスチレン換算による重量平均分子量(Mw)が300～10,000の範囲内であることが好ましく、特に、500～3,000の範囲内である

40

50

ことが好ましい。

【0013】

(C)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して1~200重量部となる量である。これは、(C)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、得られる組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる硬化物の耐熱性が低下する傾向があるからである。また、上記の理由から、(C)成分の含有量は、(A)成分と(B)成分に含まれている合計アルケニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が0.1~10モルの範囲内となる量であることが好ましく、さらに、0.1~5モルの範囲内となる量であることが好ましく、特に、0.5~5モルの範囲内となる量であることが好ましい。

10

【0014】

(D)成分は、(A)成分と(B)成分中のアルケニル基と、(C)成分中のケイ素原子結合水素原子とのヒドロシリル化反応用触媒であり、すなわち、本組成物の硬化を促進するためのヒドロシリル化反応用触媒である。このような(D)成分としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒が例示され、本組成物の硬化を著しく促進できることから白金系触媒であることが好ましい。この白金系触媒としては、白金微粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金-アルケニルシロキサン錯体、白金-オレフィン錯体、白金-カルボニル錯体が例示され、特に、白金-アルケニルシロキサン錯体であることが好ましい。このアルケニルシロキサンとしては、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのメチル基の一部をエチル基、フェニル基等の基で置換したアルケニルシロキサン、これらのアルケニルシロキサンのビニル基をアリル基、ヘキセニル基等の基で置換したアルケニルシロキサンが例示される。特に、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性が良好であることから、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンであることが好ましい。また、この白金-アルケニルシロキサン錯体の安定性を向上させることができることから、この錯体に1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジアリル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジメチル-1,3-ジフェニルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラフェニルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン等のアルケニルシロキサンやジメチルシロキサンオリゴマー等のオルガノシロキサンオリゴマーを添加することが好ましく、特に、アルケニルシロキサンを添加することが好ましい。

20

30

【0015】

(D)成分の含有量は本組成物の硬化を促進する量であれば限定されず、具体的には、本組成物に対して、本成分中の金属原子が重量単位で0.01~1,000ppmの範囲内となる量であることが好ましい。これは、(D)成分の含有量が上記範囲の下限未満であると、本組成物が十分に硬化しなくなる傾向があるからであり、一方、上記範囲の上限を超えると、得られる硬化物に着色等の問題を生じるおそれがあるからである。

【0016】

本組成物には、その他任意の成分として、2-メチル-3-ブチン-2-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、2-フェニル-3-ブチン-2-オール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロテトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の反応抑制剤を含有してもよい。この反応抑制剤の含有量は限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.0001~5重量部の範囲内であることが好ましい。

40

【0017】

また、本組成物には、その接着性を向上させるための接着付与剤を含有していてもよい。

50

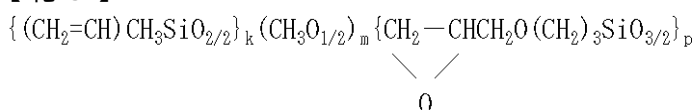
この接着付与剤としては、上記(A)成分～(C)成分と異なる、ケイ素原子に結合したアルコキシ基を一分子中に少なくとも1個有する有機ケイ素化合物であることが好ましい。このアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、メトキシエトキシ基が例示され、特に、メトキシ基であることが好ましい。また、この有機ケイ素化合物のケイ素原子に結合するアルコキシ基以外の基としては、前記アルキル基、前記アルケニル基、前記アリール基、前記アラルキル基、前記ハロゲン化アルキル基等の置換もしくは非置換の一価炭化水素基；3-グリシドキシプロピル基、4-グリシドキシブチル基等のグリシドキシアルキル基；2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基等のエポキシシクロヘキシルアルキル基；4-オキシラニルブチル基、8-オキシラニルオクチル基等のオキシラニルアルキル基等のエポキシ基含有一価有機基；3-メタクリロキシプロピル基等のアクリル基含有一価有機基；水素原子が例示され、一分子中に少なくとも1個の基は、前記エポキシ基含有一価有機基または前記アクリル基含有一価有機基であることが好ましい。この有機ケイ素化合物は(A)成分と(B)成分または(C)成分と反応し得る基を有することが好ましく、具体的には、ケイ素原子結合アルケニル基またはケイ素原子結合水素原子を有することが好ましい。また、各種の基材に対して良好な接着性を付与できることから、この有機ケイ素化合物は一分子中に少なくとも1個のエポキシ基含有一価有機基を有するものであることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、オルガノシラン化合物、オルガノシロキサンオリゴマーが例示される。このオルガノシロキサンオリゴマーの分子構造としては、直鎖状、一部分枝を有する直鎖状、分枝鎖状、環状、網状が例示され、特に、直鎖状、分枝鎖状、網状であることが好ましい。このような有機ケイ素化合物としては、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物；一分子中にケイ素原子結合アルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子、およびケイ素原子結合アルコキシ基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物、ケイ素原子結合アルコキシ基を少なくとも1個有するシラン化合物またはシロキサン化合物と一分子中にケイ素原子結合ヒドロキシ基とケイ素原子結合アルケニル基をそれぞれ少なくとも1個ずつ有するシロキサン化合物との混合物、式：

10

20

30

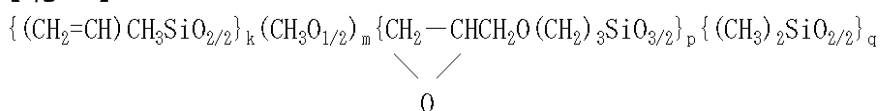
【化3】



(式中、k、m、およびpは正数である。)

で示されるシロキサン化合物、式：

【化4】



40

(式中、k、m、p、およびqは正数である。)

で示されるシロキサン化合物が例示される。この接着付与剤は低粘度液状であることが好ましく、その粘度は限定されないが、25において1～500 mPa・sの範囲内であることが好ましい。また、上記組成物において、この接着付与剤の含有量は限定されないが、(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して0.01～10重量部の範囲内であることが好ましい。

【0018】

また、本組成物を発光ダイオード(LED)中の半導体素子の保護剤として用いる場合には、イットリウム・アルミニウム・ガーネット系(YAG)等の蛍光体を含有してもよい。この蛍光体の含有量は限定されないが、本組成物の1～20重量%の範囲内であること

50

が好ましく、特に、5～15重量%の範囲内であることが好ましい。また、本組成物には、本発明の目的を損なわない限り、その他任意の成分として、シリカ、ガラス、アルミナ、酸化亜鉛等の無機質充填剤；ポリメタクリレート樹脂等の有機樹脂微粉末；耐熱剤、染料、顔料、難燃性付与剤、溶剤等を含ってもよい。

【0019】

本組成物は、硬化して得られる硬化物の可視光(589nm)における屈折率(25)が1.5以上であることが好ましい。本組成物を硬化して得られる硬化物の可視光(420nm)における光透過率(25)が80%以上であることが好ましい。これは、硬化物の屈折率が1.5未満であったり、光透過率が80%未満であるような組成物の硬化物により被覆された半導体素子を有する半導体装置に十分な信頼性を付与することができなくなるおそれがあるからである。このような屈折率が大きく、光透過性率が高い硬化物を形成する硬化性オルガノポリシロキサン組成物を得るためには、(A)成分～(C)成分の各成分の屈折率がほぼ同じであることが好ましく、具体的には、(A)成分として、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率が40モル%以上、好ましくは45モル%以上であり、このアリール基とアルケニル基を除くケイ素原子結合有機基がアルキル基、特に、メチル基であるオルガノポリシロキサンを用いて、また、(B)成分として、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合アリール基の含有率が10モル%であり、このアリール基とアルケニル基を除くケイ素原子結合有機基がアルキル基、特に、メチル基であるオルガノポリシロキサンを用いて、さらに、(C)成分として、ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合アリール基の含有率が10モル%であり、このアリール基を除くケイ素原子結合有機基がアルキル基、特に、メチル基であるオルガノポリシロキサンを用いることが好ましい。なお、この屈折率は、例えば、アッベ式屈折率計により測定することができる。この際、アッベ式屈折率計における光源の波長を変えることにより任意の波長における屈折率を測定することができる。また、この光透過率は、例えば、光路長1.0mmの硬化物を分光光度計により測定することにより求めることができる。

10

20

【0020】

また、本組成物を硬化して得られる硬化物の200nm～250nmの波長における紫外線透過率(25)が10%以下であることが好ましい。これは、本組成物の硬化物により半導体素子を被覆してなる半導体装置が、200nm～250nmの短波長の紫外線を受けた場合に、その半導体装置を構成する材料の劣化を防止することができなくなるおそれがあるからである。この紫外線透過率は、例えば、光路長1.0mmの硬化物を分光光度計により測定することにより求めることができる。

30

【0021】

本組成物は室温もしくは加熱により硬化が進行するが、迅速に硬化させるためには加熱することが好ましい。この加熱温度としては、50～200の範囲内であることが好ましい。このようにして本組成物を硬化して得られる硬化物はゴム状、特に、硬質のゴム状、あるいは可撓性を有するレジン状である。このような本組成物は、電気・電子用の接着剤、ポッティング剤、保護剤、被覆剤、封止剤、アンダーフィル剤として使用することができ、特に、光透過率が高いことから、光学用半導体装置における半導体素子の保護剤、被覆剤、封止剤等として好適である。

40

【0022】

次に、本発明の半導体装置について詳細に説明する。

本装置は、上記の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物により半導体素子が被覆されていることを特徴とする。この半導体素子としては、ダイオード、トランジスタ、サイリスタ、固体撮像素子、モノリシックIC、さらにはハイブリッドIC中の半導体素子が例示される。また、このような半導体装置としては、ダイオード、発光ダイオード(LED)、トランジスタ、サイリスタ、フォトカプラー、電荷結合素子(CCD)、モノリシックIC、ハイブリッドIC、LSI、VLSIが例示され、好ましくは、発光ダイオード(LED)、フォトカプラー等の光学用半導体装置である。

50

【0023】

本装置の一例であるフォトカプラーの断面図を図1に示した。また、本装置の一例である単体のLEDの断面図を図2に示した。図1で示されるフォトカプラーは、化合物半導体からなる半導体素子1がリードフレーム2上にダイボンダされ、さらにボンディングワイヤ3により図示していない別のリードフレーム2にワイヤボンダされている。また、この半導体素子1と対向するように受光用の半導体素子4がリードフレーム5上にダイボンダされ、さらにボンディングワイヤ6により図示していない別のリードフレーム5にワイヤボンダされている。これらの半導体素子の間は、本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の透明な硬化物7により充填されている。さらに、この硬化物7により被覆された半導体素子は封止樹脂8により樹脂封止されている。

10

【0024】

図1で示されるフォトカプラーを製造するには、半導体素子1をリードフレーム2にダイボンダし、次いで、この半導体素子1と図示していない別のリードフレーム2を金製のボンディングワイヤ3によりワイヤボンダする。同様に、この半導体素子1と対向する位置に受光用の半導体素子4をリードフレーム5上にダイボンダし、次いで、この半導体素子4と図示していない別のリードフレーム5を金製のボンディングワイヤ6によりワイヤボンダする。続いて、これらの半導体素子の上に本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を充填した後、50～200に加熱することにより硬化させる。その後、前記硬化性オルガノポリシロキサン組成物の透明な硬化物7により被覆された半導体素子を白色のエポキシ樹脂8により樹脂封止する。

20

【0025】

一方、図2で示されるLEDは、半導体素子9がリードフレーム10上にダイボンダされ、この半導体素子9とリードフレーム11とがボンディングワイヤ12によりワイヤボンダされている。この半導体素子9は蛍光体(YAG)を5～15重量%含有した本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆されている。さらに、この硬化物13により被覆された半導体素子9は、透明封止樹脂14、特に、蛍光体含有しない本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物の透明な硬化物により樹脂封止されている。

【0026】

図2で示されるLEDを製造するには、半導体素子9をリードフレーム10にダイボンダし、この半導体素子9とリードフレーム11とを金製のボンディングワイヤ12によりワイヤボンダする。次いで、半導体素子9に蛍光体(YAG)を5～15重量%含有した本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物を塗布した後、50～200に加熱することにより硬化させる。その後、前記硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物13により被覆された半導体素子9を、透明な封止樹脂、特に、蛍光体含有しない本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物により樹脂封止する。

30

【0027】

【実施例】

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物および半導体装置を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中の粘度は25において測定した値である。硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を次のようにして測定した。

40

【0028】

[硬化物の硬さ]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を150の熱風循環式オーブンで1時間加熱することにより硬化物を作製した。この硬化物の硬さをJIS K 6253に規定のタイプAデュロメータにより測定した。

【0029】

[硬化物の引張強さ]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物を150の熱風循環式オーブンで1時間加熱することによりJIS K 6251に規定のダンベル状3号形の硬化物を作製した。この硬

50

化物の引張強さを J I S K 6 2 5 1 に規定の方法により測定した。

【 0 0 3 0 】

[硬化物の引っかき抵抗性]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物をアルミ皿 (5 5 m m) に深さ 1 m m となるように注ぎ、 1 5 0 の熱風循環式オープン中で 1 時間加熱することにより硬化させ、板状の硬化物を作製した。この硬化物の表面を爪で 1 0 回こすりつけて、表面の傷つき度合いを評価した。爪を 1 0 回こすりつけた後に、傷が無い場合を、爪を 2 ~ 1 0 回こすりつけた後に、傷がある場合を、爪を 1 回こすりつけた後に傷がある場合を x とした。さらに、この硬化物を 1 5 0 の熱風循環式オープンで 1 0 0 時間処理した後の外観を観察した。

10

【 0 0 3 1 】

[硬化性オルガノポリシロキサン組成物および硬化物の屈折率]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物の 2 5 における屈折率をアッペ式屈折率計を用いて測定した。なお、測定に用いた光源として、可視光 (5 8 9 n m) を用いた。次に、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を 1 5 0 の熱風循環式オープンで 1 時間加熱することにより硬化して作製した硬化物の 2 5 における屈折率を同様にして測定した。

【 0 0 3 2 】

[硬化性オルガノポリシロキサン組成物および硬化物の光透過率]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物 (光路長 1 . 0 m m) の 2 5 における光透過率を可視光 (波長 4 2 0 n m) における光透過率を測定した。次に、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を 1 5 0 の熱風循環式オープンで 1 時間加熱することにより硬化して作製した硬化物 (光路長 1 . 0 m m) の 2 5 における光透過率を測定した。

20

【 0 0 3 3 】

[硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物の紫外線透過率]

硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物 (光路長 1 . 0 m m) の 2 5 における紫外線 (2 3 0 n m) の透過率を分光光度計により測定した。次に、硬化性オルガノポリシロキサン組成物を 1 5 0 の熱風循環式オープンで 1 時間加熱することにより硬化して作製した硬化物 (光路長 1 . 0 m m) の 2 5 における紫外線透過率を測定した。

【 0 0 3 4 】

また、半導体装置の信頼性を次のようにして評価した。

30

[半導体装置の信頼性の評価方法 (その 1)]

図 1 で示したフォトカプラーを次のようにして作製した。すなわち、 G a - A l - A s 化合物系の半導体素子 1 をリードフレーム 2 に導電性ペーストによりダイボンドし、次いで、この半導体素子 1 と別のリードフレーム 2 を金製のボンディングワイヤ 3 によりワイヤボンドした。この半導体素子 1 と対向する位置に受光用の半導体素子 4 をリードフレーム 5 上に導電性ペーストを用いてダイボンドし、次いで、この半導体素子 4 と別のリードフレーム 5 を金製のボンディングワイヤ 6 によりワイヤボンドした。これらの半導体素子の間を硬化性オルガノポリシロキサン組成物により充填した後、 1 5 0 の熱風循環式オープンで 1 時間加熱して硬化した。次に、硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物 7 により被覆されたこれらの半導体素子を白色のエポキシ樹脂 8 で樹脂封止した。このようにして 1 0 個のフォトカプラーを作製した。これらのフォトカプラーの発光出力について、 1 5 0 の熱風循環式オープン中で 1 0 0 時間加熱処理する前後で測定し、加熱処理前の発光出力を 1 0 0 とした時の加熱処理後の発光出力の相対値の平均値で示した。

40

【 0 0 3 5 】

[半導体装置の信頼性の評価方法 (その 2)]

図 2 で示した L E D を次のようにして作製した。すなわち、 G a N 系化合物半導体素子 9 をリードフレーム 1 0 に導電性ペーストによりダイボンドした後、次いで、この半導体素子 9 をリードフレーム 1 1 と金製のボンディングワイヤ 1 2 によりワイヤボンドした。次いで、半導体素子 9 を蛍光体 (Y A G) を 1 0 重量 % 含有した硬化性オルガノポリシロキサン組成物をコーティングした後、 1 5 0 の熱風循環式オープンで 1 時間加熱すること

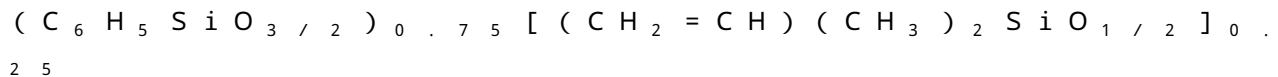
50

により硬化した。この硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物 13 により被覆した半導体素子 9 を、透明封止樹脂 14 として、蛍光体を含有しない以外は前記と同じ硬化性オルガノポリシロキサン組成物により封止した後、150 の熱風循環式オーブンで1時間加熱することにより樹脂封止した。このようにして10個のLEDを作製した。これらのLEDの発光出力について、150 の熱風循環式オーブン中で100時間加熱処理する前後で測定し、加熱処理前の発光出力を100とした時の加熱処理後の発光出力の相対値の平均値で示した。

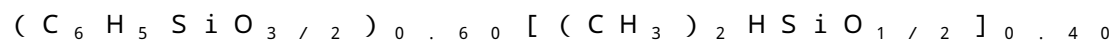
【0036】

[実施例1]

粘度 3,500 mPa·s であり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量 = 0.20 重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率 = 49 モル%) 45 重量部、平均単位式：



で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサン{性状 = 固体状(25)、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合ビニル基の含有率 = 20 モル%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率 = 50 モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 = 1,600} 20 重量部、粘度 950 mPa·s であり、平均単位式：



で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合水素原子の含有率 = 20 モル%、ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率 = 33 モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 = 1,100) 30 重量部(上記メチルフェニルポリシロキサンと分岐鎖状オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合ビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.3 モルとなる量)、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で 2.5 ppm となる量)、および 2-フェニル-3-ブチン-2-オール 0.05 重量部を均一に混合して、粘度 3,250 mPa·s である硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

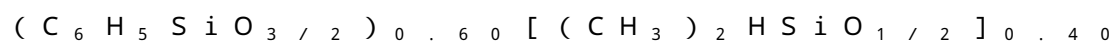
【0037】

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表 1 に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカブラーおよび LED を作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表 1 に示した。

【0038】

[比較例1]

粘度 3,500 mPa·s であり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量 = 0.20 重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率 = 49 モル%) 75 重量部、粘度 950 mPa·s であり、平均単位式：



で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合水素原子の含有率 = 20 モル%、ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率 = 33 モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 = 1,100) 17 重量部(上記メチルフェニルポリシロキサン中のケイ素原子結合ビニル基 1 モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が 1.3 モルとなる量)、白金の 1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で 2.5 ppm となる量)、および 2-フェニル-3-ブチン-2-オール 0.05 重量部を均一に混合して、粘度 4,500 mPa·s である硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

10

20

30

40

50

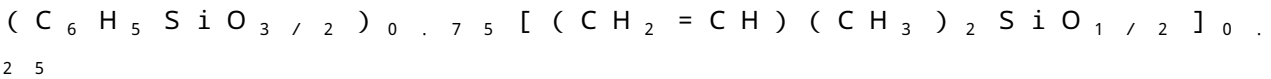
【0039】

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカブラーおよびLEDを作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

【0040】

[比較例2]

平均単位式：



で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサン{性状=固体状(25)、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合ビニル基の含有率=20モル%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=50モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,600}52重量部、粘度950mPa・sである、平均単位式：



で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合水素原子の含有率=20モル%、ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=33モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,100)43重量部(上記分岐鎖状オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合ビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.3モルとなる量)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で2.5ppmとなる量)、および2-フェニル-3-ブチン-2-オール0.05重量部を均一に混合して、粘度2,000mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

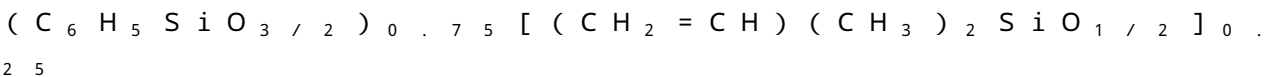
【0041】

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表1に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカブラーおよびLEDを作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表1に示した。

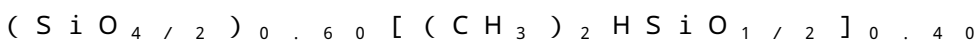
【0042】

[実施例2]

粘度3,500mPa・sであり、直鎖状の分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン(ケイ素原子結合ビニル基の含有量=0.20重量%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=49モル%)61.5重量部、平均単位式：



で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサン{性状=固体状(25)、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合ビニル基の含有率=20モル%、ケイ素原子結合全有機基中のケイ素原子結合フェニル基の含有率=50モル%、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量=1,600}20.3重量部、粘度20mPa・sである、平均単位式：



で表される分岐鎖状オルガノポリシロキサン(ケイ素原子結合全基中のケイ素原子結合水素原子の含有率=33モル%)12.8重量部(上記メチルフェニルポリシロキサンと分岐鎖状オルガノポリシロキサン中のケイ素原子結合ビニル基1モルに対して、本成分中のケイ素原子結合水素原子が1.3モルとなる量)、白金の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体(本組成物において、本錯体中の白金金属が重量単位で2.5ppmとなる量)、および2-フェニル-3-ブチン-2-オール0.05重量部を均一に混合して、粘度3,500mPa・sである硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。

【 0 0 4 3 】

この硬化性オルガノポリシロキサン組成物およびその硬化物の特性を測定した。これらの結果を表 1 に示した。また、この硬化性オルガノポリシロキサン組成物を用いてフォトカプラーおよび L E D を作製した。これらの半導体装置の信頼性の評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 4 4 】

【表 1】

区 分 項 目	実施例		比較例	
	1	2	1	2
硬化性オルガノポリシロキサン組成物				
屈折率	1.54	1.53	1.54	1.54
光透過率 (%)	100	31	100	100
硬化物				
硬さ	65	70	45	95
引張強さ (MPa)	1.8	0.8	0.23	0.11
引っかき抵抗性	○	○	×	○
屈折率	1.54	1.53	1.54	1.54
光透過率 (%)	100	85	97	92
紫外線透過率 (%)	0	0	0	0
半導体装置の信頼性				
評価 (その 1)				
発光出力相対値 (%)	100	100	84	45*
評価 (その 2)				
発光出力相対値 (%)	100	100	72	43*

* : 150℃、100時間処理後、全ての試料に表面クラック発生

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

本発明の硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、屈折率が大きく、光透過率が高く、強度が高く、引っかき抵抗性が良好な硬化物を形成するという特徴がある。また、本発明の半導体装置は、この硬化物により半導体素子が被覆されているので、信頼性が優れるという特徴がある。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の半導体装置の一例であるフォトカプラーの断面図である。

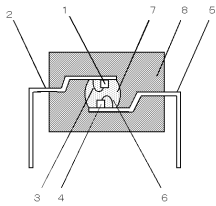
【図 2】本発明の半導体装置の一例である L E D の断面図である。

【符号の説明】

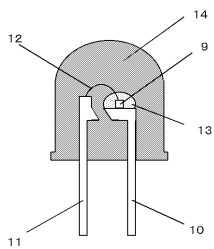
- 1 半導体素子
- 2 リードフレーム
- 3 ボンディングワイヤ
- 4 半導体素子
- 5 リードフレーム
- 6 ボンディングワイヤ
- 7 硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物
- 8 封止樹脂
- 9 半導体素子
- 10 リードフレーム
- 11 リードフレーム
- 12 ボンディングワイヤ
- 13 硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化物
- 14 透明封止樹脂

10

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 富樫 敦

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

(72)発明者 江南 博司

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社研究開発本部内

Fターム(参考) 4J002 CP04Y CP13W CP13X GQ00 GQ05