

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 juin 2016 (02.06.2016)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2016/083224 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08L 83/04 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2015/077056
- (22) Date de dépôt international :
19 novembre 2015 (19.11.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
1461594 27 novembre 2014 (27.11.2014) FR
- (71) Déposant : INSTITUT VEDECOR [FR/FR]; 77 rue des
Chantiers, F-78000 Versailles (FR).
- (72) Inventeurs : FOUET, Thomas; 1 rue Mirabeau, 25300
Pontarlier (FR). BANET, Philippe; 2 Allée Simone Signo-
ret, F-78260 Acheres (FR). CHIKH, Linda; 21, rue des
côtes, F-78600 Maisons-Laffitte (FR). FICHET, Odile;
15, avenue Blanche de Castille, F-78300 Poissy (FR).
- (74) Mandataire : MENES, Catherine; Peugeot Citroen Auto-
mobiles Sa, Propriété Industrielle, 18 rue des Fauvelles, F-
92250 La Garenne Colombes (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ENCAPSULATION OF ELECTRONIC COMPONENTS IN POLYMER MATERIALS

(54) Titre : ENCAPSULATION DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES DANS DES MATERIAUX POLYMERES

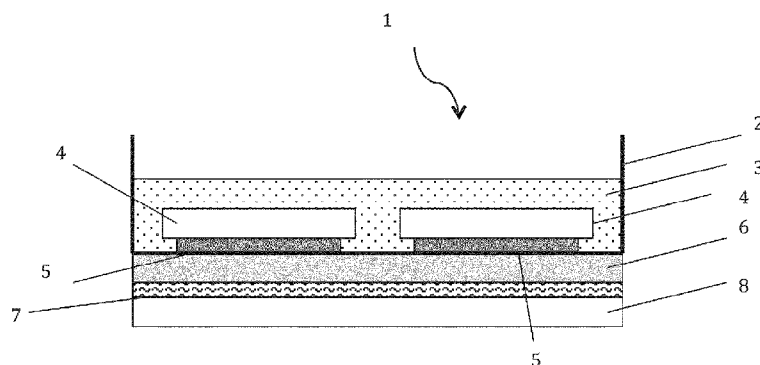


FIGURE 1

(57) Abstract : The invention relates to an electronic component (1) comprising at least one semiconductor chip (4) and at least one substrate (6), the semiconductor chip (4) being encapsulated in a polyorganosiloxane resin (3), which is the result of hardening a composition comprising at least: one portion (A) comprising at least one polyorganosiloxane (A1) which contains at least two -CH = CH₂ reactive groups per molecule; one portion (B) comprising a polyorganosiloxane (B1) which comprises at least two Si-H groups per molecule; and at least one hydrosilylation catalyst (C1), the components (A1) and (B1) being in quantities such that the molar ratio of Si-H / -CH = CH₂ in the composition is no lower than 0.4.

(57) Abrégé : Composant électronique (1) comprenant au moins une puce de semi-conducteur (4), au moins un substrat (6), la puce de semi-conducteur (4)

[Suite sur la page suivante]



WO 2016/083224 A1

étant encapsulée dans une résine (3) à base de polyorganosiloxane, qui résulte du durcissement d'une composition comprenant au moins : Une partie (A) comprenant au moins un polyorganosiloxane (A1) qui contient au moins deux groupes réactifs $-CH = CH_2$ par molécule, Une partie (B) comprenant un polyorganosiloxane (B1) qui comprend au moins deux groupes Si-H par molécule, Au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C1), Les composants (A1) et (B1) étant en quantités telles que le ratio molaire Si-H / $-CH = CH_2$ dans la composition est supérieur ou égal à 0,4.

ENCAPSULATION DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES DANS DES MATERIAUX POLYMERES

La présente invention revendique la priorité de la demande française 1461594
5 déposée le 27 novembre 2014 dont le contenu (texte, dessins et revendications) est ici incorporé par référence.

La présente invention concerne l'utilisation de matériaux polymères à base de polysiloxane pour l'encapsulation de l'électronique de puissance. Elle concerne des articles comprenant au moins un composant électronique encapsulé dans un matériau
10 polymère à base de polysiloxane, notamment des modules de puissance pour l'électronique automobile et aéronautique, ainsi qu'un procédé pour leur fabrication. Elle concerne en particulier les matériaux obtenus à partir d'une résine polysiloxane réticulée formulée en deux parties.

Etat de la technique antérieure

15 Les résines de silicone formulées en deux parties, durcissables à la chaleur ont été utilisées dans diverses applications industrielles en raison de leur stabilité thermique, de leurs propriétés diélectriques, mécaniques, de leur résistance chimique et de leur résistance à la dégradation atmosphérique. Dans l'industrie électronique, ces résines ont été utilisées comme agents d'encapsulation et composés d'enrobage pour les
20 appareils électroniques tels que les circuits intégrés. De telles applications sont décrites notamment dans EP247492, EP1295905.

Cependant, dans certaines applications telles que l'électronique automobile et aéronautique, la gamme de températures auxquelles sont soumis ces composants est très large, de -70 à 300°C, et il a été constaté que les résines polysiloxane en deux
25 parties actuellement utilisées pour cette application ne présentent pas une résistance suffisante aux températures extrêmes. Cela se manifeste par la dégradation du matériau aux hautes températures et une rigidification aux basses températures. Un autre objectif est de disposer de formulations dépourvues de composés volatils, tels que des solvants par exemple. Le matériau doit également présenter une bonne adhérence sur
30 le substrat et un module élastique aussi faible que possible. Enfin il est souhaitable qu'il puisse être préparé avec un traitement thermique de courte durée.

Le document US8440312 décrit des matériaux d'interfaces thermiques obtenus à partir d'une résine polysiloxane réticulée formulée en deux parties. Toutefois, ces matériaux comprennent des quantités importantes de charges conductrices thermiques
35 et isolantes électriques qui ne conviennent pas pour des matériaux d'encapsulation de composants électroniques. Ils sont préparés avec des solvants organiques qui sont ensuite évaporés. Les propriétés mécaniques de ces matériaux à des températures très

basses ou très élevées ne sont pas étudiées dans ce document et ne correspondent pas aux contraintes de l'application concernée.

Le document US8278408 décrit des résines à longue durée de stockage, à cuisson rapide, obtenues à partir d'une résine polysiloxane réticulée formulée en deux parties. Ces résines sont mises en œuvre dans des applications en électronique comme matériau de remplissage d'espace entre deux substrats. Ces compositions comprennent des additifs tels que des agents de couplage de type silane, des esters d'acide dicarboxylique et des charges qui ne conviennent pas pour des matériaux d'encapsulation de composants électroniques. Ils sont préparés avec des solvants organiques qui sont ensuite évaporés. Les propriétés mécaniques de ces matériaux à des températures très basses ou très élevées ne sont pas étudiées dans ce document et ne correspondent pas aux contraintes de l'application concernée.

Le document EP2581954 décrit des matériaux encapsulants pour des dispositifs optiques dégageant de la chaleur tels que des LED. Ils sont destinés à servir de matériau de liaison entre une LED et son support. Ces matériaux sont obtenus à partir d'une résine polysiloxane réticulée formulée en deux parties. Ils comprennent des charges conductrices thermiques qui ne conviennent pas pour des matériaux d'encapsulation de composants électroniques. La stabilité thermique et mécanique des matériaux obtenus n'est pas évoquée dans ce document.

La demanderesse a maintenant découvert un composé qui peut être mis en œuvre dans des résines de silicone formulées en deux parties et durcissables à la chaleur, et qui élimine significativement les problèmes précités et permet l'enrobage des éléments tels que les modules de puissance pour l'électronique automobile et aéronautique.

Résumé de l'invention

Un premier objet de l'invention consiste en un composant électronique comprenant au moins une puce de semi-conducteur, au moins un substrat, la puce de semi-conducteur étant encapsulée dans une résine à base de polyorganosiloxane, caractérisée en ce que :

La résine de polyorganosiloxane résulte du durcissement d'une composition comprenant au moins :

Une partie (A) comprenant au moins un polyorganosiloxane (A1) qui comprend au moins deux groupes $-\text{CH} = \text{CH}_2$ par molécule,

Une partie (B) comprenant au moins un polyorganosiloxane (B1) qui contient au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule,

Au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C1),

Les composants (A1) et (B1) étant en quantités telles que le ratio molaire Si-H / $-\text{CH} = \text{CH}_2$ dans la composition est supérieur ou égal à 0,4.

L'invention a encore pour objet l'utilisation de ces résines de polyorganosiloxane pour encapsuler une puce de semi-conducteur d'un composant électronique.

5 L'invention concerne encore un procédé de fabrication d'un composant électronique qui comporte au moins la préparation d'une résine à base de polyorganosiloxane, cette préparation comprenant le mélange de la partie (A), de la partie (B) et du catalyseur (C1).

10 Selon un mode de réalisation de l'invention, la somme des masses de (A1) et de (B1) représente de 95 à 100% de la masse totale de la composition.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le ratio molaire Si-H / -CH = CH₂ va de 0,5 à 1,4.

15

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyorganosiloxane (A1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes, les copolymères et les terpolymères à base de diméthylsiloxane, de méthylphénylsiloxane et de diphénylsiloxane, portant des groupements insaturés vinyle.

20

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyorganosiloxane (B1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes portant des groupements terminaux diméthylhydrogéné siloxane, les copolymères et les terpolymères à base de diméthylsiloxane, de méthylhydrogénosiloxane, de méthylphénylsiloxane, de phénylhydrogénosiloxane et de diphénylsiloxane portant des groupements terminaux triméthylsiloxane ou diméthylhydrogénosiloxane.

25

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyorganosiloxane (B1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes portant des groupements terminaux diméthylhydrogénosiloxane.

30

Selon un mode de réalisation de l'invention, le polyorganosiloxane (B1) comprend :

35 - au moins un polyorganosiloxane porteur d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 10000 à 50000 g/mol, et

- au moins un polyorganosiloxane porteur d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 200 à 5000 g/mol.

5 Selon un mode de réalisation de l'invention, le catalyseur (C1) est choisi parmi les catalyseurs métalliques et organo-métalliques à base de platine.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le composant électronique est un module de puissance.

10

Selon un mode de réalisation du procédé de l'invention, le mélange des parties (A), (B) et du catalyseur (C1) est suivi d'un chauffage.

Description détaillée

15 La résine de polyorganosiloxane mise en œuvre dans l'invention comprend au moins trois composants :

La partie (A) comprend au moins un polyorganosiloxane (A1) qui comprend au moins deux groupes $-CH = CH_2$ par molécule. Le polyorganosiloxane (A1) peut être linéaire ou ramifié, il peut être un homopolymère ou un copolymère. Le groupement insaturé peut être un groupement vinyle, allyle, butenyl, hexenyl. De préférence le groupement insaturé est un vinyle. Les groupements insaturés peuvent être placés en position terminale et/ou pendante par rapport à la chaîne polyorganosiloxane. Les autres groupements organiques de la chaîne (A1) peuvent être choisis de façon connue parmi les groupements organiques monovalents saturés, insaturés ou aromatiques. De préférence, ils sont choisis parmi les groupements organiques monovalents saturés ou aromatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. Par exemple on peut citer les groupements alkyles tels que méthyle, éthyle, propyle, pentyle, octyle, undécyle, et octadécyle; cycloalkyles tels que cyclopentyle et cyclohexyle; aromatiques tels que phényle, tolyle, xylyle, benzyle, et 2-phényléthyle.

20
25
30 De préférence le polyorganosiloxane (A1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes, les copolymères et les terpolymères à base de diméthylsiloxane, de méthylphénylsiloxane et de diphénylsiloxane portant des groupements insaturés vinyle.

35 Par exemple le polyorganosiloxane (A1) peut être choisi parmi les polydiméthylsiloxanes et les poly(diméthylsiloxane-co-méthylphénylsiloxane) portant des groupements terminaux diméthylvinyl siloxane.

De préférence, les groupements vinyle représentent de 0,8 à 1,8% des substituants du polyorganosiloxane (A1), avantageusement de 1 à 1,5% des substituants.

De tels polymères sont disponibles commercialement, ils sont une partie d'un produit en deux parties prêt à mélanger : on peut citer notamment les produits Sylgard 527[®] (Dow Corning) et Nusil 8250[®] (Nusil).

La partie (A) peut être composée d'un mélange de polyorganosiloxanes (A1), les différents polymères se distinguant par leur masse moléculaire, ou par la structure chimique de leurs unités de répétition.

Outre le polymère (A1), la partie (A) peut comprendre d'autres polymères, des additifs, des stabilisants, des plastifiants, des charges inorganiques classiquement mis en œuvre dans les formulations de polymères. La partie A peut également contenir le catalyseur (C1). Dans certaines formulations commerciales prêtes à mélanger, le catalyseur (C1) est présent dans la partie A.

La partie (B) comprend au moins un polyorganosiloxane (B1) qui contient au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule. Ce composé (B1) permet de réticuler le polymère (A1) par une réaction d'hydrosilylation.

Le polyorganosiloxane (B1) peut être linéaire, ramifié ou cyclique, il peut être un homopolymère ou un copolymère. Les hydrogènes liés à un Si peuvent être placés en position terminale et/ou pendante par rapport à la chaîne polyorganosiloxane. Les autres groupements organiques de la chaîne (B1) peuvent être choisis de façon connue parmi les groupements organiques monovalents saturés, insaturés ou aromatiques. De préférence, ils sont choisis parmi les groupements organiques monovalents saturés ou aromatiques comprenant de 1 à 20 atomes de carbone. Par exemple, on peut citer les groupements alkyles tels que méthyle, éthyle, propyle, pentyle, octyle, undécyle et octadécyle; cycloalkyles tels que cyclopentyle et cyclohexyle; aromatiques tels que phényle, tolyle, xylyle, benzyle et 2-phényléthyle.

Par exemple, le polyorganosiloxane (B1) peut être choisi parmi les polydiméthylsiloxanes portant des groupements terminaux diméthylhydrogénosiloxane, les poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrogénosiloxane) portant des groupements terminaux triméthylsiloxane ou diméthylhydrogénosiloxane, et les polyhydrogénométhylsiloxanes cycliques. Ces polymères peuvent également contenir des groupements phényle, très intéressants dans le cadre de l'application basse température.

Avantageusement (B1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes portant des groupements terminaux diméthylhydrogénosiloxane, les copolymères et les terpolymères à base de diméthylsiloxane, de méthylhydrogénosiloxane, de

méthylphénylsiloxane, de phénylhydrogénosiloxane et de diphenylsiloxane portant des groupements terminaux triméthylsiloxane ou diméthylhydrogénosiloxane.

De préférence, les groupements SiH représentent de 3 à 35% des substituants du polyorganosiloxane (B1), avantageusement de 4 à 30% des substituants.

5 La masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) de (B1) est avantageusement de 200 à 50000 g/mol.

(B) peut être composée d'un mélange de polyorganosiloxanes (B1), les différents polymères se distinguant par leur masse moléculaire, ou par la structure chimique de leurs unités de répétition.

10 Avantageusement (B1) comprend au moins deux polyorganosiloxanes porteurs d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule, qui se différencient par leur masse moléculaire.

Avantageusement (B1) comprend :

15 - au moins un polyorganosiloxane porteur d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 10000 à 50000 g/mol, et

- au moins un polyorganosiloxane porteur d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 200 à 5000 g/mol.

20 Des polyorganosiloxanes porteurs d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule et de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 10000 à 50000 g/mol sont disponibles commercialement et sont une partie d'un produit en deux parties prêt à mélanger : Sylgard 527 ® (Dow Corning) et Nusil 8250 ® (Nusil).

25 Dans certaines formulations commerciales la composition (B) comporte en outre un polyorganosiloxane porteur de groupements réactifs vinyle appartenant à la catégorie (A). Une partie du polyorganosiloxane porteur de groupements réactifs vinyle (A) peut ainsi être pré-mélangée avec le polyorganosiloxane porteur de groupements Si-H.

30 Des polyorganosiloxanes porteurs d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule et de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 200 à 5000 g/mol sont disponibles commercialement, on peut citer notamment les produits D₄H[®], HMS-151[®] et DMS-H11[®] commercialisés par la société Gelest.

35 Outre le polyorganosiloxane (B1), la composition (B) peut comprendre d'autres polymères, des additifs, des stabilisants, des plastifiants, des charges inorganiques classiquement mis en œuvre dans les compositions de polymères.

La quantité de (B) est ajustée en fonction du contenu en groupements SiH de (B) et du contenu en groupements insaturés -CH = CH₂ dans (A). De préférence, la

quantité de (B) est ajustée pour que le ratio molaire Si-H / -CH = CH₂ soit de 0,45 à 1,5, avantageusement de 0,5 à 1,4, encore mieux, de 0,5 à 1,2.

Le composant (C1) est un catalyseur d'hydrosilylation. De façon connue, (C1) est préférentiellement choisi parmi les catalyseurs métalliques et organo-métalliques. Il est choisi par exemple parmi un métal du groupe du platine tel que : le platine, le rhodium, le ruthénium, le palladium, l'osmium ou l'iridium métallique ou un composé organo-métallique de ceux-ci, ou un mélange de tels composés. On peut citer par exemple l'acide chloroplatinique, l'acide chloroplatinique hexahydraté, le dichlorure de platine, et des complexes de ces composés avec des organopolysiloxanes de bas poids moléculaire ou des composés du platine microencapsulé dans une matrice.

L'ingrédient (C1) est ajouté à la composition en une quantité pouvant aller de 0,1 ppm à 5000 ppm, de préférence de 1 à 1000 ppm, avantageusement de 5 à 500 ppm en masse de métaux du groupe platine par rapport à la masse de la composition durcissable.

Lorsque la composition de résine comporte des charges inorganiques, celles-ci peuvent représenter jusqu'à 70% en masse de la masse de la résine. Préférentiellement, lorsque la composition de résine comporte des charges inorganiques, celles-ci représentent au plus 10% en masse de la masse de la résine.

Selon une variante préférée de l'invention, la somme des masses de (A1) et de (B1) représente de 95 à 100% en masse de la masse totale de la composition, de préférence de 98 à 100%, encore mieux de 99 à 100%.

Après mélange des composants (A), (B) et (C), la composition non réticulée obtenue est versée sur le substrat sur lequel est posée la ou les puce(s) électronique(s), dans le boîtier du module de puissance permettant d'éviter l'écoulement de la composition. On applique un traitement thermique à une température qui permet d'augmenter la cinétique de la réaction d'hydrosilylation.

Figures :

Figure 1 : représentation schématique d'un module de puissance 1

Figure 2 : graphique représentant le % massique de fraction soluble (ordonnée) en fonction du % massique de polyorganosiloxane HMS-151[®] (abscisse) ajoutée dans les parties (B) des gels Nusil 8250 (G1) et Sylgard 527 (G2)

Figure 3 : graphique représentant le module de conservation (ordonnée) en fonction de la température (abscisse) pour le Gel Nusil 8250[®] (G0) et pour les gels obtenus par addition dans le Gel Nusil 8250[®] de : 3,5 pourcent massique (G3) et 6,1 pourcent massique (G4) de polyorganosiloxane HMS-151[®]

Sur la figure 1, le module de puissance 1 comprend un substrat 6, sur lequel sont placées deux puces électroniques 4. Des connecteurs métalliques 5 sont placés entre

les puces 4 et le substrat 6. Les puces 4 et les connecteurs 5 sont encapsulés dans un gel 3 et placés dans un boîtier 2. Le substrat 6 est séparé d'une plaque froide 8 par un matériau d'interface 7 tel qu'une graisse thermique. Le boîtier peut éventuellement être fermé par un couvercle (non représenté). Le gel 3 est d'une épaisseur de quelques millimètres, il consiste en une résine de polysiloxane obtenue par durcissement d'une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane (A1) qui contient au moins deux groupes $-\text{CH}=\text{CH}_2$ par molécule, un polyorganosiloxane (B1) qui comprend au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule, un catalyseur d'hydrosilylation (C1), les composants (A1) et (B1) étant en quantités telles que le ratio molaire $\text{Si-H} / -\text{CH}=\text{CH}_2$ est supérieur à 0,4.

Partie expérimentale :

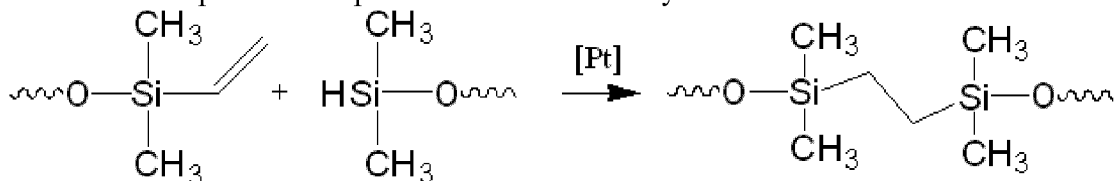
1- Matériaux et méthodes :

Gels de silicone :

Les précurseurs des gels de silicone bicomposants commerciaux GEL 8250 provenant de la société Nusil et Sylgard 527 de la société Dow Corning ont été utilisés. Les précurseurs du GEL 8250 sont des copolymères poly(diphénylsiloxane-co-diméthylsiloxane), dans lesquels 5 % des substituants sont des groupements phényle alors que les précurseurs du Sylgard 527 sont des polydiméthylsiloxane (PDMS) sans groupement phényle.

Dans les deux cas, des groupements vinyle et hydrogénosilane, placés le long des chaînes de polymère, permettent la réticulation. La réticulation est réalisée par une réaction d'hydrosilylation entre des fonctions hydrogénosilane (Si-H) et des fonctions vinyle en présence d'un catalyseur à base de platine (schéma 1).

Afin d'éviter toute réaction lors du stockage avant utilisation, les précurseurs des gels sont conditionnés de telle manière que le catalyseur nécessaire à la réticulation soit isolé des fonctions hydrogénosilane (Si-H). Ainsi, la partie A contient les précurseurs porteur de fonctions vinyle et le catalyseur de platine, et l'autre partie B contient des précurseurs porteur de fonctions vinyle et Si-H .



30

Schéma 1 : réaction d'hydrosilylation

Leurs masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique en utilisant le tétrahydrofurane

(THF) comme phase mobile, et leur viscosité par rhéologie. Ces données sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Masses molaires moyennes en nombre et en poids, indices de polydispersité et viscosité des précurseurs des gels silicones commerciaux

Précurseurs	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Indice de polydis persité (I)	Viscosité (mPa.s)
GEL 8250 - Partie A	20 000	32 000	1,6	610
GEL 8250 - Partie B	25 000	41 600	1,7	520
Sylgard 527 - Partie A	17 500	26 000	1,5	310
Sylgard 527 - Partie B	14 500	26 500	1,8	470

5

Dans un premier temps, les gels GEL 8250 et Sylgard 527 ont été préparés en faisant un mélange des parties A et B en rapport massique A/B = 50/50. Pour ce faire, les deux précurseurs, légèrement visqueux, sont placés dans un pilulier et mélangés environ 10 min. La phase de mélange entraînant l'incorporation de bulles d'air dans le système, celui-ci est donc placé sous vide environ 10 min, jusqu'à la disparition complète de ces bulles d'air.

10

Les proportions en fonctions réactives dans un mélange équimassique des parties A et B, ont été déterminées à partir d'analyses RMN ¹H des mélanges. Les résultats sont illustrés dans le tableau 2

15

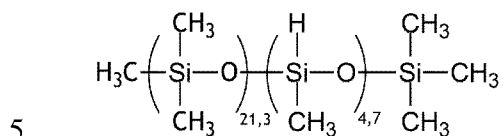
Tableau 2 : Fonctionnalités Si-H, Si-vinyle, des gels commerciaux

Gel commercial Mélange A/B = 50/50	% Si-H moyen	% Si-vinyle moyen	% Si- Vinyle/Si-H
GEL 8250	0,40	1,28	3,1
Sylgard 527	0,48	1,25	2,4

Trois polysiloxanes contenant des fonctions Si-H ont été ajoutés à ces formulations. Ils se différencient par leur structure chimique (cyclique ou linéaire),

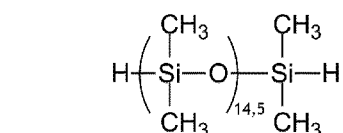
leur fonctionnalité et la position des fonctions réactives (latérale ou en bout de chaîne) et sont décrits ci-dessous :

- Un copolymère poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrogénosiloxane) (HMS-151) :



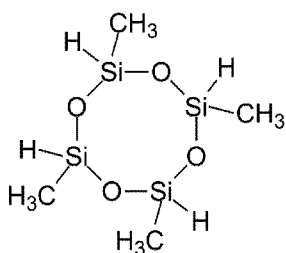
Sa masse molaire a été déterminée par RMN ^1H à 2 000 g/mol et sa fonctionnalité est de 4,7. 8,7% des substituants sont des Si-H.

- Un α,ω -dihydrogéo polydiméthylsiloxane (DMS-H11) :



La fonctionnalité de ce réticulant est de 2 et sa masse molaire déterminée par RMN ^1H de 1 135 g/mol. 6,5% des substituants sont des Si-H.

- Le 1,3,5,7-tetraméthylcyclosiloxane (D₄H) :



15 La fonctionnalité de ce réticulant est de 4 et sa masse molaire est de 240,5 g/mol.

Ces trois composés sont disponibles commercialement auprès de la société Gelest.

20 Des nouveaux gels ont donc été préparés en mélangeant comme précédemment les parties A et B du GEL 8250 ou du Sylgard 527 en proportion équimassique 50/50, et en ajoutant le réticulant choisi en différentes proportions. Les proportions de réticulant sont exprimées en masse de réticulant par rapport à la masse des précurseurs des gels GEL 8250 ou Sylgard 527. Après dégazage, le mélange est moulé comme décrit précédemment puis placé au four pendant 30 min, à 150 °C. La vitesse de formation des réseaux ainsi que les propriétés mécaniques des gels obtenus ont ensuite
25 été analysées.

Les compositions préparées présentent un ratio molaire Si-H/Si-vinyl allant de 0,3 à 1,2.

2- Propriétés des gels synthétisés :

Les résultats sont présentés ci-dessous :

- Fraction soluble :

L'ajout de polysiloxanes contenant des fonctions Si-H rééquilibre les proportions des fonctions réactives, ce qui se traduit par une diminution des fractions solubles. La figure 2 illustre le pourcentage massique de fraction soluble en fonction du pourcentage massique de HMS-151® ajouté. Les fractions solubles ont été mesurées sur les gels GEL 8250 (G1) et Sylgard 527 (G2) synthétisés en ajoutant du HMS-151® en proportion telle que le ratio Si-H/Si-vinyle varie entre 0,5 et 1,2 (soit entre 1 et 5 %m de HMS-151). Les résultats présentés sur la figure 2 montrent que pour les deux gels étudiés, la fraction soluble diminue significativement avec l'ajout de HMS-151 et donc avec l'augmentation du ratio Si-H/Si-vinyle. Ainsi, des matériaux sans chaîne libre sont obtenus pour 4 %m de HMS-151. A partir de Si-H/Si-vinyle = 0,83 (3,5 %m de HMS-151), la fraction soluble est inférieure à 5 %m, ce qui peut être considéré comme négligeable.

15 - Suivi de la disparition des fonctions Si-H par IR –réticulant HMS-151 :

La disparition des fonctions Si-H dans les mélanges des précurseurs du gel GEL8250® auxquels sont ajoutés entre 3,5 et 4,5 %m de HMS-151 tel que le ratio Si-H/Si-vinyle soit égal à 0,83 (excès de fonctions vinyle), 0,95 et 1,1 (excès de fonctions hydrogénosilane), a été suivie à 90 °C, par spectroscopie infrarouge

20 Pour le gel avec un ratio Si-H/Si-vinyle de 1,1, la bande caractéristique des fonctions Si-H ne disparaît pas complètement, ce qui est en accord avec un excès de fonction Si-H. Par contre, cette bande disparaît complètement pour le ratio Si-H/Si-vinyle égal à 0,83. Lorsque ce ratio est égal à 0,95, la bande caractéristique des fonctions Si-H ne disparaît pas complètement. Ces résultats indiquent que les fonctions hydrogénosilane ne réagissent pas totalement puisqu'un léger excès de vinyle est nécessaire pour éliminer toutes les fonctions Si-H du milieu.

Un excès de fonctions Si-H se traduit par un taux de conversion au plateau inférieur à 100 %. Ainsi, pour un ratio Si-H/Si-vinyle supérieur à 0,83 (soit un ajout de HMS-151 supérieur à 3,5 %m), la conversion n'est plus complète, et diminue jusqu'à 70 % pour un ratio Si-H/Si-vinyle égal à 1,1. Ces résultats permettent de définir une limite haute d'ajout de réticulant à partir de laquelle la présence de fonctions hydrogénosilane résiduelles est observée, soit 3,5 %m de HMS-151.

Ces mesures ont été complétées par une analyse rhéologique.

- Vitesse de réticulation et module de conservation :

Tableau 3 : Caractéristique du Gel Nusil 8250 auquel ont été ajoutées différentes proportions massiques de HMS-151

5

% réticulant	0%	0,75%	1,2%	2,6%	5%
Ratio Si-H/Si-vinyle	0,31	0,42	0,5	0,71	1,17
Temps de gel (min)	15	13	8	6	5
G' (kPa)	1,6	10	25	115	200

L'ajout de HMS-151 ® permet de passer de part et d'autre de la stœchiométrie. Ainsi, l'augmentation du ratio Si-H/Si-vinyle provoque une diminution jusqu'à un facteur 3 du temps de gel. Le module de conservation G', quant à lui, augmente de façon très importante puisqu'il est multiplié par 125 lorsque ce ratio augmente de 0,31 à 1,17. Cette augmentation du module de conservation est accompagnée par une perte de pégiosité du matériau. Mou et collant sans ajout de réticulant, le matériau devient plus dur et non collant lorsque le ratio Si-H/Si-vinyle =1,17. L'ajout de HMS-151 ® apporte les fonctions hydrogénosilane manquantes pour réagir avec les fonctions vinyle en excès dans le GEL 8250 ® préparé dans des proportions équimassiques. Il en résulte une augmentation du nombre de nœuds de réticulation, donc de la densité de réticulation, et par conséquent du module de conservation.

10

15

- Tenue à la température :

20

On a comparé la tenue à la température en comparant les profils de TGA du gel Nusil 8250 ® avec et sans HMS-151 ® (3,5% en masse) : ils sont sensiblement identiques.

- Propriétés mécaniques à basse température :

25

Comme illustré sur la figure 3, l'addition de HMS-151 (3,5% en masse) dans le gel Nusil 8250 ® améliore significativement la stabilité de son module de conservation jusqu'à -90°C. Cette figure 3 montre donc que l'ajout du 3^{ème} composant permet d'élargir la gamme de température (vers les basses températures) sur laquelle le gel d'encapsulation conserve un module mécanique stable, ce qui est primordial pour l'application visée.

30

- Suivi de la disparition des fonctions Si-H par IR – réticulant DMS-H11 :

L'analyse par RMN ^1H des précurseurs du GEL 8250 et du DMS-H11 ® a permis de déterminer qu'un ratio molaire Si-H/Si-vinyl = 1 est obtenu à partir d'un mélange équimassique des précurseurs du Gel Nusil 8250 ® et de 6.1% massique de DMS-H11 ®. La formation du gel a été suivie par spectroscopie infrarouge à différentes températures (70, 100 et 150 °C). Le taux de conversion des fonctions Si-H (latérales et terminales) au cours de la formation du gel aux différentes températures est sensiblement identique. Le taux de conversion atteint son maximum en environ 8 min, quelle que soit la température. Ainsi, comme avec le HMS-151, la vitesse de réticulation est beaucoup plus rapide avec ajout de DMS-H11 que sans. L'ajout du DMS-H11 permet donc de synthétiser un gel en 10 min environ à des températures plus faibles (70 °C par exemple) que sans ce réticulant (150 °C sont nécessaires pour une même durée).

Il est à noter que le taux de conversion maximum se situe vers 85 %, ce qui est en accord avec l'excès de fonctions Si-H mentionné précédemment. Un essai avec 4,6 %m de DMS-H11 ® (au lieu de 6,1), soit un rapport Si-H / Si-vinyle égal à 0,93, a été réalisé. Le taux de conversion atteint alors 100 %.

- Gels préparés à partir de réticulant D₄H :

Dans le cas du D₄H, les proportions stœchiométriques sont obtenues en ajoutant 0,66 %m de D₄H dans le mélange 50/50 des précurseurs du GEL 8250 et 0,64 %m dans celui du Sylgard 527.

L'étude de la cinétique de formation de ces réseaux a montré que l'ajout de D₄H permet d'augmenter de façon significative la vitesse de réticulation.

Des gels obtenus à partir du D₄H présentent des propriétés globalement intéressantes mais, introduits en quantité équivalente, ils présentent une rigidité plus élevée que ceux obtenus à partir du HMS-151 et du DMS-H11.

- Propriétés mécaniques :

Cette étude porte uniquement sur les gels synthétisés en ajoutant du HMS-151 ® et du DMS-H11 ®. Le module de conservation a été mesuré en fonction de la température entre -140 °C et 0 °C, par DMTA, afin de quantifier leurs différences de rigidité (figure 3).

Tableau 4 : Modules de conservation à 0 °C des gels Sylgard 527 et Nusil GEL 8250 ® en fonction du polysiloxane contenant des fonctions Si-H ajouté

Préparation	Module de conservation (kPa)	
	GEL Nusil 8250 ®	Sylgard 527®
Gel commercial seul (A/B = 50/50)	6	2
Avec 6,1 %m de DMS-H11	130	240
Avec 3,5 %m de HMS-151	310	770

5 Ce tableau montre que le choix du polysiloxane contenant des fonctions Si-H conditionne les propriétés mécaniques du gel formé. En effet, la structure chimique des deux polysiloxanes contenant des fonctions Si-H étudiés est très différente (fonctions pendantes dans un cas et téléchéliques dans l'autre) et influe sur la densité de réticulation des gels.

Conclusion :

10 L'introduction de polysiloxanes contenant des fonctions Si-H à fonctionnalité adaptée permet d'améliorer différentes propriétés des gels polyorganosiloxanes. Ces polysiloxanes contenant des fonctions Si-H ne changent pas les bonnes propriétés de tenue aux températures élevées de ces polymères.

15 Ils améliorent les propriétés mécaniques des polyorganosiloxanes aux basses températures. En adaptant la nature et la proportion de réticulant, on peut obtenir des valeurs de module différentes.

Cette technique est adaptable à tous les polyorganosiloxanes réticulables par hydrosilylation.

REVENDICATIONS

1. Composant électronique (1) comprenant au moins une puce de semi-conducteur (4), au moins un substrat (6), la puce de semi-conducteur (4) étant
5 encapsulée dans une résine (3) à base de polyorganosiloxane, caractérisée en ce que :

La résine de polyorganosiloxane résulte du durcissement d'une composition comprenant au moins :

Une partie (A) comprenant au moins un polyorganosiloxane (A1) qui contient au moins deux groupes $-CH = CH_2$ par molécule,

10 Une partie (B) comprenant au moins un polyorganosiloxane (B1) comprenant :

- au moins un polyorganosiloxane porteur d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 10000 à 50000 g/mol, et

15 - au moins un polyorganosiloxane porteur d'au moins deux groupes réactifs hydrosilyl Si-H par molécule, de masse moléculaire moyenne en nombre (Mn) allant de 200 à 5000 g/mol,

Au moins un catalyseur d'hydrosilylation (C1),

Les composants (A1) et (B1) étant en quantités telles que le ratio molaire Si-H / $-CH = CH_2$ dans la composition va de 0,5 à 1,4.

20

2. Composant électronique (1) selon la revendication 1 dans lequel la somme des masses de (A1) et de (B1) représente de 95 à 100% de la masse totale de la composition.

25 3. Composant électronique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le polyorganosiloxane (A1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes, les copolymères et les terpolymères à base de diméthylsiloxane, de méthylphénylsiloxane et de diphénylsiloxane, portant des groupements insaturés vinyle.

30

35 4. Composant électronique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le polyorganosiloxane (B1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes portant des groupements terminaux diméthylhydrogénéosiloxane, les copolymères et les terpolymères à base de diméthylsiloxane, de méthylhydrogénéosiloxane, de méthylphénylsiloxane, de phénylhydrogénéosiloxane et de diphénylsiloxane portant des groupements terminaux triméthylsiloxane ou diméthylhydrogénéosiloxane.

5. Composant électronique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le polyorganosiloxane (B1) est choisi parmi les polydiméthylsiloxanes portant des groupements terminaux diméthylhydrogénosiloxane.

5

6. Composant électronique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le catalyseur (C1) est choisi parmi les catalyseurs métalliques et organo-métalliques à base de platine.

10

7. Composant électronique (1) selon l'une quelconque des revendications précédentes qui est un module de puissance.

15

8. Procédé de fabrication d'un composant électronique (1) selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 qui comporte au moins la préparation d'une résine à base de polyorganosiloxane, cette préparation comprenant le mélange de la partie (A), de la partie (B) et du catalyseur (C1).

20

1/2

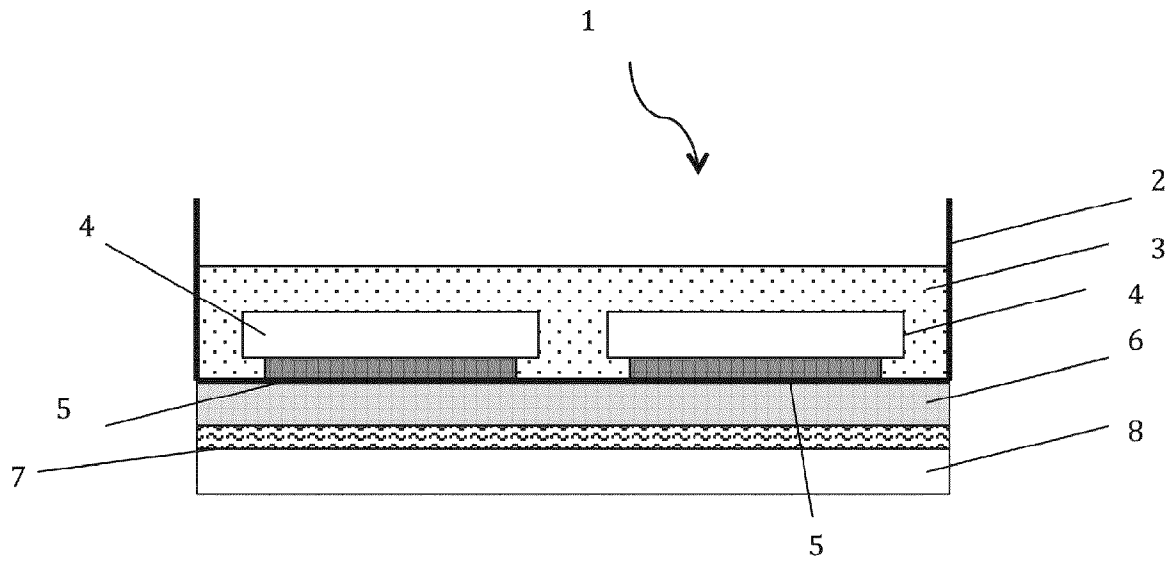


FIGURE 1

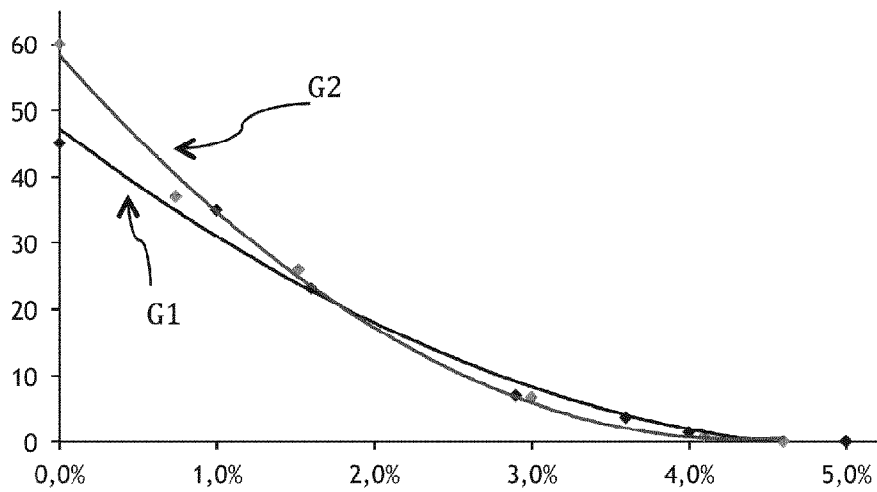


FIGURE 2

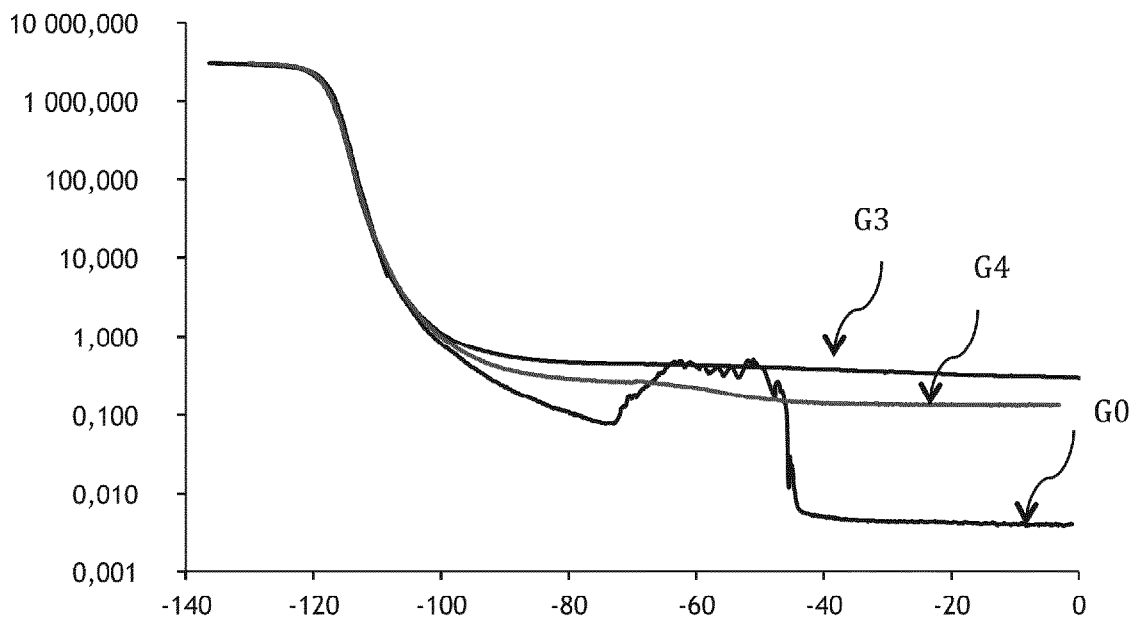


FIGURE 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/077056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08L83/04 H01L23/29
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G C08L H01L
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 201478 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-U39055 XP002752240, -& WO 2014/181657 A1 (SHINETSU CHEM CO LTD) 13 November 2014 (2014-11-13)	1-6,8
Y	abstract; example 7; table 3 -----	7
X	WO 2014/041994 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 20 March 2014 (2014-03-20)	1-6,8
Y	abstract	7
X,P	& EP 2 896 658 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 22 July 2015 (2015-07-22) paragraphs [0013] - [0117]; example 3 ----- -/--	1-6,8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 15 December 2015	Date of mailing of the international search report 04/01/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Dalet, Pierre

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/077056

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 201370 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-P51068 XP002752241, -& CN 103 045 159 A (ZHUZHOU TIMES NEW MATERIALS TECHNOLOGY C) 17 April 2013 (2013-04-17) abstract; claim 1; example 1 -----	7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/077056

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014181657 A1	13-11-2014	JP 2014218564 A WO 2014181657 A1	20-11-2014 13-11-2014

WO 2014041994 A1	20-03-2014	CN 104619780 A EP 2896658 A1 JP 5708824 B2 KR 20150054801 A TW 201420684 A US 2015252191 A1 WO 2014041994 A1	13-05-2015 22-07-2015 30-04-2015 20-05-2015 01-06-2014 10-09-2015 20-03-2014

CN 103045159 A	17-04-2013	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2015/077056

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08L83/04 H01L23/29 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08G C08L H01L				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	DATABASE WPI Week 201478 Thomson Scientific, London, GB; AN 2014-U39055 XP002752240, -& WO 2014/181657 A1 (SHINETSU CHEM CO LTD) 13 novembre 2014 (2014-11-13) abrégé; exemple 7; tableau 3 -----	1-6,8		
Y		7		
X	WO 2014/041994 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 20 mars 2014 (2014-03-20) abrégé	1-6,8		
Y		7		
X,P	& EP 2 896 658 A1 (YOKOHAMA RUBBER CO LTD [JP]) 22 juillet 2015 (2015-07-22) alinéas [0013] - [0117]; exemple 3 ----- -/--	1-6,8		
<table border="0"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 décembre 2015		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 04/01/2016		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Dalet, Pierre		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>DATABASE WPI Week 201370 Thomson Scientific, London, GB; AN 2013-P51068 XP002752241, -& CN 103 045 159 A (ZHUZHOU TIMES NEW MATERIALS TECHNOLOGY C) 17 avril 2013 (2013-04-17) abrégé; revendication 1; exemple 1 -----</p>	7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2015/077056

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014181657 A1	13-11-2014	JP 2014218564 A WO 2014181657 A1	20-11-2014 13-11-2014

WO 2014041994 A1	20-03-2014	CN 104619780 A EP 2896658 A1 JP 5708824 B2 KR 20150054801 A TW 201420684 A US 2015252191 A1 WO 2014041994 A1	13-05-2015 22-07-2015 30-04-2015 20-05-2015 01-06-2014 10-09-2015 20-03-2014

CN 103045159 A	17-04-2013	AUCUN	
