(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201038672 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099112848 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl.： *C08L83/04 (2006.01)* *C08L63/00 (2006.01)*
C08K3/22 (2006.01) *C08K3/36 (2006.01)*
C08K5/098 (2006.01) *H01L23/29 (2006.01)*
H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2009/04/24 日本 2009-107101

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：田口雄亮 TAGUCHI, YUSUKE (JP)；萩原健司 HAGIWARA, KENJI (JP)；澤田純一 SAWADA, JUNICHI (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 35 頁

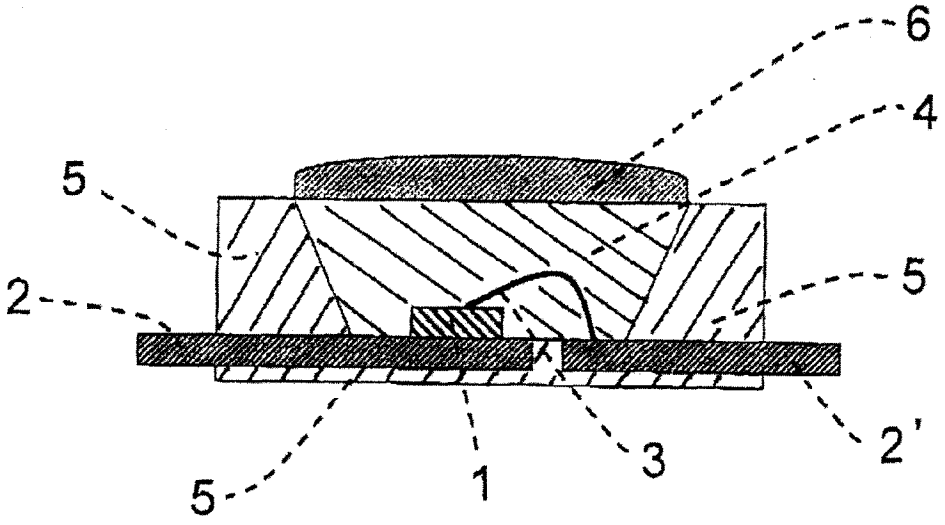
(54)名稱

矽氧樹脂組成物以及預成型封裝

SILICONE RESIN COMPOSITION AND PRE-MOLD PACKAGE

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種由固化引起的半導體裝置的翹曲量以及溫度循環後的粘接性及耐龜裂性優異，形成白色性、耐熱性、耐光性良好的固化物的光半導體裝置用矽氧樹脂組成物。本發明的矽氧樹脂組成物包含下述成分：（A）特定的有機聚矽氧烷、（B）白色顏料、（C）所述白色顏料以外的無機填充劑、（D）縮合催化劑、（E）異氰尿酸衍生物的環氧樹脂、（F）含有 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元的有機聚矽氧烷以及（G）特定的直鏈狀二有機聚矽氧烷。



1：半導體元件
2：引線框
2'：引線框
3：接合線
4：透明密封樹脂
5：白色反射器（矽氧樹脂組成物的固化物）
6：透鏡

(19)中華民國智慧財產局
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201038672 A1
(43)公開日： 中華民國 99 (2010) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099112848 (22)申請日： 中華民國 99 (2010) 年 04 月 23 日

(51)Int. Cl.： *C08L83/04 (2006.01)* *C08L63/00 (2006.01)*
C08K3/22 (2006.01) *C08K3/36 (2006.01)*
C08K5/098 (2006.01) *H01L23/29 (2006.01)*
H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2009/04/24 日本 2009-107101

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：田口雄亮 TAGUCHI, YUSUKE (JP)；萩原健司 HAGIWARA, KENJI (JP)；澤田純一 SAWADA, JUNICHI (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：3 項 圖式數：1 共 35 頁

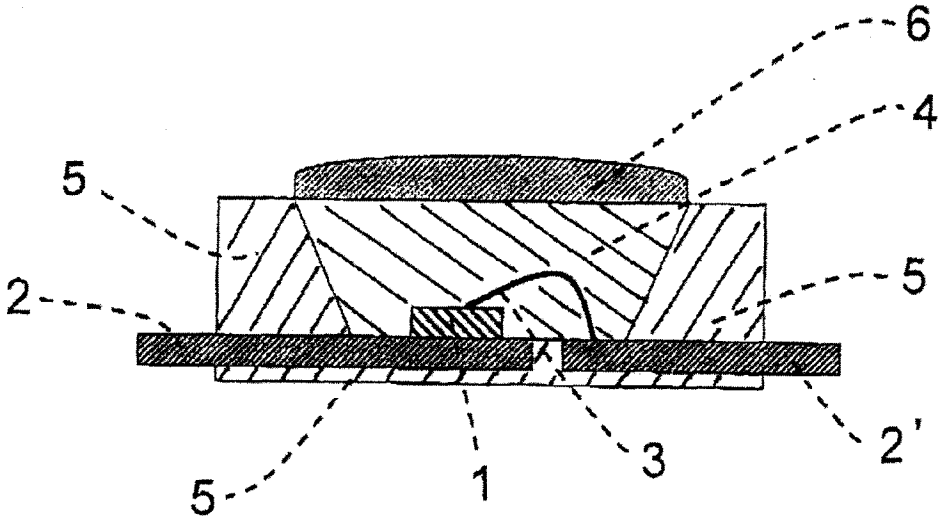
(54)名稱

矽氧樹脂組成物以及預成型封裝

SILICONE RESIN COMPOSITION AND PRE-MOLD PACKAGE

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種由固化引起的半導體裝置的翹曲量以及溫度循環後的粘接性及耐龜裂性優異，形成白色性、耐熱性、耐光性良好的固化物的光半導體裝置用矽氧樹脂組成物。本發明的矽氧樹脂組成物包含下述成分：（A）特定的有機聚矽氧烷、（B）白色顏料、（C）所述白色顏料以外的無機填充劑、（D）縮合催化劑、（E）異氰尿酸衍生物的環氧樹脂、（F）含有 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元的有機聚矽氧烷以及（G）特定的直鏈狀二有機聚矽氧烷。



1：半導體元件
2：引線框
2'：引線框
3：接合線
4：透明密封樹脂
5：白色反射器（矽氧樹脂組成物的固化物）
6：透鏡

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種光半導體裝置用矽氧樹脂組成物，詳細來說，本發明關於一種含有具有矽醇基（silanol group）的有機聚矽氧烷（organo polysiloxane）以及具有特定長度的直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基的有機聚矽氧烷，由此成形性優異且由固化引起的半導體裝置的翹曲、以及由固化物的光劣化引起的變色特別是黃變的問題明顯減少的矽氧樹脂組成物。

【先前技術】

發光二極體（Light Emitting Diode，LED）等光半導體元件被用作各種指示器（indicator）或光源。近年來，光半導體裝置的高輸出化以及短波長化進步，而光半導體元件的周邊所使用的樹脂材料存在如下問題：發生光劣化而黃變等，由此引起光輸出下降等。

作為光半導體密封用樹脂組成物，已知一種將環氧樹脂、固化劑以及固化促進劑作為構成成分的B階狀光半導體密封用環氧樹脂組成物（專利文獻1）。作為環氧樹脂，主要是使用雙酚A（Bisphenol A）型環氧樹脂或者雙酚F型環氧樹脂，且可以使用異氰尿酸三縮水甘油酯（triglycidyl isocyanurate）等。但是，該組成物特別會由於高溫或者長時間的半導體元件的點亮而產生所述黃變的問題。

作為耐熱性、耐光性優異的發光元件用密封材環氧樹

脂組成物，已知一種含有異氰尿酸衍生物環氧樹脂的組成物（專利文獻2）。但是，該組成物也是耐光性不足。

而且近年來，矩陣排列封裝（Matrix Array Package，MAP）方式等成型封裝尺寸大型化，由密封樹脂固化所引起的翹曲成為大問題。其原因在於：若翹曲較大，則於封裝的搬送步驟或切斷步驟中會產生不良狀況。所述各組成物在該方面也不符合要求。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開平02-189958號公報

[專利文獻2]日本專利特開2005-306952號公報

【發明內容】

因此，本發明的目的在於提供一種由固化引起的半導體裝置的翹曲量以及溫度循環後的黏接性及耐龜裂性優異，形成白色性、耐熱性、耐光性良好的固化物的光半導體裝置用矽氧樹脂組成物。

本發明是一種包含下述成分的矽氧樹脂組成物：

（A）由下述平均組成式（1）所表示、且重量平均分子量（聚苯乙烯換算）為500～20000的有機聚矽氧烷，100重量份

$$(CH_3)_aSi(OR^1)_b(OH)_cO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (1)$$

（式中，R^1為碳數1～4的一價烴基，a、b、c為滿足$0.8 \leqq a \leqq 1.5$、$0 \leqq b \leqq 0.3$、$0.001 \leqq c \leqq 0.5$以及$0.801 \leqq a+b+c<2$的數）

（B）白色顏料，3 重量份～200 重量份

（C）所述白色顏料以外的無機填充劑，400 重量份～1000 重量份

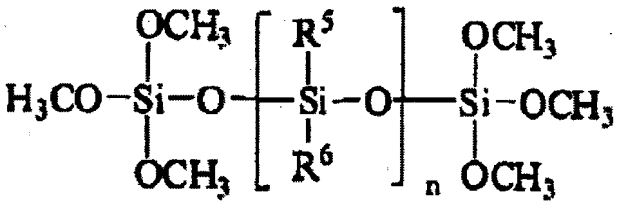
（D）縮合催化劑，0.01 重量份～10 重量份

（E）異氰尿酸衍生物的環氧樹脂，1.0 重量份～10 重量份

（F）有機聚矽氧烷，含有 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元（這裏，R 可以相同或不同，表示選自由羥基、甲基、乙基、丙基、環己基、苯基、乙烯基以及烯丙基所組成的組群中的基），並且含有所述 R_2SiO 單元的至少一部分連續重複而形成、且其重複數為 5 個～100 個的結構，包含所述 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元的所有矽氧烷單元中的 0.5 莫耳%～10 莫耳%具有矽醇基，2 重量份～50 重量份

（G）下述式（2）表示的直鏈狀二有機聚矽氧烷，2 重量份～50 重量份

[化 1]



(2)

（R^5 以及 R^6 彼此獨立，為選自碳數 1～3 的烷基、環己基、乙烯基、苯基以及烯丙基中的基，n 為 800～1200 的整數）。

[發明的效果]

所述本發明的組成物將（F）具有特定長度的直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基的有機聚矽氧烷、（G）具有特定長度的直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基且末端具有甲氧基的有機聚矽氧烷以及具有支鏈的（A）有機聚矽氧烷組合，由此在固化時不會使裝置發生應變，溫度循環後的黏接性、耐龜裂性優異，可以形成具備白色性、耐熱性、耐光性的固化物。

上述說明僅是本發明技術方案的概述，為了能夠更清楚瞭解本發明的技術手段，並可依照說明書的內容予以實施，以下以本發明的較佳實施例並配合附圖詳細說明如後。

【實施方式】

（A）有機聚矽氧烷

（A）有機聚矽氧烷具備矽醇基，在（D）縮合催化劑的存在下形成交聯結構。在所述平均組成式（1）中，R^1為碳數 1～4 的烷基。a、b、c 為滿足 $0.8 \leqq a \leqq 1.5$、$0 \leqq b \leqq 0.3$、$0.001 \leqq c \leqq 0.5$ 以及 $0.801 \leqq a+b+c < 2$ 的數。

含有表示 CH_3 的含量的 a 小於所述下限值的有機聚矽氧烷的組成物，其固化物過硬而可能產生龜裂等，因此欠佳，a 超過所述上限值的樹脂不形成固體。較佳為 $0.9 \leqq a \leqq 1.2$，更佳為 $0.9 \leqq a \leqq 1.1$。

若 OR^1 的含量 b 超過 0.3，則分子量變小，有時防龜裂性能不充分。較佳為 $0.001 \leqq b \leqq 0.2$，更佳為 $0.01 \leqq b \leqq 0.1$。另外，OR^1 基可以藉由紅外吸收光譜

（infrared absorption spectrum，IR）、利用鹼裂（alkali cracking）的醇定量法等來進行定量。

Si原子上鍵合的OH基的含量c超過所述上限值的有機聚矽氧烷會藉由加熱固化時的縮合反應以及/或者與(F)成分的縮合反應而形成雖然硬度高但缺乏耐龜裂性的固化物。c小於所述下限值的有機聚矽氧烷有融點變高的傾向，有時作業性方面會產生問題。另外，若完全不與（F）成分、(G）成分結合，則不會被固定在固化物內，結果有固化物的硬度低、耐溶劑性差的傾向。較佳為$0.01 \leqq c \leqq 0.3$，更佳為$0.05 \leqq c \leqq 0.2$。作為控制c的條件，較佳的是將原料的烷氧基的完全縮合率設定為86%～96%，若小於86%則有融點變得過低的傾向，若超過96%則有融點變得過高的傾向。

根據以上內容，較佳為$0.911 \leqq a+b+c \leqq 1.8$，更佳為$1.0 \leqq a+b+c \leqq 1.5$。

所述平均組成式（1）中，R^1為相同或者不同種類的碳數1～4的一價烴基，例如可以列舉甲基、乙基、異丙基、正丁基等烷基或者乙烯基、烯丙基等烯基，就原料容易獲取的方面來說，較佳為甲基以及異丙基。

（A）有機聚矽氧烷的利用GPC測定的以聚苯乙烯標準換算的重量平均分子量為500～20000，較佳為1000～10000，更佳為2000～8000。分子量小於所述下限值的有機聚矽氧烷不易形成固體，分子量超過所述上限值的有機聚矽氧烷有時黏度變高而流動性下降。

（A）成分通常可以用Q單元（SiO_2）、T單元（$CH_3SiO_{1.5}$）以及D單元（$(CH3)_2SiO$）的組合來表現。當用該表述法來表示（A）成分時，相對於所有矽氧烷單元的總莫耳數，T單元的含有莫耳數的比率較佳的是大於等於70莫耳%，較理想的是大於等於75莫耳%，特佳的是大於等於80莫耳%。若該T單元小於70莫耳%，則有時硬度、密接性、概觀等的綜合平衡破壞。另外，剩餘部分可以是D單元、Q單元，較佳的是這些單元為小於等於30莫耳%。對於融點，有D單元、Q單元越多則融點越高的傾向。

（A）成分可以作為下述通式（3）所表示的矽氧烷的水解縮合物而獲得。

$$(CH_3)_nSiX_{4-n} \qquad (3)$$

（式中，X為氯等鹵素原子或者碳數1～4的烷氧基，n為1、2或者0）

此時，就獲得固體狀的有機聚矽氧烷的方面來說，X較佳為鹵素原子，特佳為氯原子。

作為所述式（3）表示的矽烷化合物，例如可以列舉：甲基三氯矽烷（methyltrichlorosilane）、甲基三甲氧基矽烷（methyltrimethoxysilane）、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二氯矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、四氯矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等。

所述具有水解性基的矽烷化合物的水解以及縮合只要

利用通常的方法來進行即可，例如較佳的是在乙酸、鹽酸、硫酸等酸催化劑或者氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化四甲基銨（tetramethylammonium hydroxide）等鹼催化劑的存在下進行。例如，當使用含有氯基作為水解性基的矽烷時，可以將藉由氫化而產生的鹽酸作為催化劑而獲得分子量適當的目標水解縮合物。

關於水解以及縮合時所添加的水的量，相對於所述具有水解性基的矽烷化合物中的水解性基（例如氯基的情況下）的合計量1莫耳，水量通常為0.9莫耳～1.6莫耳，較佳為1.0莫耳～1.3莫耳。若該添加量滿足0.9莫耳～1.6莫耳的範圍，則後述組成物的作業性優異，且其固化物的強韌性變優異。

所述具有水解性基的矽烷化合物通常較佳的是在醇（alcohol）類、酮（ketone）類、酯（ester）類、溶纖劑（cellosolve）類、芳香族化合物類等的有機溶劑中水解而使用。具體來說，例如較佳為甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇、正丁醇、2-丁醇等醇類或作為芳香族化合物的甲苯（toluene）、二甲苯（xylene），更佳為異丙醇、甲苯並用系，其原因在於組成物的固化性以及固化物的強韌性變優異。

此時，水解以及縮合的反應溫度較佳為10℃～120℃，更佳為20℃～100℃。若反應溫度滿足該範圍，則可以獲得未皂化而能用於後續步驟中的固體的水解縮合物。

當使用甲基三氯矽烷時，在已溶解於甲苯中的甲基三

氯矽烷中添加水以及異丙醇來進行部分水解（反應溫度為-5℃～100℃），然後添加使剩餘的所有量的氯基水解的量的水而獲得水解物，該水解物彼此反應，由此可以獲得下述式（4）表示的固體矽氧聚合物。

$$(CH_3)_aSi(OC_3H_7)_b(OH)_cO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (4)$$

a、b、c如上文所述。

作為所述平均組成式（4）的例子，可以列舉使用甲基三氯矽烷作為原料時所獲得的下述式（5）、式（6）等。

$$(CH_3)_{1.0}Si(OC_3H_7)_{0.07}(OH)_{0.13}O_{1.4} \qquad (5)$$

$$(CH_3)_{1.1}Si(OC_3H_7)_{0.06}(OH)_{0.12}O_{1.3} \qquad (6)$$

（B）白色顏料

（B）白色顏料是為了將固化物製成白色以面向光半導體裝置的反射器（反射板）等用途而調配的。作為白色顏料（白色著色劑），可以單獨使用二氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、硫化鋅、氧化鋅、氧化鎂等，或者與二氧化鈦並用。這些白色顏料中，較佳為二氧化鈦、氧化鎂、氧化鋁，更佳為二氧化鈦。二氧化鈦的結晶型為金紅石型（rutile type）、銳鈦礦型（anatase type）、板鈦礦型（brookite type）的任一種均無妨，較佳使用金紅石型。

白色顏料較佳的是平均粒徑為 0.05 μm～10.0 μm，更佳為 0.1 μm～10.0 μm。而且，為了提高與（A）、（F）、（G）的樹脂成分或（C）無機填充劑的混合性、分散性，也可以用 Al 或 Si 等的氫氧化物等來預先對白色顏料進行表面處理。另外，平均粒徑可以作為利用雷射衍射法的粒度分佈測定中的重量平均值 D_{50}（或者中值徑）而求出。

相對於（A）成分 100 重量份，白色顏料的調配量為 3 重量份～200 重量份，較佳為 5 重量份～150 重量份，特佳為 10 重量份～120 重量份。若白色顏料的調配量小於所述下限值，則有時無法獲得充分的白色度，而難以獲得固化物的反射率的初期值為大於等於 70%、且於 180℃下加熱 24 小時的劣化測試後的反射率為大於等於 70%的物性。而且，若白色顏料的調配量超過 200 重量份，則會產生為了提高機械強度而添加的（C）無機填充劑的比例變少的問題。另外，該白色顏料的量較佳的是相對於矽氧樹脂組成物整體為 1 重量%～50 重量%，更佳為 5 重量%～30 重量%，最佳為 10 重量%～30 重量%的範圍。

（C）無機填充劑

（C）無機填充劑是所述白色顏料以外的填充劑。作為該填充劑，可以使用通常調配在環氧樹脂組成物中的填充劑。例如可以列舉：熔融二氧化矽、熔融球狀二氧化矽、結晶性二氧化矽等二氧化矽類，氮化矽、氮化鋁、氮化硼（boron nitride），三氧化二銻（antimony trioxide）等。這些無機充填劑的平均粒徑或形狀並無特別限定，平均粒徑通

常為 5 μm～40 μm。此外，平均粒徑如上所述，可以作為利用雷射衍射法的粒度分佈測定中的重量平均值 D_{50}（或者中值徑）而求出。

特佳為熔融二氧化矽、熔融球狀二氧化矽，就成形性、流動性來看，較佳的是平均粒徑為 4 μm～40 μm，更佳為 7 μm～35 μm。而且，為了獲得樹脂組成物的高流動化，將小於等於 3 μm 的微細區域的無機填充劑、4 μm～8 μm 的中粒徑區域的無機填充劑以及 10 μm～40 μm 的粗區域的無機填充劑組合使用也較為理想。特別是成形具有狹窄部的預成型封裝時或用作底部填充材料時，較佳使用平均粒徑為狹窄部厚度的 1/2 的無機質填充劑。

對於所述無機填充劑，也可以調配為了增強樹脂與無機填充劑的結合強度而用矽烷偶合劑、鈦酸酯偶合劑等偶合劑預先進行了表面處理的無機填充劑。

作為此種偶合劑，例如較佳使用：γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷（γ-glycidoxypropyl trimethoxysilane）、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等環氧官能性烷氧基矽烷，N-β(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基矽烷（N-β(aminoethyl)-γ-aminopropyltrimethoxysilane）、γ-氨基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基矽烷等氨基官能性烷氧基矽烷，γ-巰基丙基三甲氧基矽烷（γ-mercaptopropyltrimethoxysilane）等巰基官能性烷氧基矽烷等。此外，表面處理所用的偶合劑的調配量以及表面處

理方法並無特別限制。

相對於（A）成分 100 重量份，無機填充劑的調配量較佳為 400 重量份～1000 重量份，特佳為 600 重量份～950 重量份。若無機填充劑的調配量小於所述下限值，則可能無法獲得目標線膨脹係數，若無機填充劑的調配量超過 1000 重量份，則有時會產生由增黏導致的鑄模（mold）的未填充不良，或由於喪失柔軟性而產生元件內的剝離等不良。另外，關於該無機填充劑與白色顏料的合計量，較佳的是以矽氧樹脂組成物整體的 70 重量%～93 重量%、特別是 75 重量%～91 重量%的範圍而含有無機填充劑與白色顏料。

（D）縮合催化劑

（D）縮合催化劑是使所述（A）成分固化的縮合催化劑，是考慮（A）成分的儲存穩定性、目標硬度等而選擇。作為縮合催化劑，可以列舉：氫氧化三甲基苄基銨（trimethyl benzyl ammonium hydroxide）、氫氧化四甲基銨、正己胺（n-hexylamine）、三丁胺、二氮雜雙環十一烯（Diaza Bicyclo Undecene，DBU）、雙氰胺（dicyandiamide）等鹼性化合物類；鈦酸四異丙酯（tetraisopropyl titanate）、鈦酸四丁酯、乙醯丙酮鈦（titan acetylacetonate）、三異丁醇鋁（aluminium triisobutoxide）、三異丙醇鋁、四(乙醯丙酮)鋯、四丁酸鋯（zirconium tetrabutyrate）、辛酸鈷（cobalt octylate）、乙醯丙酮鈷、乙醯丙酮鐵、乙醯丙酮錫、辛酸二丁基錫、月桂酸二丁基錫、辛酸鋅、苯甲酸鋅、對-第三

丁基苯甲酸鋅、月桂酸鋅、硬脂酸鋅、磷酸鋁、三異丙醇鋁等含金屬化合物類，三(乙醯丙酮)鋁（aluminium tris(acetylacetonate)）、雙(乙基乙醯乙酸)·單乙醯丙酮鋁（aluminium bis(ethyl acetoacetate)-monoacetylacetonate），二異丙氧基雙(乙基乙醯乙酸)鈦（diisopropoxy bis(ethylacetoacetate)titan）、二異丙氧基雙(乙基乙醯乙酸)鈦等有機鈦螯合物等。其中，特佳為辛酸鋅、苯甲酸鋅、對-第三丁基苯甲酸鋅、月桂酸鋅、硬脂酸鋅、磷酸鋁、三異丙醇鋁。其中較佳使用苯甲酸鋅、有機鈦螯合物。

相對於（A）100 重量份，固化催化劑的調配量為 0.01 重量份～10 重量份，較佳為 0.1 重量份～6 重量份。若固化催化劑的調配量在上述範圍內，則固化性良好，組成物的儲存穩定性也良好。

（E）環氧樹脂

（E）環氧樹脂是對金屬基板的黏接助劑，是考慮耐熱性、耐光性而選擇。作為該環氧樹脂的例子，可以列舉：雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-聯苯酚（3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-biphenol）型環氧樹脂或者 4,4'-聯苯酚型環氧樹脂等聯苯酚型環氧樹脂，苯酚酚醛清漆（phenol novolac）型環氧樹脂，甲酚酚醛清漆（cresol novolac）型環氧樹脂，雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂，萘二酚（naphthalenediol）型環氧樹脂，三苯酚基甲烷（trisphenilolmethane）型環氧樹脂，異氰尿酸衍生物的環氧樹脂，四苯酚基乙烷型環氧樹脂，以及將苯酚二環戊二

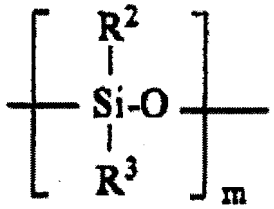
烯酚醛清漆型環氧樹脂的芳香環氫化所得的環氧樹脂等。其中，特別是從耐熱性、耐光性的方面來看，最佳為使用異氰尿酸衍生物的環氧樹脂。相對於（A）成分 100 重量份，(E) 成分的調配量較佳為 0.5 重量份～10 重量份，更佳為 1.0 重量份～5 重量份。

（F）有機聚矽氧烷

（F）是含有 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元（這裏，R 表示羥基、甲基、乙基、丙基、環己基、苯基、乙烯基或者烯丙基），並且含有所述 R_2SiO 單元的至少一部分連續重複而形成、且其重複數為 5 個～100 個的結構，包含所述 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元的所有矽氧烷單元中的 0.5 莫耳%～10 莫耳%具有矽醇基的有機聚矽氧烷。

另外，所述 R_2SiO 單元連續重複而形成、且其重複數為 5 個～100 個的結構，是指具有下述式（7）所表示的直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基。

[化 2]



(7)

這裏，R^2 以及 R^3 彼此獨立，為選自碳數 1～3 的烷基、環己基、乙烯基、苯基以及烯丙基中的基，較佳為甲基以及苯基。m 為 5～100、較佳為 8～50、更佳為 10～30 的整

數。若 m 小於所述下限值，則固化物缺乏可撓性（耐龜裂性），可能會引起裝置的翹曲。另一方面，若 m 超過所述上限值，則有黏度上升、製造組成物時不熔融的傾向。

在（F）成分的分子中，R_2SiO 單元發揮作用以使聚合物分子延伸成直鏈狀，$RSiO_{1.5}$ 單元使聚合物分子分支或形成三維網狀。

從固化物特性來看，（F）成分較佳為 D 單元（R_2SiO）、M 單元（$R_3SiO_{0.5}$）、T 單元（$RSiO_{1.5}$），且這些成分的莫耳比分別為 90～24：75～0：50～1，特佳為 70～28：70～20：10～2（其中合計為 100）。這裏 R 為上文所述的基。（F）成分中也可以含有 Q 單元（SiO_2）。

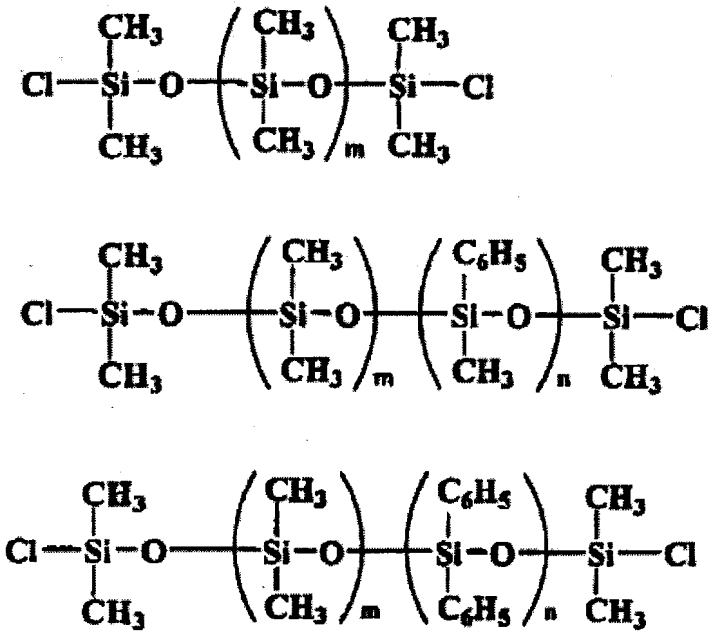
（F）成分的由凝膠滲透色譜法（Gel Permeation Chromatography，GPC）所得的聚苯乙烯換算重量平均分子量較佳為 3,000～1,000,000，更佳為 10,000～100,000。若重量平均分子量在該範圍內，則該聚合物為固體或半固體狀，從作業性、固化性等來看較合適。

（F）成分可以藉由如下方式來合成：將成為所述各單元的原料的化合物組合以在生成聚合物中達到所需的莫耳比，然後在例如酸的存在下水解並進行縮合。

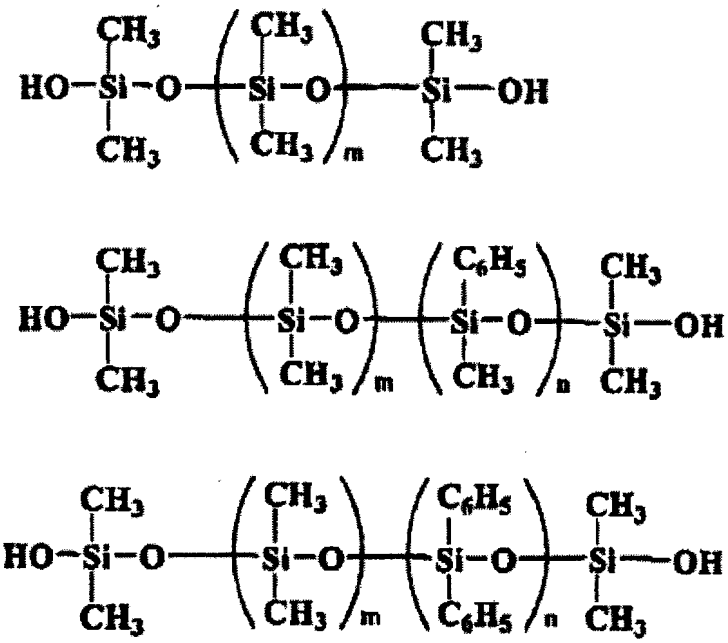
這裏，作為 $RSiO_{1.5}$ 單元的原料，可以例示：$MeSiCl_3$、$EtSiCl_3$、$PhSiCl_3$、丙基三氯矽烷、環己基三氯矽烷等氯矽烷類，與這些各氯矽烷類相對應的甲氧基矽烷類等烷氧基矽烷類等。

作為所述式（7）的 R^2R^3SiO 單元的原料，可以例示：

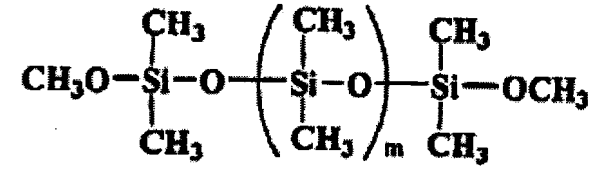
[化 3]

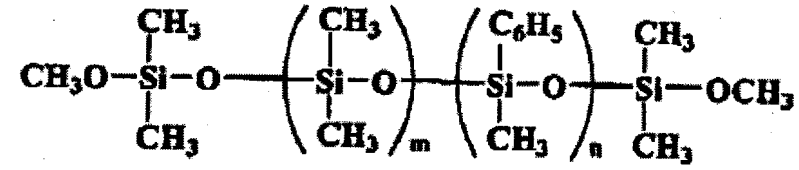


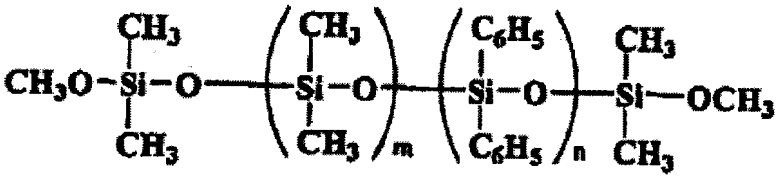
[化 4]



[化 5]







（這裏，m＝5～100 的整數（平均值），n＝0～100 的整數（平均值），且 m＋n 為 5～100（平均值））等。

另外，作為 M 單元、D 單元等的原料，可以例示：$Me_2PhSiCl$、$Me_2ViSiCl$、$MePhSiCl_2$、$MeViSiCl_2$、$Ph_2MeSiCl$、$Ph_2ViSiCl$、$PhViSiCl_2$ 等氯矽烷類，與這些氯矽烷分別相對應的甲氧基矽烷類等烷氧基矽烷類等。這裏，Me 表示甲基，Et 表示乙基，Ph 表示苯基，Vi 表示乙烯基。

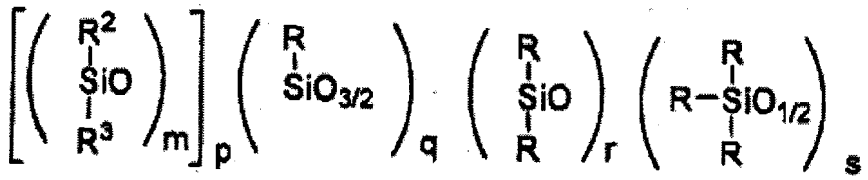
可以將這些成為原料的化合物以特定的莫耳比組合，然後利用例如以下的反應而獲得（F）成分。將苯基甲基二氯矽烷 100 重量份、苯基三氯矽烷 2100 重量份、Si 數為 21 個的兩末端氯二甲基矽氧油 2400 重量份以及甲苯

3000 重量份投入混合，在水 11000 重量份中滴加混合矽烷，在 30℃～50℃下進行 1 小時共水解。然後，在 50℃下熟化 1 小時後，加入水進行清洗，之後進行共沸脫水、過濾、減壓汽提。

此外，藉由所述共水解以及縮合來進行製造時，可能含有含矽醇基的矽氧烷單元。（F）成分的有機聚矽氧烷較佳的是通常相對於所有矽氧烷單元的總莫耳數而含有 0.5 莫耳%～10 莫耳%的所述含矽醇基的矽氧烷單元，較佳為 1 莫耳%～5 莫耳%左右。作為所述含矽醇基的矽氧烷單元，例如可以列舉 R(HO)SiO 單元、$R(HO)_2SiO_{0.5}$ 單元、$R_2(HO)SiO_{0.5}$ 單元（R 並非羥基）。（F）成分的有機聚矽氧烷含有矽醇基，因此與（A）成分的固化性有機聚矽氧烷發生反應。

（F）成分的所述通式表示的有機聚矽氧烷是以下述平均組成式來表示。

[化 6]



式（2）中，R、R^2、R^3、m 如上文所述。R 的一部分为羟基，且一部分可以是碳数 1～6 的烷氧基。而且，p 为 0.01～0.2、优选 0.02～0.15 的数，q 为 0.6～0.95、优选 0.7～0.90 的数，r 为 0～0.3、优选 0～0.2 的数，s 为 0～0.2，优选 0～0.1 的数，其中这些数的合计值为 1。

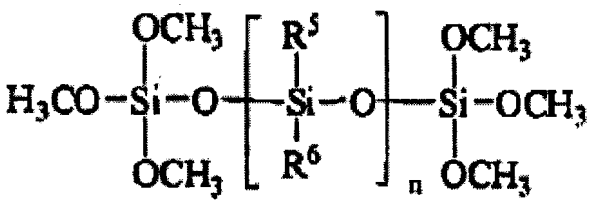
相對於（A）成分 100 重量份，（F）成分的調配量較佳為 2 重量份～50 重量份，更佳為 3 重量份～30 重量份。若（F）成分的添加量少，則連續成形性的提高效果少，且無法達成低翹曲性。若（F）成分的添加量多，則有時組成物的黏度上升而妨礙成形。

（G）直鏈狀二有機聚矽氧烷

（G）成分的特徵在於：由下述式（2）所表示，末端具有甲氧基，且具有直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基。相對於（A）成分 100 重量份，（G）成分的調配量較佳為 2 重量份～50 重量份，更佳為 3 重量份～40 重量份。

若（G）成分的添加量少，則黏接性的提升效果少，無法達成高可靠性。若（G）成分的添加量多，則有時組成物的黏度上升而妨礙成形。

[化 7]



(2)

R^5以及R^6彼此獨立，為選自碳數1～3的烷基、環己基、乙烯基、苯基以及烯丙基中的基。n為800～1200、較佳為850～1150、更佳為900～1000的整數。若n小於所述下限值，則固化物缺乏可撓性（耐龜裂性），對溫度循環特性未發揮充分的效果。另一方面，若n超過所述上限值，則有機械強度下降的傾向。

其他添加劑

在本發明的矽氧樹脂組成物中，可以進一步根據需要而調配各種添加劑。例如，為了改善樹脂的性質，可以在不損及本發明效果的範圍內添加調配γ-巰基丙基三甲氧基矽烷等巰基官能性烷氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等偶合材料，晶須(whisker)、矽氧粉末、熱塑性樹脂、熱塑性彈性體、有機合成橡膠等添加材料，脂肪酸酯、甘油酸酯、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等內部脫模劑，酚系、磷系或硫系抗氧化劑等。較佳的是添加脂肪酸酯、甘油酸酯、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等內部脫模劑。但是，本發明的組成物即使不含抗氧化劑，與以往的熱固性矽氧樹脂組成物相比由光所致的變色性也

較少。

作為本發明組成物的製造方法，可以依照特定的組成比來調配矽氧樹脂、白色顏料、無機填充材、固化催化劑以及其他添加物，利用混合機（mixer）等將調配物充分均勻混合後，使用熱輥（heat roll）、捏合機（kneader）、擠壓機（extruder）等進行熔融混合處理，然後使其冷卻固化，粉碎成適當的大小而製成環氧樹脂組成物的成形材料。

所得的矽氧樹脂組成物作為光半導體裝置特別是LED用罩殼、光耦合器（photocoupler）用的密封材料而特別有用。圖1中示出光半導體裝置的一例的截面圖。在圖1中，將LED等光半導體元件1固晶（die bond）在引線框（lead frame）2上，進而利用接合線（bonding wire）3來與引線框2'打線接合。這些半導體元件之間是用透明密封樹脂4填充著。在圖1所示的例子中，本發明的矽氧樹脂組成物的固化物是用於白色反射器5。6為透鏡（lens）。

所得的反射器的波長450 nm下的光反射率可達成：初期值為大於等於70%、特別是大於等於80%、尤其是大於等於85%，且在180℃下24小時劣化測試後的反射率也為大於等於70%、特別是大於等於80%、尤其是大於等於85%。若反射率小於70%，則例如作為LED用半導體元件反射器的耐用時間變短。

作為該反射器的最普遍的成形方法，可以列舉轉移成形法（transfer molding method）或壓縮成形法。轉移成形法較佳的是使用轉移成形機，在5 N/mm^2～20 N/mm^2的成

形壓力下，在 120℃～190℃下進行 30 秒～500 秒的轉移成形，特別是在 150℃～185℃下進行 30 秒～180 秒。另外，壓縮成形法較佳的是使用壓縮成形機，在 120℃～190℃的成形溫度下進行30秒～600秒的壓縮成形，特別是在130℃～160℃下進行 120 秒～300 秒。進而，任一成形法中，均可以在 150℃～185℃下進行 2 小時～20 小時的後固化。

像上述那樣而獲得的本發明的環氧樹脂組成物由於成形性、耐熱性或耐光性特別是耐紫外線性優異，因此不僅適合於白色或藍色、進而紫外 LED 用預成型封裝用，而且也最適合作為太陽電池（solar cell）用的封裝材料。

進而，在形成了引線部或焊墊部的矩陣排列型的金屬基板或有機基板上以僅空出 LED 元件搭載部分的狀態使用本材料來一起密封的預成型封裝也包括在本發明的範疇中。另外，也可以用於通常的半導體用密封材料或車載用各種模塊等的密封。

實例

以下，示出實例以及比較例來對本發明進行更詳細說明，但本發明不受下述實例的限制。

以下示出實例、比較例中使用的原料。

[合成例 1]（A）熱固性有機聚矽氧烷的合成

將甲基三氯矽烷 100 g、甲苯 200 g 放入到 1 L 的燒瓶中，在冰浴冷卻下將水 8 g、異丙醇 60 g 的混合液滴加到溶液中。於內溫為-5℃～0℃下用 5 小時～20 小時滴加，然後進行加熱，在回流溫度下攪拌 20 分鐘。自該溫度冷卻

至室溫為止，在小於等於30℃的溫度下、用30分鐘滴加水12 g，攪拌20分鐘。進而滴加水25 g後，在40℃～45℃下攪拌60分鐘。然後加入水200 g，分離有機層。對該有機層進行清洗直到變為中性為止，然後進行共沸脫水、過濾、減壓汽提，由此獲得下述式（8）所示的無色透明的固體（融點76℃）36.0重量份的熱固性有機聚矽氧烷（A）。

$(CH_3)_{1.0}Si(OC_3H_7)_{0.07}(OH)_{0.10}O_{1.4}$ （8）

（B）白色顏料

白色顏料：二氧化鈦（金紅石型），平均粒徑0.29微米，R-45M（堺化學工業（股）製造）

（C）無機填充劑

熔融球狀二氧化矽：平均粒徑45微米，MSR-4500TN（龍森（股）製造）

球狀二氧化矽：平均粒徑0.5微米，SO25R（Admatechs（股）製造）

（D）固化催化劑

苯甲酸鋅（和光純藥工業（股）製造）

（E）異氰尿酸環氧化合物

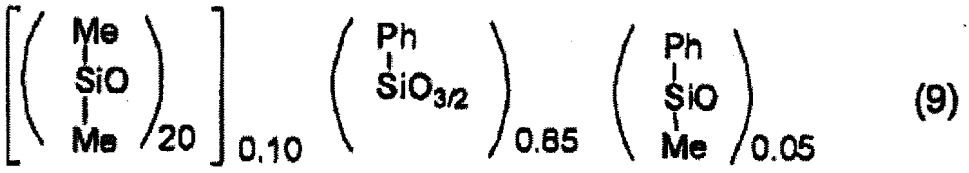
三縮水甘油基異氰尿酸酯，TEPIC（日產化學工業（股）製造）

[合成例2]（F）有機聚矽氧烷的合成

將苯基甲基二氯矽烷5.4 g（0.03莫耳）、苯基三氯矽烷114 g（0.539莫耳）、$Cl(Me)_2SiO(Me_2SiO)_nSi(Me)_2Cl$（n＝平均18個）所示的Si數為20個的兩末端氯二甲基矽氧

油 100 g（0.066 莫耳）以及甲苯 3000 g 混合，在水 11000 重量份中滴加所混合的所述矽烷，在 30℃～50℃下進行 1 小時共水解。然後，在 50℃下熟化 1 小時後，加入水進行清洗，然後進行共沸脫水、過濾、減壓汽提，由此獲得 150℃下的熔融黏度為 5 Pa·s、下述式（9）所表示的無色透明的有機聚矽氧烷（F）。矽醇基的含量為 3 莫耳%。

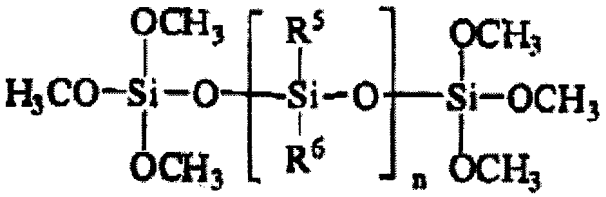
[化 8]



(9)

（G）直鏈狀二有機聚矽氧烷

[化 9]



(10)

n＝900～1000（信越化學工業（股）製造）

添加劑

（H）矽烷偶合劑：KBM803（信越化學工業（股）製造）

（I）蠟：硬脂酸鈣（和光純藥（股）製造）

[實例 1～實例 4、比較例 1～比較例 4]

以表 1 所示的組成來調配（A）有機聚矽氧烷、（B）白色顏料、（C）無機填充劑、（D）固化催化劑、（E）環氧樹脂、（F）有機聚矽氧烷以及（G）直鏈狀二有機聚矽氧烷，利用輥混合來進行製造，然後冷卻、粉碎而獲得白色矽氧樹脂組成物。

對這些組成物測定以下的各種特性。結果示於表 1。

螺旋流動值

使用符合 EMMI 規格的金屬模具，在 175℃、6.9 N/mm^2、成形時間 120 秒的條件下進行測定。

黏接試驗

在 20 mm×20 mm 的鍍銀（Ag）的基板上，將所述樹脂組成物在 175℃、6.9 N/mm^2、成形時間 120 秒的條件下，藉由轉移成形，使用模具框來成形上表面的直徑為 2 mm、下表面的直徑為 5 mm、高度為 3 mm 的圓錐台形狀的樹脂固化物，製作黏接試驗用試件（test piece）。將其於 180℃下進行 4 小時後固化（post cure），利用剪切黏接法來測定黏接力。

耐龜裂性

在 175℃、6.9 N/mm^2、成形時間 120 秒的條件下，用 32 mm×32 mm×1.2 mm 的樹脂將 35 mm×35 mm 的 MAP 方式封裝（Cu 框）密封，將所得固化物在-40℃與 150℃的溫度條件下反覆 100 循環，然後目測觀察外觀來確認有無龜裂（n＝8）。

線膨脹係數

在 175℃、成形壓力 6.9 N/mm^2、成形時間 120 秒的條件下成形 5 mm×5 mm×15 mm 的固化物，在 180℃下進行 4 小時後固化。然後，利用理學製 TMA8140C 在升溫速度 5℃/min 的條件下測定線膨脹係數。

光反射率

在 175℃、成形壓力 6.9 N/mm^2、成形時間 120 秒的條件下成形直徑 50 mm×厚度 3 mm 的圓盤（固化物），成形後立即在 180℃下放置 24 小時，然後進行 UV 照射（峰值波長為 365 nm 的高壓水銀燈 60 mW/cm）24 小時，之後使用 SDG(股)製造的 X-rite8200 來測定波長 350 nm～400 nm 下的光反射率。

表 1

組成（重量份）			實例				比較例			
			1	2	3	4	1	2	3	4
(A)	熱固性有機聚矽氧烷		70	70	70	70	70	70	70	
(B)	白色顏料	二氧化鈦	160	160	160	160	160	160	160	160
(C)	無機填充劑	熔融球狀二氧化矽（平均 45 μm）	540	540	540	540	540	540	540	540
		球狀二氧化矽（平均 0.5 μm）	60	60	60	60	60	60	60	60
(D)	縮合催化劑	苯甲酸鋅	1	1	1	1	1	1	1	1
(E)	異氰尿酸三縮水甘油酯		5	5	5	4		5		
(F)	有機聚矽氧烷		15	25	20	15	15	29	30	
(G)	直鏈狀二有機聚矽氧烷		15	5	10	15	15	1		100
(H)	矽烷偶合劑	KBM803	0.5	05	05	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(I)	硬脂酸鈣		1	1	1	1	1	1	1	1
特性評價	螺旋流動值	inoh	24	23	22	24	22	32	33	3
	熔融黏度	Pa·s	70	65	65	60	55	34	65	200
	彎曲強度	N/mm^2	65	64	67	63	63	55	58	無法成形
	連續成形性	噴射數	200＜	200＜	200＜	200＜	200＜	200＜	200＜	
	翹曲量	mm	2＜	2＜	2＜	2＜	2＜	2＜	2＜	
	線膨脹係數	ppm/K	16	16	16	16	16	15	15	
	黏接試驗	Mpa	5.3	5.1	5.1	5	2.1	4.9	1.3	
	耐龜裂性		0/8	0/8	0/8	0/8	0/8	5/8	6/8	
	光反射率（%）	初期反射率	90	90	90	90	90	90	90	
		耐熱反射率	90	90	90	90	90	90	90	
		耐候反射率	90	90	90	90	90	90	90	

如表 1 所示，不含（E）成分的比較例 1 中，黏接力較低，（G）成分過少的比較例 2、不含（G）成分的比較例 3 中，可觀察到溫度循環後的龜裂。另一方面，僅含有（G）成分的比較例 4 由於流動性差，因此成形性差。

相對於此，本申請案實例中，黏接性、耐龜裂性良好，反射率也未下降。

[產業上的可利用性]

本發明的樹脂組成物適合用於光半導體元件、特別是反射器。

以上所述，僅是本發明的較佳實施例而已，並非對本發明作任何形式上的限制，雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然而並非用以限定本發明，任何熟悉本專業的技術人員，在不脫離本發明技術方案範圍內，當可利用上述揭示的結構及技術內容作出些許的更動或修飾為等同變化的等效實施例，但是凡是未脫離本發明技術方案的內容，依據本發明的技術實質對以上實施例所作的任何簡單修改、等同變化與修飾，均仍屬於本發明技術方案的範圍內。

【圖式簡單說明】

圖1是表示使用本發明的矽氧樹脂組成物的光半導體裝置的一例的截面圖。

【主要元件符號說明】

1：半導體元件

2、2'：引線框

3：接合線

4：透明密封樹脂

5：白色反射器（矽氧樹脂組成物的固化物）

6：透鏡

201038672
34120pif

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：99112848 C08L 83/04 (2006.01)

※申請日：99.4.23 ※IPC分類：C08L 63/00 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/498 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

H01L 33/56 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

矽氧樹脂組成物以及預成型封裝

SILICONE RESIN COMPOSITION AND PRE-MOLD PACKAGE

二、中文發明摘要：

本發明的目的在於提供一種由固化引起的半導體裝置的翹曲量以及溫度循環後的粘接性及耐龜裂性優異，形成白色性、耐熱性、耐光性良好的固化物的光半導體裝置用矽氧樹脂組成物。本發明的矽氧樹脂組成物包含下述成分：(A)特定的有機聚矽氧烷、(B)白色顏料、(C)所述白色顏料以外的無機填充劑、(D)縮合催化劑、(E)異氰尿酸衍生物的環氧樹脂、(F)含有 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元的有機聚矽氧烷以及(G)特定的直鏈狀二有機聚矽氧烷。

三、英文發明摘要：

The object of this invention is to provide a silicone resin composition for optical semiconductor device excellent in warp value of semiconductor device caused by curing and adhesive property and anti-crack property after a thermal cycle, and a cured product with excellent whiteness, haet-resistance and light-resistance can be formed by the composition. The silicone resin composition of this invention includes: (A) a specific organopolysiloxane, (B) a white pigment, (C) an inorganic filler other than the white pigment, (D) a catalyst for condensation, (E) an epoxy resin of isocyanuric acid derivative, (F) an organopolysiloxane includes R_2SiO unit and $RSiO_{1.5}$ unit and (G) a specific chain-like diorganopolysiloxane.

七、申請專利範圍：

1.一種矽氧樹脂組成物，其特徵在於包含下述成分：

（A）由下述平均組成式（1）所表示、且以聚苯乙烯換算的重量平均分子量為 500～20000 的有機聚矽氧烷，100 重量份

$$(CH_3)_aSi(OR^1)_b(OH)_cO_{(4-a-b-c)/2} \qquad (1)$$

式中，R^1 為碳數 1～4 的一價烴基，a、b、c 為滿足 $0.8 \leqq a \leqq 1.5$、$0 \leqq b \leqq 0.3$、$0.001 \leqq c \leqq 0.5$ 以及 $0.801 \leqq a+b+c < 2$ 的數

（B）白色顏料，3 重量份～200 重量份

（C）所述白色顏料以外的無機填充劑，400 重量份～1000 重量份

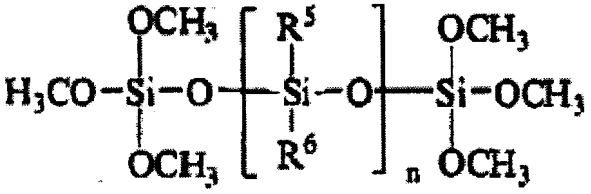
（D）縮合催化劑，0.01 重量份～10 重量份

（E）異氰尿酸衍生物的環氧樹脂，1.0 重量份～10 重量份

（F）有機聚矽氧烷，含有 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元，這裏 R 可以相同或者不同，表示選自由羥基、甲基、乙基、丙基、環己基、苯基、乙烯基以及烯丙基所組成的組群中的基，並且含有所述 R_2SiO 單元的至少一部分連續重複而形成、且其重複數為 5 個～100 個的結構，包含所述 R_2SiO 單元及 $RSiO_{1.5}$ 單元的所有矽氧烷單元中的 0.5 莫耳%～10 莫耳%具有矽醇基，2 重量份～50 重量份

（G）下述式（2）表示的直鏈狀二有機聚矽氧烷，2 重量份～50 重量份

[化 1]



(2)

R^5 以及 R^6 彼此獨立，為選自碳數 1～3 的烷基、環己基、乙烯基、苯基以及烯丙基中的基，n 為 800～1200 的整數。

2.如申請專利範圍第 1 項所述的矽氧樹脂組成物，其中：

（B）白色顏料為平均粒徑 0.05 μm～10.0 μm 的選自由二氧化鈦、氧化鎂以及氧化鋁所組成的組群中的至少一種，且是相對於矽氧樹脂組成物的重量以 1 重量%～50 重量%而含有，以及

（B）白色顏料與（C）無機填充劑相對於矽氧樹脂組成物重量的合計重量百分比為 70 重量%～93 重量%。

3.一種預成型封裝，其特徵在於：

其是利用由申請專利範圍第 1 項或第 2 項所形成的熱固性矽氧樹脂組成物來成形。

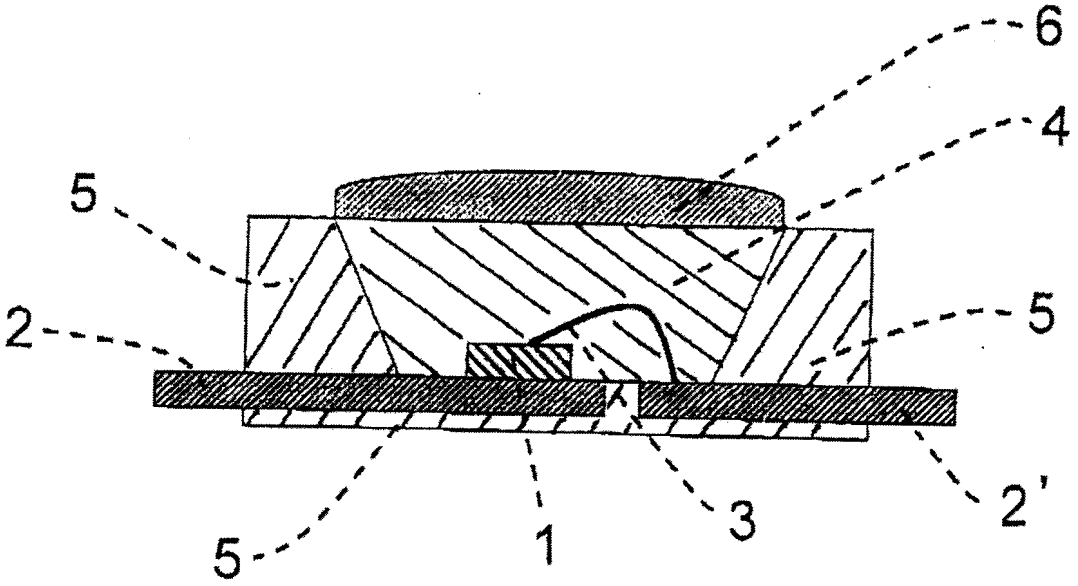


圖 1

四、指定代表圖：

（一）本案之指定代表圖：圖 1

（二）本代表圖之元件符號簡單說明：

1：半導體元件

2、2'：引線框

3：接合線

4：透明密封樹脂

5：白色反射器（矽氧樹脂組成物的固化物）

6：透鏡

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