



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0050875
(43) 공개일자 2020년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 83/04 (2006.01) *C08G 77/08* (2006.01)
C08G 77/12 (2006.01) *C08K 5/14* (2006.01)
H01L 33/56 (2010.01) *H01L 51/52* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C08L 83/04 (2013.01)
C08G 77/08 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0136100
 (22) 출원일자 2019년10월30일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 JP-P-2018-207307 2018년11월02일 일본(JP)

(71) 출원인
 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 지요다꾸 오테마치 2쥬메 6방 1고
 (72) 발명자
 고바야시, 유키토
 일본 군마쎄 안나까시 마쯔이다마쎄 히또미 1반지
 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴
 시 자이료 기쥬쎄 쟁꾸쇼 내
 (74) 대리인
 장수길, 박보현

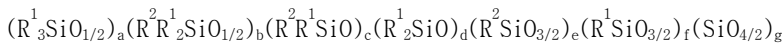
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **부가 경화형 실리콘 수지 조성물, 그의 경화물, 및 광반도체 장치**

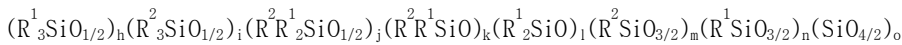
(57) 요약

[과제] 경도 및 다이 전단 강도가 우수한 경화물을 제공하는 부가 경화형 실리콘 수지 조성물을 제공한다.

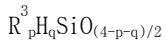
[해결수단] (A) 하기 식으로 표시되는 오르가노폴리실록산,



(B) 하기 식으로 표시되는 분지상의 오르가노폴리실록산,



(C) 하기 식으로 표시되는 오르가노히드로젠폴리실록산,



(상기 식 중, R¹, R³은 알케닐기를 포함하지 않는 1가 탄화수소기, R²는 알케닐기), 및

(D) 백금족 금속계 촉매

를 함유하는, 부가 경화형 실리콘 수지 조성물.

(52) CPC특허분류

C08G 77/12 (2013.01)

C08K 5/14 (2013.01)

H01L 33/56 (2013.01)

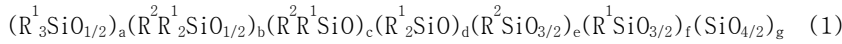
H01L 51/5237 (2013.01)

명세서

청구범위

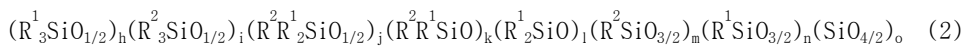
청구항 1

(A) 하기 평균 조성식 (1)로 표시되고, 25°C에서의 점도가 500mPa·s 이하인 오르가노폴리실록산,



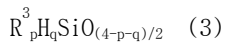
(식 중, R¹은 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기이며, R²는 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는 알케닐기이다. a, b, c, d, e, f 및 g는 각각, a≥0, b≥0, c≥0, d≥0, e≥0, f≥0 및 g≥0을 충족하는 수이며, 단, b+c+e>0 또한 a+b+c+d+e+f+g=1을 충족하는 수이다.)

(B) 하기 평균 조성식 (2)로 표시되는 분지상의 오르가노폴리실록산: (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100질량부에 대하여 70 내지 95질량부,



(식 중, R¹ 및 R²는 상기와 마찬가지로이다. h, i, j, k, l, m, n 및 o는 각각, h≥0, i>0, j≥0, k≥0, l≥0, m≥0, n≥0 및 o≥0을 충족하는 수이며, 단, m+n+o>0 또한 h+i+j+k+l+m+n+o=1을 충족하는 수이다.)

(C) 하기 평균 조성식 (3)으로 표시되고, 규소 원자에 결합한 수소 원자를 1 분자 중에 적어도 2개 갖는 오르가노히드로겐폴리실록산,



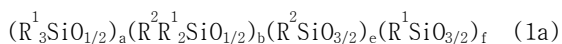
(식 중, R³은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기이며, p 및 q는, 0.7≤p≤2.1, 0.001≤q≤1.0 또한 0.8≤p+q≤3.0을 충족하는 수이다.)

(D) 백금족 금속계 촉매

를 함유하는 것임을 특징으로 하는, 부가 경화형 실리콘 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 (A) 성분이 하기 평균 조성식 (1a)로 표시되는 분지상 오르가노폴리실록산인 것을 특징으로 하는, 부가 경화형 실리콘 수지 조성물.



(식 중, a, b, e, f는, a+b>0, b+e>0, e+f>0이며, 또한 a+b+e+f=1을 충족하는 수이다.)

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 조성물 중의 알케닐기 이외의 규소 원자에 결합한 전체 1가 탄화수소기의 80 몰% 이상이 메틸기인 것을 특징으로 하는, 부가 경화형 실리콘 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로, 유기 과산화물을 포함하는 것임을 특징으로 하는, 부가 경화형 실리콘 수지 조성물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 유기 과산화물이, 1,6-비스(t-부틸퍼옥시카르보닐옥시)헥산인 것을 특징으로 하는, 부가 경화형 실리콘 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 기재된 부가 경화형 실리콘 수지 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는, 실리콘 경화물.

청구항 7

제6항에 기재된 실리콘 경화물로 광반도체 소자가 다이 본딩된 것임을 특징으로 하는, 광반도체 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부가 경화형 실리콘 수지 조성물, 그의 경화물, 및 이들을 사용한 광반도체 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 발광 다이오드(이하, 「LED」라고 한다) 소자의 밀봉재 및 다이 본드재는, LED 소자의 밝기 향상에 의해 소자의 발열이 커져 왔기 때문에, 내구성이 양호한 실리콘 수지가 사용되고 있다(특허문헌 1, 2). 특히 다이 본드재에 있어서는 수지가 너무 말랑하면, 다이 본드 공정 후에 행해지는 와이어 본딩 공정에 있어서, 본딩을 할 수 없다는 문제가 발생하기 때문에, 고경도의 다이 본드재가 요구되고 있다.

[0003] 또한, LED 디바이스는 근년 소형화가 진행하고 있어, 보다 접착성이 높은 다이 본드재가 요구되고 있다. 다이 본드재의 접착력이 불충분하면, LED의 제조에 있어서의 와이어 본딩 공정에서 칩의 박리가 발생해버리는 등, 제조면에서 치명적인 문제가 된다. 지금까지의 실리콘 다이 본드재는 내구성이 우수하지만, 접착성이 불충분해서, 더 높은 다이 전단 강도를 갖는 재료가 요망되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2006-342200호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-285571호 공보

발명의 내용

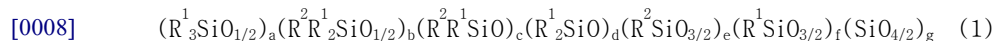
해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 경도 및 다이 전단 강도가 우수한 경화물을 제공하는 부가 경화형 실리콘 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

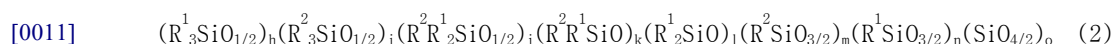
[0006] 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에서는,

[0007] (A) 하기 평균 조성식 (1)로 표시되고, 25℃에서의 점도가 500mPa·s 이하인 오르가노폴리실록산,



[0009] (식 중, R¹은 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소 기이며, R²는 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는 알케닐기이다. a, b, c, d, e, f 및 g는 각각, a≥0, b≥0, c≥0, d≥0, e≥0, f≥0 및 g≥0을 충족하는 수이며, 단, b+c+e>0 또한 a+b+c+d+e+f+g=1을 충족하는 수이다.)

[0010] (B) 하기 평균 조성식 (2)로 표시되는 분지상의 오르가노폴리실록산: (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100질량부에 대하여 70 내지 95질량부,



- [0012] (식 중, R^1 및 R^2 는 상기와 마찬가지로이다. h, i, j, k, l, m, n 및 o 는 각각, $h \geq 0, i > 0, j \geq 0, k \geq 0, l \geq 0, m \geq 0, n \geq 0$ 및 $o \geq 0$ 을 충족하는 수이며, 단, $m+n+o > 0$ 또한 $h+i+j+k+l+m+n+o=1$ 을 충족하는 수이다.)
- [0013] (C) 하기 평균 조성식 (3)으로 표시되고, 규소 원자에 결합한 수소 원자를 1 분자 중에 적어도 2개 갖는 오르가노히드로겐폴리실록산,
- [0014] $R^3_p H_q SiO_{(4-p-q)/2}$ (3)
- [0015] (식 중, R^3 은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기이며, p 및 q 는, $0.7 \leq p \leq 2.1, 0.001 \leq q \leq 1.0$ 또한 $0.8 \leq p+q \leq 3.0$ 을 충족하는 수이다.)
- [0016] (D) 백금족 금속계 촉매
- [0017] 를 함유하는 것임을 특징으로 하는 부가 경화형 실리콘 수지 조성물을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 부가 경화형 실리콘 수지 조성물이면, 경도 및 다이 전단 강도가 우수한 경화물을 제공할 수 있다.
- [0019] 본 발명에서는, 상기 (A) 성분이 하기 평균 조성식 (1a)로 표시되는 분지상 오르가노폴리실록산인 것이 바람직하다.
- [0020] $(R^1_3 SiO_{1/2})_a (R^2_2 SiO_{1/2})_b (R^3_2 SiO_{3/2})_c (R^4_1 SiO_{3/2})_f$ (1a)
- [0021] (식 중, a, b, c, f 는, $a+b > 0, b+c > 0, e+f > 0$ 이며, 또한 $a+b+c+f=1$ 을 충족하는 수이다.)
- [0022] 이러한 부가 경화형 실리콘 수지 조성물이면, 경도 및 다이 전단 강도가 보다 우수한 경화물을 제공할 수 있다.
- [0023] 본 발명에서는, 상기 조성물 중의 알케닐기 이외의 규소 원자에 결합한 전체 1가 탄화수소기의 80몰% 이상이 메틸기인 것이 바람직하다.
- [0024] 이러한 부가 경화형 실리콘 수지 조성물이면, 내열성, 내광성(내자외선성), 및 열 그리고 자외선 등의 스트레스에 의한 변색 등의 열화에 대한 내성이 우수한 경화물을 제공할 수 있다.
- [0025] 본 발명에서는, 추가로, 유기 과산화물을 포함하는 것임이 바람직하다.
- [0026] 이러한 부가 경화형 실리콘 수지 조성물이면, 더욱 강도가 향상된 경화물을 제공할 수 있다.
- [0027] 이 경우, 상기 유기 과산화물이, 1,6-비스(*t*-부틸퍼옥시카르보닐옥시)헥산인 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 이러한 부가 경화형 실리콘 수지 조성물이면, 더한층 강도가 향상된 경화물을 제공할 수 있다.
- [0029] 또한, 본 발명은 상기 부가 경화형 실리콘 수지 조성물의 경화물인 것을 특징으로 하는 실리콘 경화물을 제공한다.
- [0030] 이러한 실리콘 경화물이면, 경도 및 다이 전단 강도가 우수하고, 기관·LED 칩 등에 대한 접착력이 높은 조성물, 특히 LED 소자 등의 다이 본딩에 사용되는 다이 본드재로서 유용하다.
- [0031] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 경화물로 광반도체 소자가 다이 본딩된 것인 광반도체 장치를 제공한다.
- [0032] 이러한 광반도체 장치이면, 경도 및 다이 전단 강도가 우수하고, 기관·LED 칩 등에 대한 접착력이 높은 다이 본드재로서 상기 실리콘 경화물을 사용하고 있기 때문에, 신뢰성이 높은 것이 된다.

발명의 효과

- [0033] 이상과 같이, 본 발명의 부가 경화형 실리콘 수지 조성물이면, 경도 및 다이 전단 강도가 우수한 실리콘 경화물을 제공하여, LED 소자 등의 다이 본딩에 사용되는 다이 본드재로서 특히 유용한 것이다. 그리고, 다이 본딩 공정 후에 행해지는 와이어 본딩 공정에 있어서, 칩의 박리나, 본딩을 할 수 없다는 문제가 발생하기 어렵기 때문에, 이 실리콘 경화물로 광반도체 소자가 다이 본딩된 광반도체 장치는, 신뢰성이 높고, 그의 생산성도 향상된다.

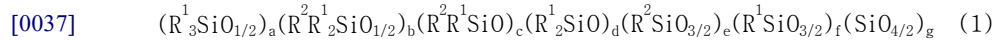
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 상술한 바와 같이, 경도 및 다이 전단 강도가 우수한 경화물을 제공하고, LED 소자 등의 다이 본딩에 사용되는

다이 본드재가 되는 실리콘 경화물을 제공하는 실리콘 조성물의 개발이 요구되고 있었다.

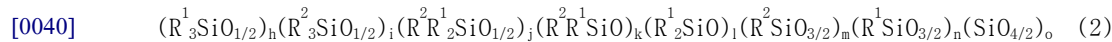
[0035] 본 발명자들은, 상기 과제에 대하여 예의 검토를 거듭한 결과, 후술하는 (A), (B), (C) 및 (D) 성분을 포함하는 부가 경화형 실리콘 조성물이면, 상기 과제를 달성할 수 있음을 알아내고, 본 발명을 완성시켰다.

[0036] 즉, 본 발명은 (A) 하기 평균 조성식 (1)로 표시되고, 25℃에서의 점도가 500mPa·s 이하인 오르가노폴리실록산,



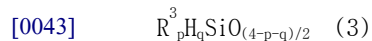
[0038] (식 중, R^1 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소 기이며, R^2 는 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는 알케닐기이다. a, b, c, d, e, f 및 g는 각각, $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$, $f \geq 0$ 및 $g \geq 0$ 을 충족하는 수이며, 단, $b+c+e > 0$ 또한 $a+b+c+d+e+f+g=1$ 을 충족하는 수이다.)

[0039] (B) 하기 평균 조성식 (2)로 표시되는 분지상의 오르가노폴리실록산: (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100질량부에 대하여 70 내지 95질량부,



[0041] (식 중, R^1 및 R^2 는 상기와 마찬가지로이다. h, i, j, k, l, m, n 및 o는 각각, $h \geq 0$, $i > 0$, $j \geq 0$, $k \geq 0$, $l \geq 0$, $m \geq 0$, $n \geq 0$ 및 $o \geq 0$ 을 충족하는 수이며, 단, $m+n+o > 0$ 또한 $h+i+j+k+l+m+n+o=1$ 을 충족하는 수이다.)

[0042] (C) 하기 평균 조성식 (3)으로 표시되고, 규소 원자에 결합한 수소 원자를 1 분자 중에 적어도 2개 갖는 오르가노히드로젠폴리실록산,



[0044] (식 중, R^3 은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기이며, p 및 q는, $0.7 \leq p \leq 2.1$, $0.001 \leq q \leq 1.0$ 또한 $0.8 \leq p+q \leq 3.0$ 을 충족하는 수이다.)

[0045] (D) 백금족 금속계 촉매

[0046] 를 함유하는 것임을 특징으로 하는 부가 경화형 실리콘 수지 조성물이다.

[0047] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 한정되는 것은 아니다.

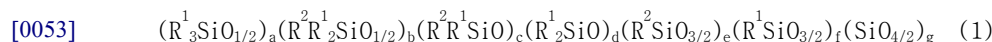
[0048] [부가 경화형 실리콘 조성물]

[0049] 본 발명의 부가 경화형 실리콘 조성물은, 후술하는 (A) 내지 (D) 성분을 함유하는 것이다.

[0050] 이하, 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0051] <(A) 성분>

[0052] (A) 성분은, 하기 평균 조성식 (1)로 표시되는 오르가노폴리실록산이다.



[0054] (식 중, R^1 은 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소 기이며, R^2 는 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는 알케닐기이다. a, b, c, d, e, f 및 g는 각각, $a \geq 0$, $b \geq 0$, $c \geq 0$, $d \geq 0$, $e \geq 0$, $f \geq 0$ 및 $g \geq 0$ 을 충족하는 수이며, 단, $b+c+e > 0$ 또한 $a+b+c+d+e+f+g=1$ 을 충족하는 수이다.)

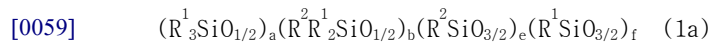
[0055] (A) 성분의 점도는, 25℃에서의 회전 점도계에 의한 측정값이 500mPa·s 이하이고, 100mPa·s 이하인 것이 바람직하다. 500mPa·s를 초과하는 경우에는, 조성물의 점도가 높아지기 때문에, 다이 본드에 의해 LED 기판에 조성물을 도포하는 공정에 있어서 취급이 곤란하다. 또한, 이하에 있어서 특별히 언급하지 않는 한, 점도는 25℃에서의 회전 점도계에 의한 측정값이다.

[0056] R^1 로 표시되는 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기로서는, 알케닐기를 갖지 않는 것이

면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 탄소수 1 내지 8의 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소가 바람직하다. 이 1가 탄화수소로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등의 알킬기, 시클로헥실기, 시클로펜틸기 등의 시클로알킬기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 등의 아르알킬기, 클로로메틸기, 클로로프로필기, 클로로시클로헥실기 등의 할로젠화 탄화수소가 등이 예시된다. 바람직하게는 알킬기이며, 특히 바람직한 것은 메틸기이다.

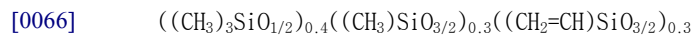
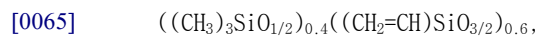
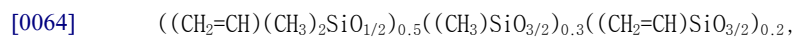
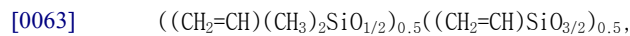
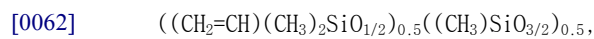
[0057] R²로 표시되는 알케닐기로서는, 비닐기, 알릴기, 에틸닐기 등의 탄소수 2 내지 10, 특히 2 내지 6의 알케닐기가 바람직하고, 특히 비닐기가 바람직하다.

[0058] (A) 성분은 하기 평균 조성식 (1a)로 표시되는 분지상 오르가노폴리실록산인 것이 바람직하다.



[0060] (식 중, a, b, e, f는, a+b>0, b+e>0, e+f>0이며, 또한 a+b+e+f=1을 충족하는 수이다.)

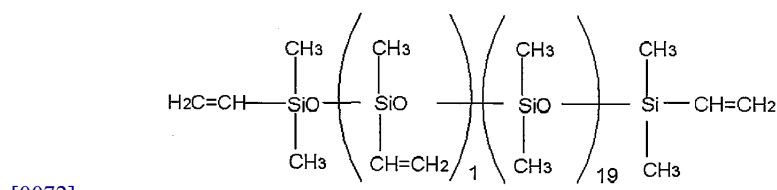
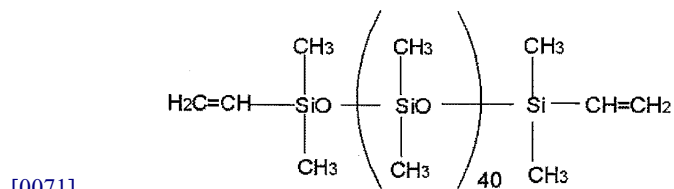
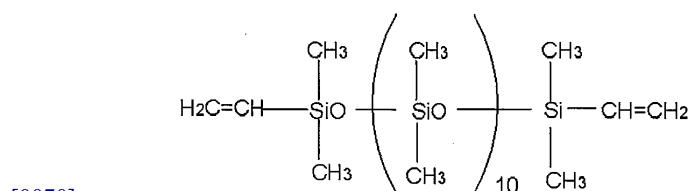
[0061] 분지상 오르가노폴리실록산의 구체예로서는, 하기 식으로 표시되는 것 등을 들 수 있다.



[0067] (A) 성분은, 직쇄상의 분자 구조를 갖는 오르가노폴리실록산을 사용해도 된다.

[0068] (A) 성분의 직쇄상 오르가노폴리실록산의 구체예로서는, 양쪽 말단 메틸페닐비닐기 봉쇄 디페닐실록산, 편말단 메틸페닐비닐기 편말단 디페닐비닐기 봉쇄 디페닐실록산, 양쪽 말단 디페닐비닐기 봉쇄 디페닐실록산, 양쪽 말단 디페닐비닐기 봉쇄 디페닐실록산·메틸페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸비닐기 봉쇄 디페닐실록산, 편말단 디메틸비닐기 편말단 메틸페닐비닐기 봉쇄 디페닐실록산, 양쪽 말단 디메틸비닐기 봉쇄 메틸페닐실록산, 편말단 디메틸비닐기 편말단 메틸페닐비닐기 봉쇄 메틸페닐실록산 등을 들 수 있다. 상기 오르가노폴리실록산은 1종 단독으로든 2종 이상을 병용하든 상관없다.

[0069] 상기 직쇄상 오르가노폴리실록산의 다른 구체예로서는, 하기 식으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.



- [0073] (상기 식 중, 괄호 내의 실록산 단위의 배열순은 임의이다.)
- [0074] (A) 성분은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0075] <(B) 성분>
- [0076] (B) 성분은 하기 평균 조성식 (2)로 표시되는 분지상 오르가노폴리실록산이다.
- [0077] $(R^1_3SiO_{1/2})_h(R^2_3SiO_{1/2})_i(R^2R^1_2SiO_{1/2})_j(R^2R^1SiO)_k(R^1_2SiO)_l(R^2SiO_{3/2})_m(R^1SiO_{3/2})_n(SiO_{4/2})_o$. (2)
- [0078] (식 중, R^1 및 R^2 는 상기와 마찬가지로이다. h, i, j, k, l, m, n 및 o 는 각각, $h \geq 0, i > 0, j \geq 0, k \geq 0, l \geq 0, m \geq 0, n \geq 0$, 및 $o \geq 0$ 을 충족하는 수이며, 단, $m+n+o > 0$ 또한 $h+i+j+k+l+m+n+o=1$ 을 충족하는 수이다.)
- [0079] R^1 은, (A) 성분에 있어서 예시된 것과 동일한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기이며, 특히 바람직한 것은 메틸기이다.
- [0080] R^2 는, (A) 성분에 있어서 예시된 것과 동일한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 보다 바람직하게는 탄소수 2 내지 6의 알케닐기이며, 특히 비닐기가 바람직하다.
- [0081] 상기 평균 조성식 (2) 중, h 는 0 내지 0.65, i 는 0.1 내지 0.65, j 는 0 내지 0.65, k 는 0 내지 0.5, l 은 0 내지 0.5, m 은 0 내지 0.8, n 은 0 내지 0.8, o 는 0 내지 0.6의 수인 것이 바람직하다. $m+n+o$ 는 바람직하게는 0.05 이상, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.9이며, 특히 0.2 내지 0.6의 수인 것이 바람직하다.
- [0082] (B) 성분 중, 규소 원자에 결합한 알케닐기의 함유량은, (B) 성분 100g당 0.01 내지 1mol의 범위인 것이 바람직하고, 0.1 내지 0.6mol의 범위인 것이 보다 바람직하다. 상기 함유량이 0.01 내지 1mol의 범위이면, 가교 반응이 충분히 진행하여, 더 높은 경도의 경화물이 얻어진다.
- [0083] (B) 성분의 오르가노폴리실록산은, 단리의 용이함의 점으로부터 중량 평균 분자량이 500 내지 100,000의 범위인 것이 바람직하다.
- [0084] 상기 (B) 성분은, $R^2_3SiO_{1/2}$ 단위를 갖는 것(즉, $i > 0$ 인 것)에 의해, 본 발명의 조성물로부터 얻어지는 경화물에 접착 강도를 부여할 수 있다. 또한, (B) 성분은, $SiO_{4/2}$ 단위 및/또는 $SiO_{3/2}$ 단위를 포함하는 분지 구조를 필수로 하는데, 추가로 메틸비닐실록시 단위, 디메틸실록시 단위 등의 $SiO_{2/2}(SiO)$ 단위, 디메틸비닐실록시 단위, 트리메틸실록시 단위 등의 $SiO_{1/2}$ 단위를 포함해도 된다. $SiO_{4/2}$ 단위 및/또는 $SiO_{3/2}$ 단위의 함유량은, 바람직하게는 (B) 성분의 오르가노폴리실록산 수치 중의 전체 실록산 단위의 5몰% 이상, 보다 바람직하게는 10몰 내지 90몰%, 특히 바람직하게는 20 내지 60몰%이다.
- [0085] (B) 성분의 배합량은, (A) 성분 및 (B) 성분의 합계 100질량부에 대하여 70 내지 95질량부이며, 바람직하게는 75 내지 95질량부이며, 보다 바람직하게는 80 내지 90질량부이다. (B) 성분의 배합량이 70질량부 미만인 경우에는, 접착성이 떨어지거나, 고경도의 경화물이 얻어지지 않는 경우가 있고, 95질량부를 초과하는 경우에는, 조성물의 점도가 현저하게 높아져, 전사하는 것이 곤란해져서, 조성물을 다이 본드제 등에 사용할 때의 취급이 곤란해진다.
- [0086] (B) 성분의 분지상 오르가노폴리실록산의 구체예로서는, 예를 들어, 이하의 것을 들 수 있다.
- [0087] $((CH_2=CH)_3SiO_{1/2})_{0.1}((CH_2=CH)(CH_3)_2SiO_{1/2})_{0.2}((CH_3)_3SiO_{1/2})_{0.35}(SiO_{4/2})_{0.35}$,
- [0088] $((CH_2=CH)_3SiO_{1/2})_{0.2}((CH_3)_3SiO_{1/2})_{0.1}(SiO_{4/2})_{0.7}$,
- [0089] $((CH_2=CH)_3SiO_{1/2})_{0.07}((CH_3)_3SiO_{1/2})_{0.4}(SiO_{3/2})_{0.53}$,
- [0090] $((CH_2=CH)_3SiO_{1/2})_{0.14}((CH_3)_3SiO_{1/2})_{0.32}(SiO_{3/2})_{0.54}$,
- [0091] $((CH_2=CH)_3SiO_{1/2})_{0.07}((CH_3)_3SiO_{1/2})_{0.33}(SiO_{3/2})_{0.6}$,
- [0092] $((CH_2=CH)_3SiO_{1/2})_{0.1}((CH_3)_3SiO_{1/2})_{0.1}((CH_3)_2SiO)_{0.2}((CH_3)SiO_{3/2})_{0.6}$,

- [0093] $((\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}_{1/2})_{0.07}((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})_{0.13}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_{0.2}(\text{SiO}_{4/2})_{0.6}$.
- [0094] $((\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}_{1/2})_{0.3}(\text{SiO}_{4/2})_{0.7}$.
- [0095] $((\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}_{1/2})_{0.2}((\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2})_{0.8}$.
- [0096] $((\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}_{1/2})_{0.2}((\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2})_{0.6}(\text{SiO}_{4/2})_{0.2}$.
- [0097] (B) 성분은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0098] <(C) 성분>
- [0099] (C) 성분은, (A) 성분 및 (B) 성분 중에 포함되는 알케닐기와 히드로실릴화 반응에 의해 가교하는 가교제로서 작용한다. (C) 성분은, 하기 평균 조성식 (3)으로 표시되고, 규소 원자에 결합한 수소 원자(즉, Si-H기)를 1 분자 중에 적어도 2개 갖는 오르가노히드로젠폴리실록산이다.
- [0100] $\text{R}^3_p\text{H}_q\text{SiO}_{(4-p-q)/2}$ (3)
- [0101] (식 중, R^3 은, 각각 동일하거나 또는 상이해도 되는, 알케닐기를 포함하지 않는 치환 또는 비치환된 1가 탄화수소기이며, p 및 q는, $0.7 \leq p \leq 2.1$, $0.001 \leq q \leq 1.0$ 또한 $0.8 \leq p+q \leq 3.0$, 바람직하게는 $1.0 \leq p \leq 2.0$, $0.01 \leq q \leq 1.0$ 또한 $1.5 \leq p+q \leq 2.5$ 를 충족하는 수이다.)
- [0102] (C) 성분의 25°C에서의 점도는, 바람직하게는 100mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 5 내지 100mPa·s의 범위이다.
- [0103] R^3 은, (A) 성분에 있어서 R^1 로서 예시된 것과 동일한 것을 들 수 있고, 바람직하게는 알킬기이며, 특히 바람직한 것은 메틸기이다.
- [0104] 또한, 본 발명의 조성물 중 R^1 및 R^3 으로 표시되는 알케닐기 이외의 규소 원자에 결합한 전체 1가 탄화수소기의 전체 수에서 차지하는 메틸기의 비율은 80몰% 이상인(상기 전체 1가 탄화수소기의 80몰% 이상이 메틸기인) 것이 바람직하고, 특히 90몰% 이상인 것이, 내열성, 내광성(내자외선성), 및 열 그리고 자외선 등의 스트레스에 의한 변색 등의 열화에 대한 내성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0105] (C) 성분은, 규소 원자에 결합한 수소 원자(Si-H기)를 1 분자 중에 적어도 2개 갖고, 바람직하게는 2 내지 200개, 보다 바람직하게는 3 내지 100개, 특히 바람직하게는 4 내지 50개이다.
- [0106] (C) 성분의 오르가노히드로젠폴리실록산의 분자 구조는 직쇄상, 환상, 분지상, 삼차원 망상 구조 중 어느 것이어도 되지만, 1 분자 중의 규소 원자의 수는 바람직하게는 2 내지 300개, 보다 바람직하게는 3 내지 200개이다.
- [0107] (C) 성분의 오르가노히드로젠폴리실록산으로서는, 1,1,3,3-테트라메틸디실록산, 1,3,5,7-테트라메틸시클로테트라실록산, 트리스(히드로겐디메틸실록시)메틸실란, 트리스(히드로겐디메틸실록시)페닐실란, 메틸히드로젠시클로폴리실록산, 메틸히드로젠실록산·디메틸실록산 환상 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸히드로젠폴리실록산, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸히드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 디메틸폴리실록산, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 메틸히드로젠폴리실록산, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 디메틸실록산·메틸히드로젠실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 트리메틸실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·메틸페닐실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·디메틸실록산·디페닐실록산 공중합체, 양쪽 말단 디메틸히드로젠실록시기 봉쇄 메틸히드로젠실록산·디메틸실록산·메틸페닐실록산 공중합체, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 단위와 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위를 포함하는 공중합체, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위를 포함하는 공중합체, $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 단위와 $\text{SiO}_{4/2}$ 단위와 $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$ 단위를 포함하는 공중합체 등을 들 수 있는 것 이외에, 하기 일반식 (4) 또는 (5)로 표시되는 것을 들 수 있다.
- [0108] $\text{R}^3_3\text{SiO}[\text{SiR}^3(\text{H})\text{O}]_r\text{SiR}^3_3$ (4)

[0109] 환상의 $[\text{SiR}^3(\text{H})\text{O}]_s$. (5)

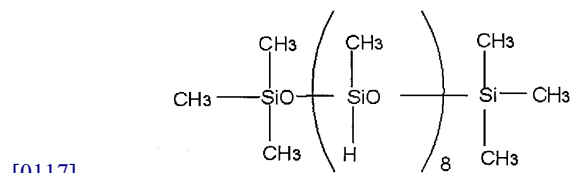
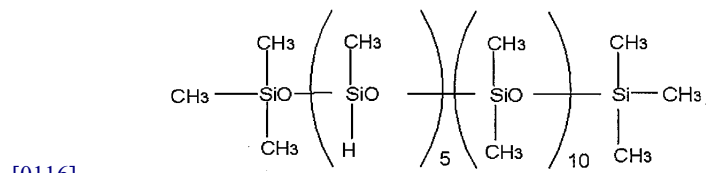
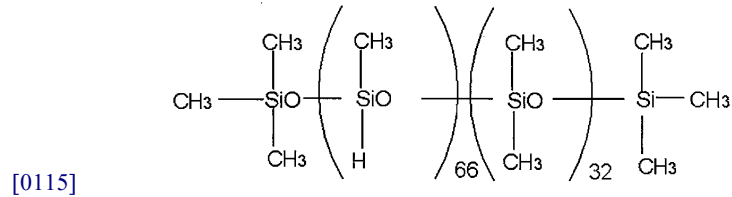
[0110] (식 중, R^3 은 상기한 바와 같으며, r 은 2 내지 40, 바람직하게는 8 내지 35의 정수이며, s 는 6 내지 8의 정수이다.)

[0111] (C) 성분의 구체예로서는, 하기 일반식 (6)으로 표시되는 것이나,

[0112] $\text{Me}_3\text{SiO}[\text{SiMe}(\text{H})\text{O}]_r\text{SiMe}_3$ (6)

[0113] (식 중, r 은 상기한 바와 같다. Me은 메틸기이다.)

[0114] 하기 식으로 표시되는 것 등을 들 수 있다.



[0118] (상기 식 중, 괄호 내의 실록산 단위의 배열순은 임의이다.)

[0119] (C) 성분의 오르가노히드로젠폴리실록산은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0120] (C) 성분의 배합량은, 가교의 밸런스의 관점에서, (A) 및 (B) 성분 중의 전체 규소 원자에 결합한 알케닐기의 합계수에 대하여 (C) 성분 중의 규소 원자에 결합한 수소 원자(Si-H기)의 수가 바람직하게는 0.5 내지 5.0배, 보다 바람직하게는 0.7 내지 3.0배가 되는 양이다. 이러한 범위이면, 가교가 충분히 진행하여, 경도가 우수할 경화물이 얻어진다.

[0121] <(D) 성분>

[0122] (D) 성분의 백금족 금속계 촉매는, 상기 (A) 내지 (C) 성분의 히드로실릴화 반응을 진행 및 촉진시키기 위한 성분이다.

[0123] 백금족 금속계 촉매는, 특별히 한정되지 않고 예를 들어, 백금, 팔라듐, 로듐 등의 백금족 금속; 염화백금산, 알코올 변성 염화백금산, 염화백금산과 올레핀류, 비닐실록산 또는 아세틸렌 화합물과의 배위 화합물 등의 백금 화합물, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐, 클로로트리스(트리페닐포스핀)로듐 등의 백금족 금속 화합물 등을 들 수 있는데, (A) 내지 (C) 성분과의 상용성이 양호하며, 클로르 불순물을 거의 함유하지 않으므로, 바람직하게는 염화백금산을 실리콘 변성한 것이다.

[0124] (D) 성분은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0125] (D) 성분의 배합량은, 촉매로서의 유효량이면 되지만, (A) 내지 (C) 성분의 합계에 대하여 바람직하게는 백금족 금속 원소의 질량 환산으로 1 내지 500ppm, 바람직하게는 3 내지 100ppm, 보다 바람직하게는 5 내지 40ppm이다. 이 배합량을 적절한 것으로 하면, 히드로실릴화 반응을 더 효과적으로 촉진시킬 수 있다.

[0126] <그 밖의 성분>

- [0127] 본 발명의 조성물은, 상기 (A) 내지 (D) 성분 이외에도, 이하에 예시하는 그 밖의 성분을 배합해도 된다.
- [0128] 유기 과산화물:
- [0129] 본 발명에 있어서는, 유기 과산화물을 첨가함으로써, 더한층의 수지 강도의 향상을 달성할 수 있다.
- [0130] 유기 과산화물로서는, 예를 들어, 1,6-비스(t-부틸퍼옥시카르보닐옥시)헥산, 벤조일퍼옥사이드, t-부틸퍼벤조에이트, o-메틸벤조일퍼옥사이드, p-메틸벤조일퍼옥사이드, 디쿠밀퍼옥사이드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,3-트리메틸시클로헥산, 디(4-메틸벤조일퍼옥시)헥사메틸렌비스카르보네이트 등을 들 수 있는데, 1,6-비스(t-부틸퍼옥시카르보닐옥시)헥산이 바람직하다. 그의 첨가량은, 유효량이면 되지만, 통상, (A)·(B) 성분의 오르가노폴리실록산 합계량 100질량부에 대하여 0.01 내지 5질량부, 특히 0.05 내지 3질량부를 배합하는 것이 바람직하다. 이들은 1종 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0131] 반응 억제제:
- [0132] 본 발명의 조성물에는, 필요에 따라 (D) 성분의 부가 반응 촉매에 대하여 경화 억제 효과를 갖는 화합물로 되어 있는 종래 공지된 반응 억제제(반응 제어제)를 사용할 수 있다. 이 반응 억제제로서는, 트리페닐포스핀 등의 인 함유 화합물; 트리부틸아민이나 테트라메틸에틸렌디아민, 벤조트리아졸 등의 질소 함유 화합물; 황 함유 화합물; 아세틸렌계 화합물; 하이드로퍼옥시 화합물; 말레산 유도체 등이 예시된다.
- [0133] 반응 억제제에 의한 경화 억제 효과의 정도는, 반응 억제제의 화학 구조에 따라 크게 상이하기 때문에, 반응 억제제의 배합량은, 사용하는 반응 억제제마다 최적의 양으로 조정하는 것이 바람직하다. 통상은, (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분 및 (D) 성분의 합계 100질량부에 대하여 0.001 내지 5질량부가 바람직하다.
- [0134] 접착성 향상제:
- [0135] 본 조성물에는 수지에 대한 접착성을 높이기 위해서, 접착성 향상제를 첨가해도 된다. 접착성 향상제로서는, 부가 반응 경화형인 본 발명의 조성물에 자기 접착성을 부여하는 관점에서, 접착성을 부여하는 관능기를 함유하는 실란, 실록산 등의 유기 규소 화합물, 비실리콘계 유기 화합물 등이 사용된다.
- [0136] 접착성을 부여하는 관능기의 구체예로서는, 규소 원자에 결합한 비닐기, 알릴기 등의 알케닐기, 수소 원자; 탄소 원자를 통하여 규소 원자에 결합한 에폭시기(예를 들어, γ -글리시독시프로필기, β -(3,4-에폭시시클로헥실)에틸기 등)나, 아크릴옥시기(예를 들어, γ -아크릴옥시프로필기 등) 또는 메타크릴옥시기(예를 들어, γ -메타크릴옥시프로필기 등); 알콕시실릴기(예를 들어, 에스테르 구조, 우레탄 구조, 에테르 구조를 1 내지 2개 함유해도 되는 알킬렌기를 통하여 규소 원자에 결합한 트리메톡시실릴기, 트리에톡시실릴기, 메틸디메톡시실릴기 등의 알콕시실릴기 등) 등을 들 수 있다.
- [0137] 접착성을 부여하는 관능기를 함유하는 유기 규소 화합물은, 실란 커플링제, 알콕시실릴기와 유기 관능성기를 갖는 실록산, 반응성 유기기를 갖는 유기 화합물에 알콕시실릴기를 도입한 화합물 등이 예시된다.
- [0138] 비실리콘계 유기 화합물로서는, 예를 들어, 유기산 알릴에스테르, 에폭시기 개환 촉매, 유기 티타늄 화합물, 유기 지르코늄 화합물, 유기 알루미늄 화합물 등을 들 수 있다.
- [0139] 충전제:
- [0140] 본 발명의 조성물에는, 결정성 실리카, 중공 필러, 실세스퀴옥산 등의 무기질 충전제, 및 이들 충전제를 오르가노알콕시실란 화합물, 오르가노클로로실란 화합물, 오르가노실라잔 화합물, 저분자량 실록산 화합물 등의 유기 규소 화합물에 의해 표면 소수화 처리한 충전제 등; 실리콘 고무 파우더, 실리콘 레진 파우더 등을 충전할 수 있다. 본 성분으로서, 특히 텍소트로피성을 부여할 수 있는 충전제를 사용하는 것이 바람직하고, 텍소트로피성을 부여함으로써 작업성, 다이 전단 강도가 우수한 경화물을 얻을 수 있다.
- [0141] 이들 그 밖의 성분은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0142] 또한, 다이 분당(전사법)에 있어서의 작업성이 양호해지기 때문에, 본 발명의 부가 경화형 실리콘 수지 조성물의 점도는, 25℃에서 5 내지 100Pa·s가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 내지 50Pa·s이다.
- [0143] [경화물]
- [0144] 또한, 본 발명은 부가 경화형 실리콘 조성물의 경화물(실리콘 경화물)을 제공한다.
- [0145] 본 발명의 부가 경화형 실리콘 조성물의 경화는, 공지된 조건에서 행하면 되고, 일례로서는 100 내지 180℃에서

10분 내지 5시간의 조건에서 경화시킬 수 있다.

[0146] 본 발명의 부가 경화형 실리콘 조성물의 경화물은, 기관·LED 칩 등에 대한 접착력이 높은 조성물, 특히 LED 소자 등의 다이 본딩에 사용되는 다이 본드재료로서 유용하다. 이상과 같이, 본 발명의 실리콘 경화물이면, 기관·LED 칩 등에 대한 접착력이 높은 접착제로 할 수 있다.

[0147] [광반도체 장치]

[0148] 또한, 본 발명은 상기 경화물로 광반도체 소자가 다이 본딩된 것인 광반도체 장치를 제공한다.

[0149] 본 발명의 조성물을 사용하여 광반도체 소자를 다이 본딩하는 방법의 일례로서는, 본 발명의 조성물을 시린지에 충전하고, 디스펜서를 사용하여 패키지 등의 기체(基體) 상에 건조 상태에서 5 내지 100 μ m의 두께가 되도록 도포한 후, 도포한 조성물 상에 광반도체 소자(예를 들어, 발광 다이오드)를 배치하고, 해당 조성물을 경화시킴으로써, 광반도체 소자를 기체 상에 다이 본딩하는 방법을 들 수 있다. 또한 스퀴지 접시에 조성물을 얹고, 스퀴지하면서 스탬핑에 의한 방법으로 기체 상에 건조 상태에서 5 내지 100 μ m의 두께가 되도록 도포한 후, 도포한 조성물 상에 광반도체 소자를 배치하고, 해당 조성물을 경화시킴으로써, 광반도체 소자를 기체 상에 다이 본딩하는 방법이어도 된다. 조성물의 경화 조건은, 상술한 바와 같이 하면 된다. 이렇게 하여 신뢰성이 높은, 본 발명의 실리콘 경화물로 광반도체 소자가 다이 본딩된 광반도체 장치로 할 수 있다.

[0150] [실시예]

[0151] 이하, 실시예를 사용하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 이들 실시예는 본 발명을 전혀 제한하지 않는다. 또한, 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)에 있어서의 표준 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다. 25 $^{\circ}$ C에서의 점도는 회전 점도계에 의한 측정값이다.

[0152] 또한, 각 실록산 단위의 약호의 의미는 하기와 같다.

[0153] M: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

[0154] M^{Vi}: $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$

[0155] M^{Vi3}: $(\text{CH}_2=\text{CH})_3\text{SiO}_{1/2}$

[0156] D: $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$

[0157] D^H: $\text{H}(\text{CH}_3)\text{SiO}_{2/2}$

[0158] D^{Vi}: $(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)\text{SiO}$

[0159] T: $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$

[0160] Q: $\text{SiO}_{4/2}$

[0161] [합성예 1]

[0162] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 구비한 3,000mL의 4구 플라스크에 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}_{1/2}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$ 로 표시되는 오르가노폴리실록산을 352.5g, 헥사비닐디실록산을 45.6g, 헥사메틸디실록산을 182.3g, 이소프로판올 58g을 넣고, 교반하면서 메탄술폰산 6.7g을 적하하였다. 그 후, 물 90g을 적하하고, 65 $^{\circ}$ C에서 2시간 혼합하고, 반응을 행하였다. 거기에 크실렌 700g을 투입한 뒤, 50% 수산화칼륨 수용액 10.9g을 추가하고, 승온하여 저비점 성분을 증류 제거하고, 120 $^{\circ}$ C에서 5시간 반응을 행하였다. 첨가제로서 메탄술폰산 3.5g을 첨가하고, 120 $^{\circ}$ C에서 2시간 중화 처리를 행하였다. 냉각 후, 여과를 행하여, 평균 구조 M^{Vi3}_{0.07}M_{0.4}Q_{0.53}의 분지상 오르가노폴리실록산(B-1: 분자량 3,350, 고휘분에 대한 비닐기량 0.287mol/100g)을 얻었다.

[0163] [합성예 2]

[0164] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 구비한 3,000mL의 4구 플라스크에 $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiO}_{1/2}]_2[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_2$ 로 표시되는 오르가노폴리실록산을 353.5g, 헥사비닐디실록산을 94.8g, 헥사메틸디실록산을 145.8g, 이소프로판올

59g을 넣고, 교반하면서 메탄술폰산 7.5g을 적하하였다. 그 후, 물 90g을 적하하고, 65℃에서 2시간 혼합하고, 반응을 행하였다. 거기에 크실렌 800g을 투입한 뒤, 50% 수산화칼륨 수용액 12.3g을 추가하고, 승온하여 저비점 성분을 증류 제거하고, 120℃에서 5시간 반응을 행하였다. 첨가제로서 메탄술폰산 3.9g을 첨가하고, 120℃에서 2시간 중화 처리를 행하였다. 냉각 후, 여과를 행하여, 평균 구조 $M^{Vi3}_{0.14M0.32Q0.54}$ 의 분지상 오르가노폴리실록산(B-2: 분자량 3,630, 고품분에 대한 비닐기량 0.567mol/100g)을 얻었다.

[0165] [합성예 3]

[0166] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 구비한 3000mL의 4구 플라스크에 $[(CH_3O)_3SiO_{1/2}]_2[(CH_3O)_2SiO]_2$ 로 표시되는 오르가노폴리실록산을 352.5g, 헥사비닐디실록산을 38.6g, 헥사메틸디실록산을 133.7g, 이소프로판올 52g을 넣고, 교반하면서 메탄술폰산 7.1g을 적하하였다. 그 후, 물 90g을 적하하고, 65℃에서 2시간 혼합하고, 반응을 행하였다. 거기에 크실렌 600g을 투입한 뒤, 50% 수산화칼륨 수용액 13.3g을 추가하고, 승온하여 저비점 성분을 증류 제거하고, 120℃에서 5시간 반응을 행하였다. 첨가제로서 메탄술폰산 4.3g을 첨가하고, 120℃에서 2시간 중화 처리를 행하였다. 냉각 후, 여과를 행하여, 평균 구조 $M^{Vi3}_{0.07M0.33Q0.60}$ 의 분지상 오르가노폴리실록산(B-3: 분자량 7,890, 고품분에 대한 비닐기량 0.263mol/100g)을 얻었다.

[0167] [합성예 4]

[0168] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 구비한 3000mL의 4구 플라스크에 메틸트리메톡시실란을 408.0g, 헥사비닐디실록산을 70.2g, 디메틸디메톡시실란을 63.0g, 이소프로판올 54g을 넣고, 교반하면서 메탄술폰산 6.8g을 적하하였다. 그 후, 물 90g을 적하하고, 65℃에서 2시간 혼합하고, 반응을 행하였다. 거기에 크실렌 600g을 투입한 뒤, 50% 수산화칼륨 수용액 11.1g을 추가하고, 승온하여 저비점 성분을 증류 제거하고, 120℃에서 5시간 반응을 행하였다. 첨가제로서 메탄술폰산 3.5g을 첨가하고, 120℃에서 2시간 중화 처리를 행하였다. 냉각 후, 여과를 행하여, 평균 구조 $M^{Vi3}_{0.14D0.14T0.72}$ 의 분지상 오르가노폴리실록산(B-4: 분자량 2,890, 고품분에 대한 비닐기량 0.586mol/100g)을 얻었다.

[0169] [비교 합성예 1]

[0170] 교반 장치, 냉각관, 적하 깔때기 및 온도계를 구비한 3000mL의 4구 플라스크에 $[(CH_3O)_3SiO_{1/2}]_2[(CH_3O)_2SiO]_2$ 로 표시되는 오르가노폴리실록산을 352.5g, 1,3-디비닐테트라메틸디실록산을 111.6g, 헥사메틸디실록산을 89.2g, 이소프로판올 55g을 넣고, 교반하면서 메탄술폰산 7.0g을 적하하였다. 그 후, 물 90g을 적하하고, 65℃에서 2시간 혼합하고, 반응을 행하였다. 거기에 크실렌 550g을 투입한 뒤, 50% 수산화칼륨 수용액 11.4g을 추가하고, 승온하여 저비점 성분을 증류 제거하고, 120℃에서 5시간 반응을 행하였다. 첨가제로서 메탄술폰산 3.7g을 첨가하고, 120℃에서 2시간 중화 처리를 행하였다. 냉각 후, 여과를 행하여, 평균 구조 $M^{Vi}_{0.21M0.23Q0.56}$ 의 분지상 오르가노폴리실록산(B-6: 분자량 7,890)을 얻었다.

[0171] [합성예 5]

[0172] 육염화백금산과 1,3-디비닐테트라메틸디실록산의 반응 생성물을, 백금 함유량이 0.004질량%가 되도록, 점도 60mPa·s, M^{Vi}_{2D40} 으로 표시되는 직쇄상의 디메틸폴리실록산으로 희석하여 백금 촉매 (D)를 조제하였다.

[0173] [실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 3]

[0174] 표 1에 나타내는 배합량으로 하기의 각 성분을 혼합하여, 부가 경화형 실리콘 조성물을 조제하였다.

[0175] 또한, 표 1에 있어서의 각 성분의 수치는 질량부를 나타낸다. [Si-H]/[Si-Vi]값은, (A) 성분 및 (B) 성분 중의 전체 규소 원자에 결합한 알케닐기의 합계수에 대한 (C) 성분 중의 규소 원자에 결합한 수소 원자(Si-H기)의 수의 비(몰비)를 나타낸다.

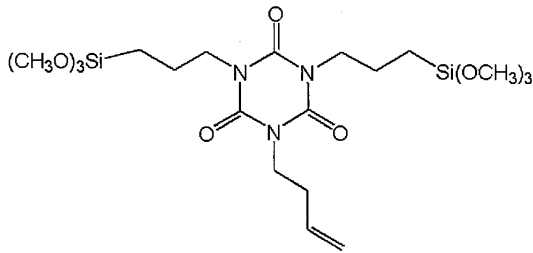
[0176] (A) 성분:

[0177] (A-1) $M^{Vi}_{0.47T0.53}$ 으로 표시되는, 분지상의 오르가노폴리실록산(25℃에서의 점도 17mPa·s)

[0178] (A-2) $M^{Vi}_{0.0097D0.9903}(M^{Vi}_{2D204})$ 로 표시되는, 양쪽 말단이 비닐기로 봉쇄된 직쇄상의 디메틸폴리실록산(25℃에서의

점도 600mPa·s)

- [0179] (B) 성분:
- [0180] (B-1) 합성에 1에서 얻어진 분지상 오르가노폴리실록산
- [0181] (B-2) 합성에 2에서 얻어진 분지상 오르가노폴리실록산
- [0182] (B-3) 합성에 3에서 얻어진 분지상 오르가노폴리실록산
- [0183] (B-4) 합성에 4에서 얻어진 분지상 오르가노폴리실록산
- [0184] (비교 성분):
- [0185] (B-5) $M_{0.064}^{Vi}M_{0.398}^{Q0.538}(M_{1.2}^{Vi}M_{7.4}^{Q10})$ 으로 표시되는 분지상 오르가노폴리실록산(고형분에 대한 비닐기량 0.085mol/100g)
- [0186] (B-6) 비교 합성에 1에서 얻어진 분지상 오르가노폴리실록산
- [0187] (C) 성분:
- [0188] (C) $M_{0.037}^{D0.266}D_{0.697}^H(M_{14.5}^{D38}D_{38}^H)$ 로 표시되는 메틸히드로젠실록산
- [0189] (D) 성분:
- [0190] (D) 합성에 5에서 얻어진 백금 촉매
- [0191] 그 밖의 성분:
- [0192] (E) 반응 억제제: 1-에티닐시클로헥산올
- [0193] (F-1) 접착성 향상제: D_4^{Vi} 로 표시되는 환상 오르가노폴리실록산
- [0194] (F-2) 접착성 향상제: 트리알릴이소시아누레이트
- [0195] (F-3) 접착성 향상제: 하기 식으로 표시되는 화합물



- [0196] (G) 유기 과산화물: 1,6-비스(t-부틸퍼옥시카르보닐옥시)헥산
- [0197] 실시예 1 내지 5, 비교예 1 내지 3에서 얻어진 부가 경화형 실리콘 수지 조성물에 대해서, 하기의 평가를 행하고, 결과를 표 2에 나타냈다.
- [0199] [경도]
- [0200] 조성물을 2mm 두께가 되도록 틀에 유입하고, 150℃×4시간의 조건에서 경화시킨 경화물의 타입 D 경도를 JIS K6253에 준거하여 측정하였다.
- [0201] [다이 전단 강도]
- [0202] 조성물을 다이 본더(ASM사제, AD-830)를 사용하여, SMD5050 패키지(I-CHIUN PRECISION INDUSTRY CO.제, 수지부: 폴리프탈아미드)의 은 도금 전극부에 대하여 스탬핑에 의해 정량 전사하고, 그 위에 광반도체 소자(SemiLEDs사제, EV-B35A, 35mil)를 탑재하였다. 제작한 패키지를 150℃의 오븐에서 2시간 가열하고, 조성물을 경화한 뒤, 본드 테스터(Dage사제, Series4000)를 사용하여 다이 전단 강도의 측정을 행하였다. 조성물의 점도가 100mPa·s를 초과하고, 스탬핑에 의한 전사를 할 수 없었던 것은 「전사 불가」로 하였다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
(A)	(A-1)	10	10	10	10	10	10	10	
	(A-2)								10
(B)	(B-1)	90		90					90
	(B-2)		90						
	(B-3)				90				
	(B-4)					90			
비교 성분	(B-5)						90		
	(B-6)							90	
(C)	31.2	53.3	31.2	29.5	54.8	15.2	33.1	26.9	
(D)	3	3	3	3	3	3	3	3	
(E)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
(F-1)	3	3	3	3	3	3	3	3	
(F-2)	1	1	1	1	1	1	1	1	
(F-3)	2	2	2	2	2	2	2	2	
(G)			1.4						
[Si-H]/[Si-Vi] (몰비)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

[0203]

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
경도 (타입 D)	67	69	73	69	69	59	69	65
다이 전단 강도 (MPa)	24.8	25.9	29.7	25.5	23.4	17.1	5.9	전사 불가

[0204]

[0205] 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서는 모두 경화물의 경도 및 다이 전단 강도가 우수하여, 다이 본드체로서 우수한 것이었다.

[0206] 한편, 비교예 1 및 2에서는 (B) 성분이 트리알케닐실릴기($R^2_3SiO_{1/2}$ 단위)를 갖지 않는 것이기 때문에, 경화물의 다이 전단 강도가 떨어져서, 다이 본드체로서 불충분한 것이었다.

[0207] 또한, 비교예 3은, (B) 성분이 트리알케닐실릴기를 포함하는 분지상 오르가노폴리실록산을 포함하지만, (A) 성분의 점도가 높기 때문에 전사성이 떨어지고, 다이 본딩을 할 수 없었다.

[0208] 이상과 같이, 본 발명의 부가 경화형 실리콘 수지 조성물은, 경도 및 다이 전단 강도가 우수한 실리콘 경화물을 제공하여, 광반도체 소자 등의 다이 본딩에 사용되는 다이 본드체로서 특히 유용하다. 특히, 이 특장에 의해, 다이 본드 공정 후에 행해지는 와이어 본딩 공정에 있어서, 칩의 박리나, 본딩을 할 수 없다는 문제가 발생하기 어렵기 때문에, 이 실리콘 경화물로 광반도체 소자가 다이 본딩된 광반도체 장치는, 신뢰성이 높아지는 동시에, 장치의 생산성도 향상된다. 이 때문에, 본 발명의 부가 경화형 실리콘 수지 조성물 및 그의 경화물은, 광반도체 장치의 기술분야에 있어서 이용 가치가 높다.

[0209] 또한, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되는 것은 아니다. 상기 실시형태는 예시이며, 본 발명의 특허 청구 범위에 기재된 기술적 사상과 실질적으로 동일한 구성을 갖고, 동일한 작용 효과를 발휘하는 것은, 어떠한 것이든 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.