

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年3月16日 (16.03.2006)

PCT

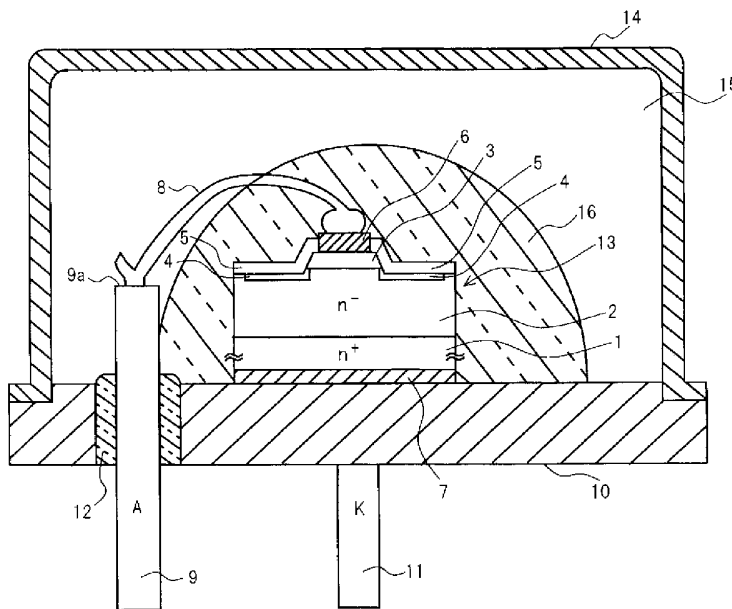
(10) 国際公開番号
WO 2006/028081 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 23/29 (2006.01) C08L 83/07 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/016319
- (22) 国際出願日: 2005年9月6日 (06.09.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-258673 2004年9月6日 (06.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西電力株式会社 (THE KANSAI ELECTRIC POWER CO., INC.) [JP/JP]; 〒5308270 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号 Osaka (JP). 旭電化工業株式会社 (ASAHI DENKA Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅原 良孝 (SUGAWARA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒5308270 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番16号関西電力株式会社内 Osaka (JP). 東海林 義和 (SHOJI, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号旭電化工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号IMPビル青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 半導体装置



(57) Abstract: The outer surface of a wide-gap semiconductor device is coated with a synthetic polymer compound containing one or more silicon-containing polymer having a bridged structure formed by a siloxane (Si-O-Si bond structure). The synthetic polymer compound may include, for example, a silicon-containing polymer which has one or more reactive groups (A) selected from Si-R¹, Si-O-R² and Si-R³-OCOC(R⁴)=CH₂, while having a bridged structure formed by an Si-O-Si bond in one or more locations and containing a component having a weightaverage molecular weight of not more than 1000 in an amount of 20% byweight or less.

(57) 要約: ワイドギャップ半導体素子の外面を、シロキサン (Si-O-Si 結合体) による橋かけ構造を有する1種以上のケイ素含有重合体を含有する合成高分子化合物で被覆する。前記合成高分子化合物は、例えば、Si-R¹、Si-O-R²及びSi-R³-OCOC(R⁴)=CH₂

[続葉有]

WO 2006/028081 A1



MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

高耐熱半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、高耐熱性及び高耐電圧特性を有する半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 電気信号や電力を変換するための半導体装置には、一般にシリコン(以下、Siと記す)半導体材料が多く用いられているが、より過酷な温度環境でも使用できるように様々な改良が進められている。このような例としては、人工衛星などに搭載され宇宙で使用される半導体装置や、コンピューターに搭載される高速高集積マイクロプロセッサがある。また、他の例としては、数百ミリワット以上の電力を制御する各種パワー集積回路及び自動車のエンジンルームに搭載されるIGBTなどの各種個別半導体装置などがある。また、各種の波長の光を発光する各種の発光半導体装置には、化合物の半導体材料が使用されている。この発光半導体装置においても、より高強度の発光を得るために電流密度を高くする傾向にあり、より接合温度が高い過酷な温度環境下で使用できるように改良が進められている。

[0003] 一方、Siよりもエネルギーギャップが大きく絶縁破壊電界強度も約1桁大きい等の、優れた物理特性を有することから、炭化珪素(以下、SiCと記す)等のワイドギャップ半導体材料が、注目されている。ワイドギャップ半導体材料は、更に過酷な温度環境で使用するパワー半導体装置に適した半導体材料であり、この材料からなる半導体装置も、近年盛んに開発が進められている。

[0004] SiCを用いた高耐熱・高耐電圧のパワー半導体装置の従来例としては、以下に示すSiCダイオード素子を用いたものが、2001年の国際学会論文集「Proceedings of 2001 International Symposium on Power Semiconductor Devices & IC's」の27頁から30頁(以下、先行技術1)に開示されている。このSiCダイオード素子では、SiC基板上に電荷を注入するpn接合をエピタキシャル成長技術によるエピタキシャル膜で形成する。基板の端部領域のエピタキシャル膜をメサエッチングで除去した後、電界を緩和するターミネーション部をイオン打ち込みで形成する。具体的には、深さ約1 μ

mのメサエッチング処理で厚さ $0.7\mu\text{m}$ のp型エピタキシャル層を除去し、 $0.4\mu\text{m}$ の二酸化シリコンなどの無機物膜でパッシベーション膜を形成している。この従来例では、 $12\text{kV}\sim 19\text{kV}$ の高耐電圧を有するSiCダイオード素子の実現できる。

[0005] 図5は前記従来例のSiCダイオード素子をパッケージ内に入れてSiCダイオード装置を構成した場合の断面図である。図において、下面にカソード端子92を有する金属製の支持体93の上面に、SiCのダイオード素子90がそのカソード電極97を接して取付けられている。支持体93にはさらに、絶縁物12を介して絶縁を保ちつつ支持体93を貫通するアノード端子91が設けられている。アノード端子91はリード線8で、SiCダイオード素子90のアノード電極96に接続されている。支持体93の上面には、ダイオード素子90を覆うように金属製のキャップ94が設けられ、ダイオード素子90を含むパッケージの空間95を密封している。この空間95には六弗化硫黄ガスが充填されている。六弗化硫黄ガスを充填する場合には、図5に円弧で示し後で説明する被覆体100は設けていない。

[0006] 六弗化硫黄ガスを充填する理由は次の通りである。アノード電極96と、パッシベーション膜98で被覆されていない露出側面90aとの間は、沿面距離が短いので、空気中では放電を起しやすく耐電圧を高くすることができない。この耐電圧を高くするために、パッケージ内に、高電界中において最も放電を起しにくい六弗化硫黄ガスを絶縁用ガスとして充填している。絶縁用ガスとして窒素ガスなどの不活性ガスやアルゴンなどの希ガスを用いたのでは、これらのガスは最大絶縁破壊電界が六弗化硫黄ガスより低いために、高電圧の印加時にガス中で放電を起す。その結果、SiCダイオード素子90そのものや、二酸化シリコンなどのパッシベーション膜98が破壊されてしまう。そこで耐電圧を高くするために、 150°C 程度の高温でも極めて安定な六弗化硫黄ガスを充填して放電を防ぎ絶縁破壊を防ぐようにしている。

特許文献1:特許第3395456号公報

特許文献2:特許第3409507号公報

非特許文献1:「Proceedings of 2001 International Symposium on Power Semiconductor Devices & IC's」の27頁から30頁

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0007] 六弗化硫黄ガスは、絶縁用ガスとしては現在のところ最も優れた絶縁性を持つが、弗素を含んでいるため、地球温暖化防止の観点から使用を避ける必要がある。特に高い絶縁性を得るためには、半導体装置内に充填する六弗化硫黄ガスの圧力を常温で2気圧程度にする必要がある。半導体装置の使用中に温度が上昇すると、この圧力は2気圧以上に高くなるので、半導体装置のパッケージを相当堅牢にしないと爆発やガス漏れの危険性がある。ワイドギャップ半導体装置は500°C近い高温で動作させる場合もあるが、その場合には六弗化硫黄ガスが熱膨張しガス圧は相当高くなる。そのためパッケージの爆発やガス漏れリークの危険性が更に増すとともに、六弗化硫黄ガスが熱分解し耐電圧が低下するなどの問題がある。
- [0008] 六弗化硫黄ガス以外の物質で優れた絶縁性を有する従来の材料としては、シロキサン(Si-O-Si結合体)の線状構造をもつポリメチルフェニルシロキサンを含む合成高分子化合物や、シロキサンの橋かけ構造をもつポリフェニルシルセスキオキサンを含む合成高分子化合物がある。前者は一般にシリコンゴム(Siゴム)と呼ばれている。温度が150°C以下では、図5に示すように、これらの合成高分子化合物の被覆体100で半導体素子(ダイオード素子90)全体を覆うことで高い絶縁性を保つことができる。
- [0009] ポリメチルフェニルシロキサンは耐熱性がそれほど高くないが、Siパワー半導体素子のように接合温度が150°C以下の範囲で使用するもの場合は問題がない。しかしワイドギャップ半導体材料のSiCを用いる半導体素子のように、200°C以上の高温で使用する場合は耐熱性が十分とはいえない。使用中にSiC半導体素子の温度が200°C以上になるとポリメチルフェニルシロキサンの被覆体は柔軟性が乏しくなる。また空気中で250°C以上になるとガラス化して完全に堅くなってしまふ。そのためSiC半導体素子の温度が室温に戻ると、ポリメチルフェニルシロキサンの被覆体の内部に多数のクラックが発生する。また、ポリメチルフェニルシロキサンで被覆した素子を高温で長時間六弗化硫黄ガスなどの不活性ガス中で動作させると、重量の減少が生じて素子表面近傍でポイドやクラックが発生する。これはポリメチルフェニルシロキサンの側鎖のメチル基やフェニル基が分解して蒸発するためと推察される。ポイドやクラック

が発生すると素子の表面保護が不完全になりリーク電流が増大する。さらにクラック発生時に素子のパッシベーション膜を損傷することがあり、その結果としてリーク電流が大幅に増加して半導体素子の破壊に至る場合もある。以上のようにポリメチルフェニルシロキサンは低温では耐熱性が良いが高温ではその機能が失われるという欠点がある。

[0010] 一方、ポリフェニルシルセスキオキサンは耐熱性は優れているが脆く、クラックが入りやすいので厚い膜にするのが困難である。ポリフェニルシルセスキオキサンを用いるときは素子表面に数ミクロンの厚さで塗布する。しかし数ミクロンの厚さでは耐電圧が限られており、3kV以上の高耐電圧の半導体装置には用いることが困難であった。

[0011] 本発明は、耐熱性、可とう性に優れたケイ素含有硬化性組成物である合成高分子化合物で半導体素子を覆った高耐電圧・高耐熱半導体装置を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の半導体装置は少なくとも1つの半導体素子を備え、前記半導体素子及び前記半導体素子を外部の機器に電氣的に接続するための電気接続手段の少なくとも一部分を、合成高分子化合物で覆うことを特徴とする。

[0013] 前記合成高分子化合物は、下記の(A)成分、(B)成分及び(C)成分の各ケイ素含有重合体の少なくとも一つを含有し、かつ下記の(D)成分の触媒を含有する、ケイ素含有硬化性組成物を熱硬化させた硬化物であることを特徴とする。

前記(A)成分は、 $\text{Si}-\text{R}^1$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2$ 及び $\text{Si}-\text{R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有する、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下の、ケイ素含有重合体である[前記 R^1 及び R^2 はアルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい炭素数2~20のアルケニル基であり、前記 R^3 は炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、前記 R^4 は水素またはメチル基である]。

前記(B)成分は、 $\text{Si}-\text{H}$ 基を有し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有する、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下の、ケイ素含有重合体である。

前記(C)成分は、 Si-R^1 、 Si-O-R^2 及び $\text{Si-R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、さらにSi-H基を有し、Si-O-Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有する、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下の、ケイ素含有重合体である。

前記(D)成分は、白金系触媒である硬化反応触媒である。

前記ケイ素含有硬化性組成物は、(C)成分を含まない場合には、(A)成分と(B)成分を含み、かつ(D)成分を含むのが望ましい。

前記ケイ素含有硬化性組成物は、(A)成分、(C)成分及び(D)成分を含み、(B)成分を含まないものでもよく、また(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含み、(A)成分を含まないものでもよい。

前記ケイ素含有硬化性組成物は、(C)成分と(D)成分を含み(A)成分と(B)成分を含まないものでもよい。

- [0014] 本発明の高耐熱半導体装置は少なくとも1つの半導体素子を備え、ケイ素含有硬化性組成物が含有する(A)成分、(B)成分及び(C)成分を合わせたケイ素含有重合体のアリアル基及びアリーレン基の合計含有量が0.1~50重量%であることを特徴とする前記ケイ素含有硬化性組成物を熱硬化させた合成高分子化合物で、前記半導体素子及び前記半導体素子を外部の機器に電気的に接続するための電気接続手段の少なくとも一部分を覆っている。
- [0015] さらに(E)成分として金属酸化物の微粉末を含有する前記ケイ素含有硬化性組成物を熱硬化させた合成高分子化合物で、前記半導体素子及び前記半導体素子を外部の機器に電気的に接続するための電気接続手段の少なくとも一部分を覆う。
- [0016] 前記合成高分子化合物は、高い絶縁性すなわち高耐電圧特性を有するとともに、半導体素子のパッシベーション膜として使用される二酸化シリコンや窒化シリコンなどの無機物膜との親和性が極めてよく、パッシベーション膜の表面に強固に付着する。さらにSi半導体や、SiCやGaNなどのワイドギャップ半導体そのものとも親和性が極めてよく半導体素子の表面に強固に付着するすぐれた接着性を有する。
- [0017] このすぐれた接着性を有する合成高分子化合物で被覆した半導体素子を有する半導体装置は高い耐湿性を有するので、信頼性の高い半導体装置を実現できる。こ

の合成高分子化合物はSi半導体や、SiCやGaNなどのワイドギャップ半導体との親和性が極めてよい。そのため例えばパッシベーション膜にピンホール等の欠陥部が存在して半導体層が露出している場合でも、合成高分子化合物が半導体素子の表面を直接保護するパッシベーション膜として働き高い信頼性を実現できる。

[0018] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物を熱硬化させた合成高分子化合物は、パッシベーション膜として用いる無機物、銅、アルミニウム及びステンレス等の各種金属、エポキシ樹脂、アクリル樹脂及びフェノール樹脂などの各種樹脂及び各種ガラス等との接着性が極めて良好でありこれらに強固に付着する。このため、この合成高分子化合物による表面保護膜は半導体素子の金属電極、電気接続手段及び支持体等にも強固にかつすきまなく密着して付着する。その結果高い耐湿性が得られるので、高い信頼性と高い耐電圧性能を有する半導体装置を実現できる。

[0019] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物を熱硬化させた合成高分子化合物は、紫外線および可視光線に対する透光性が高い。このため合成高分子化合物を半導体素子や電気接続手段へ塗布したときの状況を目視で観察することができる。例えば目視により気泡やボイド等が存在しないことを確かめながら効率的に塗布作業を進めることができる。

[0020] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物を熱硬化させた合成高分子化合物を用いた化合物発光半導体装置や化合物光結合半導体装置、ワイドギャップ発光パワー半導体装置やワイドギャップ光結合パワー半導体装置においては、高温においても半導体素子を保護できる高温高耐圧機能と、高温においても光をよく透過する高効率光結合機能の両方を同時に満たすことができる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、半導体装置を構成する半導体素子の少なくとも上面と側面を、ケイ素含有硬化性組成物を熱硬化させた合成高分子化合物で覆う構成にしている。この合成高分子化合物は、高温でも高い耐電圧性を有するとともに、半導体材料およびそのパッシベーション膜として使用される二酸化シリコンや窒化シリコンなどの無機物膜との親和性が極めてよい。そのため合成高分子化合物は半導体装置の素子の表面に強固に付着して半導体装置の耐湿性を高くすることができる。高い温度にお

いても劣化しないので、半導体装置を高い温度で動作させる場合に特に信頼性の高い高耐電圧特性を実現できる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]本発明の第1実施例のSiCpnダイオード装置の断面図である。
[図2]本発明の第2実施例のSiC-GTOサイリスタ装置の断面図である。
[図3]本発明の第2実施例のSiC-GTOサイリスタ素子の図2の紙面に垂直な面の断面図である。
[図4]本発明の第3実施例の光結合ワイドギャップパワー半導体装置の断面図である。
。
[図5]従来のSiCダイオード装置の断面図である。

符号の説明

- [0023] 1 カソード領域
2 ドリフト領域
3 アノード領域
4 電界緩和ターミネーション領域
5 パッシベーション膜
6 アノード電極
7 カソード電極
8 リード線
9 アノード端子
10 支持体
11 カソード端子
12 絶縁ガラス
14 金属キャップ
15 窒素などの不活性ガス
16、42、81 被覆体
21 カソード領域
22 pベース領域

- 23 pドリフト層
- 24 nベース領域
- 25 アノード領域
- 27 パッシベーション膜
- 29 アノード電極
- 31 ゲート電極
- 32 カソード電極
- 51 GaNnpnバイポーラトランジスタ
- 52 SiCホトダイオード
- 53 コレクタ領域
- 54 ベース領域
- 55 エミッタ領域
- 57 パッシベーション膜
- 60 発光窓
- 80 受光部

発明を実施するための最良の形態

- [0024] 以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。本発明の実施の形態では、高耐熱かつ高耐電圧半導体装置において、前記高耐熱かつ高耐電圧半導体装置に含まれている半導体素子、及び前記半導体素子を外部の機器に電氣的に接続する電気接続手段の少なくとも一部分を、ケイ素含有硬化性組成物を硬化させた合成高分子化合物で被覆している。
- [0025] 本発明における前記のケイ素含有硬化性組成物は、以下に詳しく説明する、(A)成分、(B)成分及び(C)成分のうちの少なくとも一つのケイ素含有重合体を含有している。ケイ素含有硬化性組成物が(C)成分を含有しない場合は(A)成分と(B)成分の両方を含有する。さらにケイ素含有硬化性組成物は(D)成分を構成成分として含有する。
- [0026] [(A)成分の説明]
- まず(A)成分について説明する。本発明における(A)成分は、ケイ素含有重合体

であり、 $\text{Si}-\text{R}^1$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2$ 及び $\text{Si}-\text{R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ 、[式中、 R^1 及び R^2 は、アルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい炭素数2~20のアルケニル基であり、 R^3 は、炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、 R^4 は、水素またはメチル基である]からなる群から選ばれる反応基(A')を一種または二種以上有し、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有する。さらに重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である。

- [0027] 反応基(A')の $\text{Si}-\text{R}^1$ の R^1 は、アルケニル基であり、このアルケニル基は、ケイ素原子に直接結合していてもよく、アルキレン基、アリーレン基、またはアルキレン基とアリーレン基を介してケイ素原子に結合していてもよい。このアルケニル基(アルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい)の炭素数は2~20であり、耐熱性の点から好ましくは2~5である。 R^1 は、耐熱性及び硬化性の点から、ビニル基またはアリル基が好ましい。
- [0028] 反応基(A')の $\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2$ の R^2 は、アルケニル基であり、このアルケニル基は、酸素原子に直接結合していてもよく、アルキレン基、アリーレン基、またはアルキレン基とアリーレン基を介して酸素原子に結合していてもよい。このアルケニル基(アルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい)の炭素数は2~20であり、耐熱性の点から好ましくは2~5である。 R^2 は、耐熱性及び硬化性の点から、ビニル基またはアリル基が好ましい。
- [0029] 反応基(A')の $\text{Si}-\text{R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ の R^3 は、炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、好ましくは1~5である。 R^4 は、水素またはメチル基であり、好ましくは水素である。
- [0030] (A)成分は、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合による橋かけ構造を一箇所以上有していればよく、もちろん $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合が複数個連続して繰り返されていてもよい。また、その橋かけ構造により、例えば、はしご状(ラダー状)、かご状、環状等の構造を有していてもよい。はしご状(ラダー状)、かご状、環状等の構造は、その全てが $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合で形成されていてもよく、一部が $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合で形成されていてもよい。
- [0031] (A)成分は、反応基(A')を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシランの加水分解・縮合反応によって、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ のシロキサン結合を形成することにより得ら

れる。反応基(A')の導入は、反応基(A')を有するアルコキシシラン及び/またはクロシランを用いてもよく、反応基(A')を有さないアルコキシシラン及び/またはクロシランの加水分解・縮合反応を行い、重合体とした後に、Si-OHやSi-Cl等の反応性の官能基を用いて、反応基(A')を導入してもよく、両者を併用してもよい。

[0032] 反応基(A')を有するアルコキシシラン及びクロシランの例としては、ジアリルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジアリルジエトキシシラン、ブテニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、及びこれらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。特に耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、トリメトキシビニルシラン、ジメチルメトキシビニルシランと、これらのアルコキシ基がクロロ基に置換したクロシラン等が挙げられる。

[0033] 反応基(A')を有さないアルコキシシラン及びクロシランとしては、アセトキシメチルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、3-ブromoプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メトキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェ

ニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等が好ましく利用でき、さらに、1, 4-ビス(ジメチルメトキシシリル)ベンゼンのように両末端にアルコキシシリルを有する有機シランも利用することが出来る。更には、これらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。特に耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等や、これらのアルコキシ基をクロロ基に置換したシラン化合物が挙げられる。

[0034] (A)成分のケイ素含有重合体を得るために使用される前記アルコキシシラン及び/またはクロロシランは二種類以上を使用してもよく、所望により他の金属アルコラート、金属塩化物、金属錯体等で処理したり、あるいはそれらと併用して加水分解・縮合反応を行い、ケイ素含有重合体にケイ素以外の元素、例えばホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル等を組み入れることも可能である。また、(A)成分のケイ素含有重合体がシラノール基を有している場合、その数はアルキルクロロシランと反応させることによって調整することが出来る。アルキルクロロシランとしては、トリメチルクロロシランをはじめとする一塩素置換(モノクロ)シランを用いることが出来る。

[0035] 前記アルコキシシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、いわゆるゾル・ゲル反応を行えばよく、無溶媒もしくは溶媒中で、酸または塩基等の触媒を使用して加水分解・縮合反応を行う方法が挙げられる。この時に用いられる溶媒は特に限定されず、具体的には、水、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、アセトン、メチルエチルケトンジオキサン、テトラヒドロフラ

ン等が挙げられ、これらの一種を用いることも二種以上を混合して用いることも出来る。

- [0036] アルコキシシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、アルコキシシランやクロロシランが水によって加水分解しシラノール基(Si-OH基)を生成し、この生成したシラノール基同士、または、シラノール基とアルコキシル基、またはシラノールとクロロシラン基が縮合することにより進行する。この加水分解反応を速やかに進ませるためには、適量の水を加えることが好ましく、触媒を水に溶解して加えてもよい。また、空気中の水分、または、水以外の溶媒中にも含まれる微量の水によってもこの加水分解反応は進行する。
- [0037] この加水分解・縮合反応で用いられる酸、塩基等の触媒は、加水分解・縮合反応を促進するものであれば特に限定されず、具体的には、塩酸、リン酸、硫酸等の無機酸類；酢酸、p-トルエンスルホン酸、リン酸モノイソプロピル等の有機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア等の無機塩基類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン化合物(有機塩基)類；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタン化合物類；ジブチル錫ラウレート、オクチル錫酸等の錫化合物類；トリフルオロボラン等のホウ素化合物類；アルミニウムトリスアセチルアセテート等のアルミニウム化合物類；鉄、コバルト、マンガン、亜鉛等の金属の塩化物、並びにこれらの金属のナフテン酸塩及びオクチル酸塩等の金属カルボン酸塩類等が挙げられ、これらの一種を用いることも、二種以上を併用することも出来る。
- [0038] 上記加水分解・縮合反応の順序は特に限定されず、二種以上のアルコキシシランまたはクロロシランの加水分解・縮合反応を行う場合、それぞれ単独である程度加水分解を行ってから、両者を混合して更に加水分解・縮合反応を行ってもよく、すべてを混合して一度に加水分解・縮合反応を行ってもよい。
- [0039] (A)成分のケイ素含有重合体おける反応基(A')は、前記ゾル・ゲル反応中にクロロシラン及び／またはアルコキシシランから導入されてもよく、ゾル・ゲル反応後に改めて導入されてもよい。例えば、ゾル・ゲル反応後にSi-OH基及び／またはSi-Cl基を残し、これに対してそれぞれ反応基(A')を有するクロロシラン及び／またはシラ

ノールを反応させることで、共有結合によって導入させてもよい。

[0040] (A)成分のケイ素含有重合体は、前記、反応基(A')を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシラン、反応基(A')を有さないアルコキシシラン及び/またはクロロシランを用いて、前記ゾル・ゲル反応により得られるが、同様にして得られるケイ素含有重合体前駆体同士を反応させて得てもよい。前駆体同士の反応には、反応基(A')の一部を利用してよいし、ゾル・ゲル反応を利用してよいし、Si-OH基及び/またはSi-Cl基を利用してよい。もちろん、前駆体同士を反応させてから、反応基(A')を導入して、(A)成分のケイ素含有重合体としてもよい。本発明では、前駆体のひとつを線状のポリシロキサン化合物とすることで、耐熱性やハンドリング性に優れた硬化性組成物を好ましく得ることができる。この前駆体の線状ポリシロキサンを得るためには、二官能のアルコキシシラン及び/またはクロロシランを使用して、加水分解・縮合反応を行なえばよく、二官能のアルコキシシランとクロロシランの例としては、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等挙げられ、さらに、1, 4-ビス(ジメチルメトキシシリル)ベンゼンのように両末端にアルコキシシリルを有する有機シランも利用することができ、さらにはこれらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。さらには、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。もちろん、この二官能のアルコキシシラン及び/またはクロロシランは反応基(A')を含んでいてもよい。特に好ましいものとしては、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン等が挙げられる。

[0041] (A)成分のケイ素含有重合体が有する反応基(A')の濃度は、硬化性及び保存安定性の点から、0.0001mmol/g~100mmol/gが好ましく、更には0.001mmol/g~10mmol/gが好ましい。

(A)成分のケイ素含有重合体中の反応基(A')の数は、硬化性及び保存安定性の点から、ケイ素含有重合体1分子当たり平均1個以上、ケイ素原子1個当たり1個以下が好ましい。

[0042] (A)成分のケイ素含有重合体は、耐熱性の点から、重量平均分子量が1000以下の成分が20重量%以下であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは0重量%である。

(A)成分の重量平均分子量は耐熱性及び流動性などのハンドリング性の点から、5000~100万が好ましい。

(A)成分の重量平均分子量の測定はGPCを使用すればよく、ポリスチレン換算により求めればよい。

[0043] 本発明のケイ素含有硬化性組成物中、(A)成分の含有量は、反応基(A')の数や、(B)成分中のSi-H基の数などを考慮して適宜選択すればよいが、硬化性の点から、例えば1~99重量%が好ましく、35~50重量%がより好ましい。

[0044] [(B)成分の説明]

次に、(B)成分について説明する。(B)成分は、ケイ素含有重合体であり、Si-H基を有し、Si-O-Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有する。さらに重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である。

[0045] (B)成分は、Si-O-Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有していればよく、もちろんSi-O-Si結合が複数個連続して繰り返されていてもよい。また、その橋かけ構造により、例えば、はしご状(ラダー状)、かご状、環状等の構造を有していてもよい。はしご状(ラダー状)、かご状、環状等の構造は、その全てがSi-O-Si結合で形成されていてもよく、一部がSi-O-Si結合で形成されていてもよい。

[0046] (B)成分は、官能基Si-H基を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシランの加水分解・縮合反応によって、Si-O-Siのシロキサン結合を形成することにより得られる。官能基Si-H基の導入は、Si-H基を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシランを用いてもよく、Si-H基を有さないアルコキシシラン及び/またはクロロシランの加水分解・縮合反応を行い、重合体とした後に、Si-OHやSi-Cl等の反応性の官能基を用いて、Si-H基を導入してもよく、両者を併用してもよい。

- [0047] 官能基Si-H基を有するアルコキシシラン及びクロロシランの例としては、ジメキシシラン、トリメキシシラン、トリエトキシシラン、ジエトキシシラン、フェニルジメキシシラン、メチルジメキシシラン、ジメチルメトキシシラン、メチルメトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルエトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン及び、これらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。特に耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、メチルメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、フェニルメチルメトキシシラン等や、これらのアルコキシ基をクロロ基に置換したシラン化合物が挙げられる。
- [0048] 官能基Si-H基を有さないアルコキシシラン及びクロロシランの例としては、アセトキシメチルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、3-ブロモプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、メキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、トリルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、及び、これらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、

加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。特に耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、フェニルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等や、これらのアルコキシ基をクロロ基に置換したシラン化合物が挙げられる。

[0049] (B)成分のケイ素含有重合体を得るために使用される前記アルコキシシラン及び／またはクロロシランは二種類以上を使用してもよく、所望により他の金属アルコラート、金属塩化物、金属錯体等で処理したり、あるいはそれらと併用して加水分解・縮合反応を行い、ケイ素含有重合体にケイ素以外の元素、例えばホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル等を組み入れることも可能である。また、(B)成分のケイ素含有重合体がシラノール基を有している場合、その数はアルキルクロロシランと反応させることによって調整することが出来る。アルキルクロロシランとしては、トリメチルクロロシランをはじめとする一塩素置換(モノクロロ)シランを用いることが出来る。

[0050] これらのアルコキシシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、前記(A)成分において説明したように、前記のゾル・ゲル反応を行えばよく、前記の反応機構により進行する。この反応を進行させるためには、前記のように適量の水を加えることが好ましい。また、前記の加水分解・縮合反応促進用の種々の触媒を使用してもよい。例えば、加水分解・縮合反応を促進する酸触媒を加えて酸性下(pH7以下)で反応を進ませた後、加水分解・縮合反応を促進する塩基触媒を加えて中性ないし塩基性下で反応を行う方法も、好ましい例である。この加水分解・縮合反応の順序も、前記同様限定されない。

[0051] (B)成分のケイ素含有重合体における官能基Si-H基は、前記ゾル・ゲル反応中にクロロシラン及び／またはアルコキシシランから導入されてもよく、ゾル・ゲル反応後に

改めて導入されてもよい。例えば、ゾル・ゲル反応後にSi-OH基及び/またはSi-Cl基を残し、これに対してそれぞれ官能基Si-H基を有するクロロシラン及び/またはシラノールを反応させることで、共有結合によって導入させてもよい。

[0052] (B)成分のケイ素含有重合体は、前記、官能基Si-Hを有するアルコキシシラン及び/またはクロロシラン、官能基Si-Hを有さないアルコキシシラン及び/またはクロロシランを用いて、前記ゾル・ゲル反応により得られるが、同様にして得られるケイ素含有重合体前駆体同士を反応させて得てもよい。前駆体同士の反応には、官能基Si-Hの一部を利用してよいし、ゾル・ゲル反応を利用してよいし、Si-OH基及び/またはSi-Cl基を利用してよい。もちろん、前駆体同士を反応させてから、官能基Si-Hを導入して、(B)成分のケイ素含有重合体としてもよい。本発明では、前駆体のひとつを線状のポリシロキサン化合物とすることで、耐熱性やハンドリング性に優れた硬化性組成物を好ましく得ることができる。この前駆体の線状ポリシロキサンを得るためには、二官能のアルコキシシラン及び/またはクロロシランを使用して、加水分解・縮合反応を行えばよく、二官能のアルコキシシランとクロロシランの例としては、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等挙げられ、さらに、1,4-ビス(ジメチルメトキシシリル)ベンゼンのように両末端にアルコキシシリルを有する有機シランも利用することができ、さらにはこれらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。さらには、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることができる。もちろん、この二官能のアルコキシシラン及び/またはクロロシランは官能基Si-Hを含んでいてもよい。特に好ましいものとしては、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン等が挙げられる。

[0053] (B)成分のケイ素含有重合体が有する官能基Si-H基の濃度は、硬化性及び保

存安定性の点から、0.0001mmol/g~100mmol/gが好ましく、更には0.001mmol/g~10mmol/gが好ましい。

(B)成分のケイ素含有重合体中の官能基Si-H基の数は、ケイ素含有重合体1分子当たり平均1個以上、ケイ素原子1個当たり1個以下が好ましい。

[0054] (B)成分のケイ素含有重合体は、耐熱性の点から、重量平均分子量が1000以下の成分が20重量%以下であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは0重量%である。

(B)成分の重量平均分子量は耐熱性及びハンドリング性の点から、5000~100万が好ましい。

(B)成分の重量平均分子量の測定はGPCを使用すればよく、ポリスチレン換算により求めればよい。

[0055] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物中、(B)成分の含有量は、Si-H基の数や、(A)成分中の反応基(A')の数などを考慮して適宜選択すればよいが、硬化性の点から、例えば1~99重量%が好ましく、35~50重量%がより好ましい。

[0056] [(C)成分の説明]

次に、(C)成分について説明する。(C)成分は、ケイ素含有重合体であり、 $\text{Si}-\text{R}^1$ 、 $\text{Si}-\text{O}-\text{R}^2$ 及び $\text{Si}-\text{R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ 、[式中、 R^1 及び R^2 は、アルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい炭素数2~20のアルケニル基であり、 R^3 は、炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、 R^4 は、水素またはメチル基である]からなる群から選ばれる反応基(A')を一種または二種以上有し、さらにSi-H基を有し、Si-O-Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有する。さらに重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である。

[0057] 反応基(A')の $\text{Si}-\text{R}^1$ の R^1 は、アルケニル基であり、このアルケニル基は、ケイ素原子に直接結合していてもよく、アルキレン基、アリーレン基、またはアルキレン基とアリーレン基を介してケイ素原子に結合していてもよい。このアルケニル基(アルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい)の炭素数は2~20であり、耐熱性の点から好ましくは2~5である。 R^1 は、耐熱性及び硬化性の点から、ビニル基またはアリル基が好ましい。

- [0058] 反応基(A')のSi-O-R²のR²は、アルケニル基であり、このアルケニル基は、酸素原子に直接結合していてもよく、アルキレン基、アリーレン基、またはアルキレン基とアリーレン基を介して酸素原子に結合していてもよい。このアルケニル基(アルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでいてもよい)の炭素数は2~20であり、耐熱性の点から好ましくは2~5である。R²は、耐熱性及び硬化性の点から、ビニル基またはアリル基が好ましい。
- [0059] 反応基(A')のSi-R³-OCOC(R⁴)=CH₂のR³は、炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、好ましくは1~5である。R⁴は、水素またはメチル基であり、好ましくは水素である。
- [0060] (C)成分は、Si-O-Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有していればよく、もちろんSi-O-Si結合が複数個連続して繰り返されていてもよい。また、その橋かけ構造により、例えば、はしご状(ラダー状)、かご状、環状等の構造を有していてもよい。はしご状(ラダー状)、かご状、環状等の構造は、その全てがSi-O-Si結合で形成されていてもよく、一部がSi-O-Si結合で形成されていてもよい。
- [0061] (C)成分は、反応基(A')を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシラン、及び、Si-H基を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシランの加水分解・縮合反応によって、Si-O-Siのシロキサン結合を形成することにより得られる。もちろん反応基(A')とSi-H基の両方を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシランを使用してもよく、両者を併用してもよい。また、反応基(A')、Si-H基の導入は、反応基(A')及び/またはSi-H基を有するアルコキシシラン及び/またはクロロシランを用いてもよく、反応基(A')及び/またはSi-H基を有さないアルコキシシラン及び/またはクロロシランの加水分解・縮合反応を行い、重合体とした後に、Si-OHやSi-Cl等の反応性の官能基を用いて、反応基(A')及び/またはSi-H基を導入してもよく、両者の方法を併用してもよい。
- [0062] 反応基(A')を有するアルコキシシラン及びクロロシランの例としては、ジアリルジメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、ジアリルジエトキシシラン、ブテニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、及びこれらのアルコキシ

シランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。特に耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、トリメトキシビニルシラン、ジメチルメトキシビニルシランと、これらのアルコキシ基がクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられる。

[0063] 官能基Si-H基を有するアルコキシシラン及びクロロシランの例としては、ジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、ジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、メチルメトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、フェニルジエトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、メチルエトキシシラン、ジフェニルエトキシシラン及び、これらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。特に耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、メチルメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジフェニルメトキシシラン、フェニルメチルメトキシシラン等や、これらのアルコキシ基をクロロ基に置換したシラン化合物が挙げられる。

[0064] 反応基(A')及びSi-H基の両方を有するアルコキシシラン、クロロシランの例としては、ジメトキシビニルシラン、ジエトキシビニルシラン、メチルメトキシビニルシラン、フェニルメトキシビニルシラン、メチルエトキシビニルシラン、フェニルエトキシビニルシラン、ジメトキシアリルシラン、ジエトキシアリルシラン、メチルメトキシアリルシラン、フェニルメトキシアリルシラン、メチルエトキシアリルシラン、フェニルエトキシアリルシラン、

及びこれらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。特に耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、メチルメキシビニルシラン、フェニルメキシビニルシラン、ジメキシビニルシラン等や、これらのアルコキシ基をクロロ基に置換したシラン化合物が挙げられる。

[0065] 反応基(A')及びSi-H基を有さないアルコキシシラン及びクロロシランとしては、アセトキシメチルトリメキシシラン、ベンジルトリエトキシシラン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、3-ブロモプロピルトリメキシシラン、ブチルトリメキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、クロロフェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメキシシラン、ドデシルトリメキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリメキシシラン、ブチルトリメキシシラン、メキシプロピルトリメキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメキシシラン、オクチルトリメキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメキシシラン、トリルトリメキシシラン、ジフェニルジメキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、トリメチルメキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、ジフェニルジメキシシラン、メチルフェニルジメキシシラン等が好ましく利用でき、さらに、1,4-ビス(ジメチルメトキシシリル)ベンゼンのように両末端にアルコキシシリルを有する有機シランも利用することが出来る。更には、これらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。更には、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全

部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。とくに耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性、ハンドリング性等の点から好ましいものとして、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン等や、これらのアルコキシ基をクロロ基に置換したシラン化合物が挙げられる。

[0066] (C)成分のケイ素含有重合体を得るために使用される前記アルコキシシラン及び／またはクロロシランは、(C)成分に反応基(A')と官能基Si-H基の両方が含有されるのであれば、二種類以上を使用してもよく、所望により他の金属アルコラート、金属塩化物、金属錯体等で処理したり、あるいはそれらと併用して加水分解・縮合反応を行い、ケイ素含有重合体にケイ素以外の元素、例えばホウ素、マグネシウム、アルミニウム、リン、チタン、鉄、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、スズ、テルル、タンタル等を組み入れることも可能である。また、(C)成分のケイ素含有重合体がシラノール基を有している場合、その数はアルキルクロロシランと反応させることによって調整することが出来る。アルキルクロロシランとしては、トリメチルクロロシランをはじめとする一塩素置換(モノクロロ)シランを用いることが出来る。

[0067] これらのアルコキシシランやクロロシランの加水分解・縮合反応は、前記の(A)成分及び(B)成分において説明したように、前記のゾル・ゲル反応を行えばよく、前記の反応機構により進行する。この反応を進行させるためには、前記のように適量の水を加えることが好ましい。また、前記の加水分解・縮合反応促進用の種々の触媒を使用してもよい。例えば、加水分解・縮合反応を促進する酸触媒を加えて酸性下(pH7以下)で反応を進ませた後、加水分解・縮合反応を促進する塩基触媒を加えて中性ないし塩基性下で反応を行う方法も、好ましい例である。この加水分解・縮合反応の順序も、前記同様限定されない。

[0068] (C)成分のケイ素含有重合体における反応基(A')及び／または官能基Si-H基は、前記ゾル・ゲル反応中にクロロシラン及び／またはアルコキシシランから導入されてもよく、ゾル・ゲル反応後に改めて導入されてもよい。例えば、ゾル・ゲル反応後にSi-OH基及び／またはSi-Cl基を残し、これに対してそれぞれ反応基(A')及び／

または官能基Si-H基を有するクロロシラン及び／またはシラノールを反応させることで、共有結合によって導入させてもよい。

[0069] (C)成分のケイ素含有重合体は、前記、反応基(A')及び／または官能基Si-H基を有するアルコキシシラン及び／またはクロロシラン、反応基(A')及び官能基Si-H基を有さないアルコキシシラン及び／またはクロロシランを用いて、前記ゾル・ゲル反応により得られるが、同様にして得られるケイ素含有重合体前駆体同士を反応させて得てもよい。前駆体同士の反応には、反応基(A')及び／または官能基Si-H基の一部を利用してよいし、ゾル・ゲル反応を利用してよいし、Si-OH基及び／またはSi-Cl基を利用してよい。もちろん、前駆体同士を反応させてから、反応基(A')及び／または官能基Si-H基を導入して、(C)成分のケイ素含有重合体としてもよい。本発明では、前駆体のひとつを線状のポリシロキサン化合物とすることで、耐熱性やハンドリング性に優れた硬化性組成物を好ましく得ることができる。この前駆体の線状ポリシロキサンを得るためには、二官能のアルコキシシラン及び／またはクロロシランを使用して、加水分解・縮合反応を行なえばよく、二官能のアルコキシシランとクロロシランの例としては、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等挙げられ、さらに、1,4-ビス(ジメチルメトキシシリル)ベンゼンのように両末端にアルコキシシリルを有する有機シランも利用することができ、さらにはこれらのアルコキシシランのアルコキシ基の一部または全部をクロロ基に置換したクロロシラン等が挙げられ、加えてアルコキシシランのアルコキシ基もしくはクロロシランのクロロ基が加水分解されてシラノール基となってもかまわない。さらには、これらのアルコキシシラン及びクロロシランの持つ水素原子の全部または一部が重水素に置換されている重水素化物、あるいはフッ素原子に置換されているフッ素化物等も挙げられ、これらの一種または二種以上を用いることが出来る。もちろん、この二官能のアルコキシシラン及び／またはクロロシランは反応基(A')及び／または官能基Si-Hを含んでいてもよい。特に好ましいものとしては、ジクロロジメチルシラン、ジクロロジフェニルシラン等が挙げられる。

[0070] (C)成分のケイ素含有重合体が有する反応基(A')の濃度は、硬化性及び保存安定性の点から、0.0001mmol/g~100mmol/gが好ましく、更には0.001mmol/g~10mmol/gが好ましい。また、(C)成分のケイ素含有重合体が有する官能基Si-H基の濃度は、硬化性及び保存安定性の点から、0.0001mmol/g~100mmol/gが好ましく、更には0.001mmol/g~10mmol/gが好ましい。

[0071] (C)成分のケイ素含有重合体中の反応基(A')の数は、硬化性及び保存安定性の点から、ケイ素含有重合体1分子当たり平均1個以上、ケイ素原子1個当たり1個以下が好ましい。また、(C)成分のケイ素含有重合体中の官能基Si-H基の数は、ケイ素含有重合体1分子当たり平均1個以上、ケイ素原子1個当たり1個以下が好ましい。

(C)成分のケイ素含有重合体は、耐熱性の点から、重量平均分子量が1000以下の成分が20重量%以下であり、好ましくは10重量%以下、より好ましくは0重量%である。

(C)成分の重量平均分子量は耐熱性及びハンドリング性の点から、5000~100万が好ましい。(C)成分の重量平均分子量の測定はGPCを使用すればよく、ポリスチレン換算により求めればよい。

[0072] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物中の(C)成分の含有量は、(C)成分中の反応基(A')及び/または官能基Si-H基の数や、(A)成分及び/または(B)成分を含有する場合は、それらの有する反応基(A')及び/または官能基Si-H基の数などを考慮して適宜選択すればよいが、(A)成分と(B)成分の両者を含有しない場合は、硬化性の点から、例えば1~99重量%が好ましい。

[0073] 次に、(A)成分、(B)成分及び(C)成分のケイ素含有重合体の好ましいアリアル基及びアリーレン基の合計含有量について説明する。本発明では、発明者等は、ケイ素含有硬化性組成物の含有するケイ素含有重合体のアリアル基及びアリーレン基の合計含有量が、耐熱性とハンドリング性に大きく影響することを見出した。すなわち、アリアル基またはアリーレン基が含まれることにより耐熱性が良くなるが、含有量が多すぎると流動性が悪くなりハンドリング性に影響を与えることである。

[0074] 詳しく説明すると、本発明のケイ素含有硬化性組成物の含有する(A)成分、(B)成分及び(C)成分を合わせたケイ素含有重合体は、耐熱性とハンドリング性の点から、

アール基及びアリーレン基の合計含有量が、0.1～50重量%となるものが好ましく、より好ましくは1～25重量%、さらに好ましくは5～15重量%である。上記合計含有量が50重量%を超えると、流動性が悪くなりハンドリング性が悪くなってしまふ。

[0075] (C)成分を含有しない場合の、(A)成分と(B)成分の、アール基及びアリーレン基を合わせた含有量の比率[(A)成分のアール基及びアリーレン基の合計含有量:(B)成分のアール基及びアリーレン基の合計含有量]は、重量比で、0.5～1.5:0.5～1.5が好ましく、0.8～1.2:0.8～1.2がより好ましい。

アール基、アリーレン基の例としてはフェニル基またはフェニレン基が好ましい。

[0076] [(D)成分の説明]

次に、本発明における(D)成分の白金系触媒である硬化反応触媒について説明する。

(D)成分の白金系触媒は、ヒドロシリル化反応を促進する白金、パラジウム及びロジウム的一种以上の金属を含有する周知の触媒の事である。これらのヒドロシリル化反応用の触媒として用いられる白金系触媒としては、白金-カルボニルビニルメチル錯体、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体、白金-オクチルアルデヒド錯体等の白金系触媒をはじめ、白金の代わりに同じく白金系金属であるパラジウム、ロジウム等を含有する化合物が挙げられ、これら的一种または二種以上を併用してもよい。特に硬化性の点から、白金を含有するものが好ましく、具体的には、白金-カルボニルビニルメチル錯体が好ましい。また、クロロトリフェニルホスフィンロジウム(I)等の、上記白金系の金属を含有するいわゆるWilkinson触媒も、本発明の白金系触媒に含まれる。

[0077] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物中の(D)成分の含有量は、硬化性及び保存安定性の点から、5重量%以下が好ましく、0.0001～1.0重量%がより好ましい。(D)成分の含有量が5重量%よりも多いと、ケイ素含有硬化性組成物の安定性が乏しくなる傾向がある。

[0078] [(E)成分の説明]

前記のケイ素含有硬化性組成物は、さらに(E)成分として金属酸化物の微粉末を含有するのが好ましい。(E)成分の金属酸化物微粉末とは、いわゆる充填剤、鉱物

等の無機材料やこれを有機変性したものを指す。例えば、コロイダルシリカ、シリカファイバー、シリカゲル、マイカやモンモリロナイト等の鉱物、酸化アルミニウムや酸化亜鉛等の金属酸化物等であり、これらを有機変性処理等によって改質したものでよい。マイカ(雲母)は、Al、Ba、Ca、Fe、K、Li、Mg、Na、Si等の金属元素を含んでいる。これらの金属酸化物の微粉末を加えることで好適な諸物性を得ることが出来る。特に好ましいものとしては、二酸化ケイ素微粉末が挙げられる。これら金属酸化物の微粒子の粒径は、耐熱性の点から100 μ m以下が好ましく、50 μ m以下がより好ましい。

[0079] このケイ素含有硬化性組成物中の(E)成分の含有量は、耐熱性及びハンドリングの点から、90重量%以下が好ましく、50重量%以下がより好ましい。

このケイ素含有硬化性組成物には、更に任意の成分として、フリーラジカルスカベンジャーを配合してもよい。この場合のフリーラジカルスカベンジャーは、酸化防止剤、安定剤等の抗酸化性物質であればよく、例えば、トリエチレングリコールービス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)、2,6-ジ-*t*-ブチル-パラクレゾール(DBPC)等が挙げられる。

[0080] このケイ素含有硬化性組成物中の上記フリーラジカルスカベンジャーの含有量は、耐熱性、電気特性、硬化性、力学特性、保存安定性及びハンドリング性の点から0.1~50重量%が好ましく、さらに好ましくは1~30重量%が好ましい。

[0081] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物は、(A)成分、(B)成分及び(C)成分のうち少なくとも一つのケイ素含有重合体(ただし(C)成分を含有しない場合は(A)成分及び(B)成分の両方)と、(D)成分の白金系触媒が混合されておれば、加熱することにより硬化させることが出来る。硬化方法としては、これらの成分を使用直前に混合して加熱する方法がある。またあらかじめ全部を混合しておき硬化させたいときに加熱して硬化させる方法もあり、いずれでもよい。

[0082] 硬化させるときの加熱温度は0~300°Cの範囲であり、100~200°Cがより好ましい。硬化時間は0.1~10時間の範囲であり、1~6時間がより好ましい。これらの硬化反応条件下で硬化反応を行うことにより、本発明のケイ素含有硬化性組成物から、耐

熱性、耐クラック性等に優れた性能を有する硬化物(合成高分子化合物)を得ることができる。

[0083] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物は、室温(25℃)で良好な流動性があり、ハンドリング性に優れている。また、このケイ素含有硬化性組成物を硬化させた硬化物(合成高分子化合物)は、耐熱性及び耐クラック性に優れている。詳しくは、硬化物の5重量%の重量減少を来たす温度が300℃以上の、好ましくは370℃以上の硬化物が好適に得られる。また、クラック発生の少ない硬化物が好適に得られる。流動性に関しては、室温(25℃)で、E型粘度計で測定した粘度が50Pa・S以下であるのが好ましく、より好ましい10Pa・S以下であるものが得られる。

[0084] 本発明におけるケイ素含有硬化性組成物は、(D)成分の白金系触媒である硬化反応触媒の効果により、反応基(A')及びSi-H基の反応による硬化反応が速やかに進行する。そのため、得られた硬化物(合成高分子化合物)は優れた物性を有し、特に耐熱性、耐溶剤性、及び耐アルカリ性に優れている。さらに、このケイ素硬化性組成物は、組成が均一で透明なため紫外線等の光の透過性もよく、光反応性の触媒を添加することで光硬化も可能である。もちろん光反応性のモノマーや樹脂を更に配合してもよいし、(A)成分、(B)成分及び(C)成分のいずれか一種以上が光反応性基を有していてもよい。更に、耐候性、硬度、耐汚染性、難燃性、耐湿性、ガスバリア性、可撓性、伸びや強度、電気絶縁性、低誘電率性等の力学特性、光学特性、及び電気特性等に優れた材料を得ることができる。

[0085] また、本発明におけるケイ素含有硬化性組成物には、前記の(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)の各成分の他に、前記以外の任意成分として、本発明の目的とする性能を損なわない範囲で、その他の周知の各種樹脂、充填剤、添加剤等をも配合することができる。さらに、(A)成分、(B)成分及び(C)成分のいずれか一種以上に、各種の有機官能基を結合させ、更なる機能を付与することができる。また、このケイ素含有硬化性組成物またはその硬化物をマトリックスとし、この中に他の有用な化合物を分散させた高機能複合材料を作製することもできる。

[0086] 任意に配合できる各種樹脂の例としては、ポリアミド樹脂、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリエーテル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フ

エノール樹脂、ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂等が挙げられる。

任意に配合できる添加剤の例としては、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止剤等が挙げられる。

以上詳しく説明したケイ素含有硬化性組成物を熱硬化することにより、本発明における合成高分子化合物を得ることができる。

以下、本発明の高耐熱半導体装置の好適な実施例を図1から図4を参照して説明する。各図において、各要素の構成の理解を容易にするために、図示された各要素の寸法は実際の寸法とは対応していない。各実施例において、「半導体装置」とは、半導体素子をパッケージ内に収納し、半導体素子の各電極を、リード線でそれぞれの電極端子に接続したものをいう。

[0087] <<第1実施例>>

本発明の第1実施例の高耐熱半導体装置を図1を参照して説明する。

本発明の第1実施例の半導体装置は、高耐熱かつ高耐電圧のSiC(炭化珪素)pnダイオード素子(以下、SiCダイオード素子と略記する)を備えるSiCpnダイオード装置である。

[0088] 図1は、本発明の第1実施例の、耐電圧7kVのSiCpnダイオード装置の断面図である。図1において、SiCpnダイオード装置に含まれるSiCダイオード素子13は以下の構成を有する。厚さ約300 μ mの高不純物濃度のn型のSiCのカソード領域1の上面に厚さ約80 μ mの低不純物濃度のn型のSiCのドリフト層2が形成されている。カソード領域1の下面にはカソード電極7が形成されている。ドリフト層2の中央領域に、主接合を形成するp型のSiCのアノード領域3が形成されている。アノード領域3にはアノード電極6が形成されている。アノード領域3の周囲にはp型の電界緩和領域4が形成されている。アノード領域3及び電界緩和領域4を含むSiCダイオード素子13の上面には、二酸化シリコン層、窒化シリコン層、二酸化シリコン層の順で積層した3層構造の表面保護膜5が形成されている。アノード電極6は、電気接続手段である金のリード線8でアノード端子9の上端9aに接続されている。図1ではリード線8は1本のみ図示されているが、リード線8は、リード線8を流れる電流値に応じて複数のものを並

列に接続すればよい。

[0089] カソード電極7はパッケージを構成する金属の支持体10に電氣的接続を保って取り付けられている。支持体10にはカソード端子11が接続されている。アノード端子9とカソード端子11は外部の装置等の配線に接続される。アノード端子9と支持体10は高融点の絶縁ガラス12を介して絶縁を保ちつつ固着されている。リード線8、アノード端子及びカソード端子11は「電気接続手段」である。支持体10の上面にはSiCダイオード素子13を覆うように金属製のキャップ14が設けられ、SiCダイオード素子13を含むパッケージ内の空間15を密閉している。空間15内のSiCダイオード素子13及びリード線8の一部を覆うように合成高分子化合物の被覆体16が設けられている。空間15内には例えば窒素ガスが封入されている。

[0090] 本実施例のSiCpnダイオード装置の製作方法の一例を以下に説明する。図1において、あらかじめ製作したSiCダイオード素子13を、金シリコンを含む高温半田を用いて支持体10の上面の所定位置に半田付けする。リードボンディング装置を用いて直径80ミクロンメートルの金線(複数)のリード線8の両端をそれぞれアノード金属電極6と、アノード端子9の上端9aとに接続する。

[0091] 次にSiCダイオード素子13の全面、及びリード線8のアノード金属電極6との接続部近傍を覆うように、前記のケイ素含有硬化性組成物を塗布し硬化させて合成高分子化合物の被覆体16を形成する。

このケイ素含有硬化性組成物は、以下に説明する合成工程1から合成工程5によって合成される。

[0092] [合成工程1]

メチルトリエトキシシラン100部に、0.4%のリン酸水溶液86部を加えて10~15°Cに保って3時間攪拌した。この反応液にエタノール80部を加え、水酸化ナトリウム水溶液で反応液を中和後、60°Cで30分間攪拌した。反応後、900部のトルエンを加えながら溶媒中のエタノールと水を留去し、ケイ素含有重合体前駆体-1を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-1の分子量は、 $M_w=5000$ であった。分子量は以下の測定条件で、ポリスチレン換算により求めた。以下の合成工程のGPC測定も同様の測定条件で行なった。

分子量の測定条件は以下の通りである。

カラム: 東ソー株式会社製TSK-GEL MULTIPORE HXL M、7.8mm X 300mm、

展開溶媒: テトラヒドロフラン

[0093] [合成工程2]

ジクロロジメチルシラン90部とジクロロジフェニルシラン9部を混合し、100部のイオン交換水と100部のトルエンとの混合溶媒の中に滴下した。この反応液から、水相を取り除きトルエン溶媒を留去しながら250°Cで2時間重合した。得られた反応溶液にピリジンを20部加え、これにさらにジメチルジクロロシラン20部を加えて30分間攪拌した。その後、反応溶液を250°Cで熱しながら減圧して、低分子量成分とピリジン塩酸塩を除き、ケイ素含有重合体前駆体-2を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-2の分子量は、 $M_w = 50,000$ であった。

[0094] [合成工程3]

トルエンを溶媒として、合成工程1で得られたケイ素含有重合体前駆体-1を5部にピリジンを10部、トリメチルクロロシランを1.5部加えて、室温で30分間攪拌した。これに合成工程2で得られたケイ素含有重合体前駆体-2を100部加えて攪拌しながら4時間共重合を行い、イオン交換水を加えて反応を止めた。水洗によってピリジン塩酸塩等を除き、ケイ素含有重合体前駆体-3を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-3の分子量は、 $MW = 92,000$ であった。

[0095] [合成工程4]

トルエンを溶媒として、合成工程3で得られたケイ素含有重合体前駆体-3を50部にピリジン5部を加え、半分に分割した。一方にジメチルクロロシラン5部、他方にジメチルビニルクロロシラン5部を加えそれぞれ室温で30分間、さらに70°Cで30分間攪拌した後、それぞれをイオン交換水で水洗することによりピリジン塩酸塩を除き、前者から(B)成分であるケイ素含有重合体-3B、及び後者から(A)成分であるケイ素含有重合体-3Aをそれぞれ得た。ケイ素含有重合体-3A及び-3Bの分子量は共に $MW = 92,000$ であり、アリアル基の含有量は、 H^1 -NMR及びGPC分析から8.4重量%であり、重量平均分子量1000以下の成分は0%であった。

[0096] [合成工程5]

ケイ素含有重合体-3Aとケイ素含有重合体-3Bとの等量混合物70部に、(E)成分である二酸化ケイ素の微粉末30部、及び硬化反応の触媒として、(D)成分である白金-カルボニルビニルメチル錯体0.005部を加えて混合し、ケイ素含有硬化性組成物-Aを得た。

[0097] 次に上記の合成工程1から5によって得られたケイ素含有硬化性組成物-Aを塗布する工程について説明する。塗布方法としては、滴下法や、所定の直径の孔を有するノズルから所定量のケイ素含有硬化性組成物-Aを押し出す方法が適している。本ケイ素含有硬化性組成物-Aの25°Cにおける粘度は、16Pa・Sであり、室温(25°C)で良好な流動性がある。塗布したときは、図1の被覆体16に示す形状に近い山状に盛り上がりハンドリング性に大変優れている。ケイ素含有硬化性組成物-Aは塗布後200°C程度の温度に所定時間保つと、ある程度の柔軟性を有する状態で容易に硬化させることができ硬化性にも優れている。硬化後の合成高分子化合物は、図1の被覆体16に示すように山状の盛り上がった形状を維持しており、SiCダイオード素子13の全体をすきまなく400 μ m以上の厚さで覆うことができる。ケイ素含有硬化性組成物-Aの粘度が前記の値より高すぎると、塗布したときSiCダイオード素子13と被覆体16との間にすきまができることがある。逆に粘度が低すぎると、山状に盛り上がりず被覆体16の厚さを400 μ m以上の所望の厚さに保つことができない。

[0098] 最後に窒素雰囲気中で金属キャップ14を支持体10に取り付けて溶接し、内部空間15を窒素ガスで充たしてSiCpnダイオードが完成する。

[0099] 本実施例のSiCpnダイオードのアノード端子9とカソード端子11間に、カソード端子11の電位が高くなるように電圧(逆方向電圧)を印加して測定した逆耐電圧は約7.5kVであった。Siの半導体装置では動作不能である、例えば250°Cの高温においても上記の逆耐電圧を維持できた。逆方向の電圧が7kVでのリーク電流密度は 8×10^{-5} A/cm²以下であった。本実施例のSiCpnダイオードに、250°Cの高温雰囲気中で200A/cm²の電流密度で電流を流し750時間連続通電試験をしたが、試験終了後の合成高分子化合物の被覆体16にクラックや変形は生じなかった。また白濁などが生じて透明度が悪化することもなかった。通電時の順方向電圧は4.2Vであり、750時間の通電試験の前後でほとんど変化しなかった。750時間の連続通電試験の

終了後、250°Cの高温雰囲気中で7kVの逆方向電圧を印加してリーク電流を測定したところ、電流密度は $6 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ であり、通電試験前との差は少なかった。前記の各試験後、半導体装置を分解して目視で観察した。その結果、合成高分子化合物はSiCダイオード素子13の電界緩和領域4の表面保護膜5の上だけでなく、SiCダイオード素子13の側面に露出したSiCの層にも強固に付着していることが確認された。なおSiCpnダイオードの動作速度の目安となる逆回復時間は約45ナノ秒であり、前記試験の前後で変化はみられなかった。

[0100] 本発明の第1実施例によれば、SiCダイオード素子13の周囲を、前記合成高分子化合物の被覆体16で被覆することにより、SiCダイオード素子13を六弗化硫黄ガスの雰囲気中に置いた場合と同等かそれ以上の絶縁性すなわち高耐電圧特性を得ることができる。すなわち地球温暖化に悪影響を与える有害な物質の六弗化硫黄ガスを使用することなく、高い耐熱性と高い絶縁性を有するSiCpnダイオードが実現できる。

[0101] <<第2実施例>>

本発明の第2実施例の半導体装置は、SiCのGTOサイリスタ素子20を備える、耐圧4kVのSiC-GTOサイリスタ(Gate Turn Off Thyristor)装置であり、図2にその断面図を示す。図3は、図2におけるGTOサイリスタ素子20を紙面に垂直な面で切断したセルの一つの断面図である。実際の素子では図3に示すセルが図の左右方向に複数個連結されている。図2及び図3において、厚さ約320 μm の高不純物濃度のn型SiCのカソード領域21の上面に、厚さ約3 μm のp型SiCのバッファ層22を設けている。カソード領域21の下面にカソード電極32が設けられている。バッファ層22の上に厚さ約50 μm の低不純物濃度のp型SiCのドリフト層23を設けている。ドリフト層23の中央部に厚さ約2 μm のn型のベース領域24とp型のアノード領域25が順次形成されている。n型のベース領域24の周辺にはn型の電界緩和領域26が形成されている。GTOサイリスタ素子20の表面には二酸化シリコン層、窒化シリコン層及び二酸化シリコン層の3層構造の表面保護膜27が形成されている。p型のアノード領域25にはアノード電極28が形成されている。このアノード電極28上の左側の領域には2層目のアノード電極29が形成され、右側の領域には絶縁膜30を介してゲート電極

31が形成されている。図3に示すように、n型のベース領域24には1層目のゲート電極33が形成され、ゲート電極33は、図示していない接続部でゲート電極31に接続されている。

[0102] アノード電極29は金のリード線34によりアノード端子35の上端35aに接続されている。ゲート電極31は金のリード線36によりゲート端子37の上端37aに接続されている。リード線34、36及びアノード端子35及びゲート端子37は電気接続手段である。カソード電極32はカソード端子39を有するパッケージの金属の支持体38に取り付けられている。アノード端子35及びゲート端子37は、それぞれの高融点絶縁ガラス40及び41で支持体38との間の絶縁を保ちつつ支持体38を貫通して固定されている。

[0103] GTOサイリスタ素子20の全面、及びリード線34及び36のGTOサイリスタ素子20との接続部近傍を覆うように、合成高分子化合物の被覆体42となるケイ素含有硬化性組成物-Bを塗布する。

この被覆体42の合成高分子化合物として使用されるケイ素含有硬化性組成物-Bは以下の合成工程1から合成工程5によって合成した。このケイ素含有硬化性組成物-Bを熱硬化することにより合成高分子化合物の被覆体42が得られる。

[0104] [合成工程1]

前記第1実施例におけるケイ素含有硬化性組成物-Aの合成方法の合成工程1と同様の工程によって、ケイ素含有重合体前駆体-1を合成した。すなわち、メチルトリエトキシシラン100部に、0.4%のリン酸水溶液86部を加えて10~15°Cに保って3時間攪拌した。この反応液にエタノール80部を加え、水酸化ナトリウム水溶液で反応液を中和後、60°Cで30分間攪拌した。反応後、900部のトルエンを加えながら溶媒中のエタノールと水を留去し、ケイ素含有重合体前駆体-1を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-1の分子量は、 $M_w = 5000$ であった。分子量は以下の測定条件で、ポリスチレン換算により求めた。以下の合成工程のGPC測定も同様の測定条件で行なった。

分子量の測定条件は以下の通りである。

カラム: 東ソー株式会社製TSK-GEL MULTIPORE HXL M、7.8mm X 300mm、

展開溶媒: テトラヒドロフラン

[0105] [合成工程2]

ジクロロジメチルシラン80部とジクロロジフェニルシラン20部を混合し、100部のイオン交換水と100部のトルエンの混合溶媒中に滴下した。この反応液から、水相を取り除きトルエン溶媒を留去しながら250℃で2時間重合した。得られた反応溶液にピリジンを20部加え、これにさらにジメチルジクロロシラン20部を加えて30分間攪拌した。その後、反応溶液を250℃で熱しながら減圧して、低分子量成分とピリジン塩酸塩を除き、ケイ素含有重合体前駆体-4を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-4の分子量は、 $M_w = 30,000$ であった。

[0106] [合成工程3]

トルエンを溶媒として、合成工程1で得られたケイ素含有重合体前駆体-1を5部、ピリジンを10部、トリメチルクロロシランを1.5部加え合わせて、室温で30分間攪拌した。これに合成工程2で得られたケイ素含有重合体前駆体-4を100部加えて攪拌しながら4時間共重合を行い、イオン交換水を加えて反応を止めた。水洗によってピリジン塩酸塩等を除き、ケイ素含有重合体前駆体-5を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-5の分子量は、 $MW = 90,000$ であった。

[0107] [合成工程4]

トルエンを溶媒として、合成工程3で得られたケイ素含有重合体前駆体-5を50部にピリジン5部を加え、半分に分割した。一方にジメチルクロロシラン5部、他方にジメチルビニルクロロシラン5部を加え室温で30分間、さらに70℃で30分間攪拌した後、イオン交換水で水洗することによりピリジン塩酸塩を除き、前者から(B)成分であるケイ素含有重合体-5B、及び後者から(A)成分であるケイ素含有重合体-5Aをそれぞれ得た。ケイ素含有重合体-5A及び-5B共に、分子量は $MW = 90,000$ であり、アリール基の含有量は H^1 -NMR及びGPC分析から13.0重量%であり、重量平均分子量1000以下の成分は0%であった。

[0108] [合成工程5]

ケイ素含有重合体-5Aとケイ素含有重合体-5Bとの等量混合物70部に、(E)成分である二酸化ケイ素の微粉末30部及び硬化反応の触媒として、(D)成分である白金-カルボニルビニルメチル錯体0.005部を加えて混合し、ケイ素含有硬化性組成

物-Bを得た。

[0109] このケイ素含有硬化性組成物-Bの塗布方法としては、滴下法や、実施例1と同様に所定の直径の孔を有するノズルから所定量のケイ素含有硬化性組成物-Bを押し出す方法が適している。このケイ素含有硬化性組成物-Bの25℃における粘度は30Pa・Sであり室温(25℃)で良好な流動性がある。塗布したときには、図2の被覆体42に示す形状に近い山状に盛り上がるのでハンドリング性に優れている。ケイ素含有硬化性組成物-Bは塗布後200℃程度の温度で所定時間保つと、ある程度の柔軟性を有する状態で容易に硬化し、硬化性にも優れている。硬化後の合成高分子化合物は、図2の被覆体42の山状の盛り上がりを維持でき、GTOサイリスタ素子20の全体をすきまなく400 μm以上の厚さで覆うことができる。本合成高分子化合物の粘度が高すぎると、塗布したときGTOサイリスタ素子20と被覆体42との間にすきまができることがある。逆に粘度が低すぎると、山状に盛り上がりず被覆体42の厚さを400 μm以上の所望の厚さにすることができない。

[0110] 最後に窒素雰囲気中で金属キャップ43を支持体38に取り付けて溶接することによりパッケージの内部空間44に窒素ガスが封入されたSiC-GTOサイリスタ装置が完成する。

なお、GTOサイリスタ素子20は金シリコンの高温半田を用いて支持体38に半田付けされる。リード線34、36は直径80ミクロンメートルの金線であり、リードボンディング装置を用いてそれぞれアノード電極29とアノード端子35間及びゲート電極31とゲート端子37間に取り付けられる。図2では、リード線34、36はそれぞれ1本ずつ図示されているが、リード線34、36は、リード線34、36を流れるそれぞれの電流値に応じて複数ものを並列に接続してもよい。

[0111] 本第2実施例のSiC-GTOサイリスタ装置において、アノード端子35の電位がカソード端子39よりも高電位になるように順方向に4kV電圧を印加し、ゲート端子37の電位をアノード端子35と同電位にすると、電流が流れないオフ状態が維持され、4kVの耐電圧が得られた。

[0112] 次にこのオフ状態でゲート端子37の電位をアノード端子35よりも低電位にし、アノード端子35からゲート端子37に向けてゲート電流を流すと、SiC-GTOサイリスタ

装置はオン状態になり、アノード端子35とカソード端子39間に電流が流れる。さらにオン状態でゲート端子37の電位をアノード端子35よりも高電位にすると、アノード端子35とカソード端子39間に流れている電流がゲート端子37からカソード端子39間に転流し、オフ状態になる。このときのアノード端子35とカソード端子39間の電圧が逆耐電圧である。

- [0113] 具体的にはカソード端子39に負の電圧を印加し、ゲート端子37にアノード端子35を基準にしてビルトイン電圧以上の電圧を印加すると、SiC-GTOサイリスタ装置はオンとなる。このときドリフト層23内にカソード領域22から電子が注入されるため、伝導度変調が生じ、オン抵抗が大幅に低下する。SiC-GTOサイリスタ装置がオンになった状態で、ゲート端子37の電位をアノード端子35の電位より高くすると、アノード端子35とカソード端子39間を流れる電流の一部がゲート端子37から引き抜かれることになり、GTOサイリスタはオフ状態になる。
- [0114] 本第2実施例のSiC-GTOサイリスタ装置の逆耐電圧は約4.6kVであり、250°Cの高温雰囲気中でもこの逆耐電圧を維持できた。逆方向電圧が4kVでのリーク電流密度は $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 以下と良好であった。本実施例のSiC-GTOサイリスタ装置について、以下の第1及び第2の動作試験を行った。
- [0115] 第1の動作試験では、本実施例のSiC-GTOサイリスタ装置に 200 A/cm^2 の電流密度で電流を流しつつ、250°Cの高温雰囲気中で300時間の連続動作をさせた。なお従来からあるシリコンのGTOサイリスタでは、素子温度が250°Cでは動作不可能である。また4kV級のシリコンのGTOサイリスタでは電流密度が 200 A/cm^2 のものを作ることは困難である。
- [0116] また第2の動作試験では、前記の電流密度で電流を流しつつ、気温80°C、湿度85%の高温高湿度の雰囲気中で250時間の連続動作をさせた。前記第1及び第2の動作試験の終了後このSiC-GTOサイリスタ装置を分解して調べたが合成高分子化合物の被覆体42が変形したりクラックや白濁が生じていなかった。
- [0117] 前記第1の動作試験開始直後のSiC-GTOサイリスタ装置の順方向電圧は4.4Vであった。第1及び第2の動作試験終了後、前記第1の動作試験と同じ条件で順方向電圧を測定したが、その測定値は第1の動作試験開始時の値とほとんど変わらず

、その差は測定誤差の範囲内であった。第1及び第2の動作試験終了後に逆方向の電圧4kVを印加したときのリーク電流密度は温度250°Cで $2 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 以下であり、わずかな変化であった。ターンオン時間は0.3マイクロ秒、ターンオフ時間は0.5マイクロ秒であった。このスイッチング時間も前記第1及び第2の動作試験の前後で変化はみられなかった。なお本実施例のSiC-GTOサイリスタ装置のターンオン時間及びターンオフ時間は、耐圧6kVの従来のシリコンのGTOサイリスタの約30分の1である。

[0118] GTOサイリスタ素子20に塗布した本実施例の合成高分子化合物のGTOサイリスタ素子20等への付着状態について調べたところ、合成高分子化合物は、GTOサイリスタ素子20の電界緩和領域26上の保護膜27及び側面のSiCの露出面にも強固に付着していた。

[0119] <<第3実施例>>

本発明の第3実施例の半導体装置は、発光素子と受光素子を備える光結合ワイドギャップパワー半導体装置であり、図4にその断面図を示す。図において、発光機能を有する主パワー半導体素子(発光素子)としては、耐電圧2.5kV・電流容量200AのGa_{0.99}N(ガリウムナイトライド)-npnバイポーラトランジスタ51を用いている。受光素子としてはSiC-ホットダイオード52を用いている。SiCホットダイオード52はGa_{0.99}N-npnバイポーラトランジスタ51に対向するように同一パッケージ内に設けられている。

[0120] 図4に示すGa_{0.99}N-npnバイポーラトランジスタ51において、厚さ約300 μm の高不純物濃度のn型のGa_{0.99}Nコレクタ領域53の上面に厚さ約20 μm のn型の低濃度Ga_{0.99}N領域53aが形成されている。Ga_{0.99}N領域53aの上に厚さ約1.7 μm のp型のGa_{0.99}Nベース領域54が形成され、更にその上に厚さ約3 μm の高不純物濃度のn型のエミッタ領域55が順次形成されている。Ga_{0.99}Nコレクタ領域53の下面にはコレクタ電極66が設けられている。Ga_{0.99}Nベース領域54の周辺のコレクタ領域53内にはn型の電界緩和領域56が形成されている。Ga_{0.99}Nベース領域54の右端部に金属のベース電極58が設けられている。n型エミッタ領域55の上に、発光窓60を有する金属のエミッタ電極59が設けられている。Ga_{0.99}Nコレクタ領域53及び電界緩和領域56の上には窒化シリコン層と二酸化シリコン層の2層構造の表面保護膜57が形成されている。

[0121] ベース電極58は、金のリード線61によりベース端子62に接続されている。エミッタ電極59は、金のリード線63、64によりエミッタ端子65に接続されている。コレクタ電極66はコレクタ端子68を有するパッケージの金属の支持体67に電氣的接続を保つて取り付けられている。

[0122] SiCホトダイオード52は、その受光部80がGaN-npnバイポーラトランジスタ51の発光窓60に対向するようにキャップ70の内側面に窒化アルミニウムなどの絶縁板71を介して接着されている。SiCホトダイオード52のアノード電極72は、金のリード線73により金属のアノード端子74に接続されている。カソード電極75は金のリード線76によりカソード端子77に接続されている。アノード端子74とカソード端子77はそれぞれの外部配線に接続される。アノード端子74及びカソード端子77はキャップ70の貫通孔に高融点絶縁ガラス78、79を介して固着されている。

リード線61、63、64、73、76及びエミッタ端子65、ベース端子62、コレクタ端子68、アノード端子74及びカソード端子77は電気接続手段である。リード線61、63、64、73、76は、それぞれを流れる電流値に応じて、それぞれ複数の線を並列に接続したものをいれればよい。

GaN-npnバイポーラトランジスタ51、SiCホトダイオード52、リード線61、63、64、73、76及びベース端子62の端部及びエミッタ端子65の端部を覆うように合成高分子化合物からなる被覆体81が設けられている。

[0123] 本第3実施例の光結合ワイドギャップパワー半導体装置の製作方法の一例を以下に説明する。あらかじめ製作したGaN-npnバイポーラトランジスタ51を金シリコンの高融点半田を用いて支持体67の所定位置に半田付けする。リードボンディング装置を用いて直径80ミクロンメートルの金のリード線63、64でエミッタ電極59とエミッタ端子65を接続する。ベース電極58とベース端子62とを金のリード線61で接続する。硬化前の合成高分子化合物81の素材をGaN-npnバイポーラトランジスタ素子51を包み込むように厚く塗布する。

この被覆体81の合成高分子化合物として使用されるケイ素含有硬化性組成物を以下の合成工程1～5のようにして合成した。このケイ素含有硬化性組成物-Cを熱硬化することにより合成高分子化合物81にできる。

[0124] [合成工程1]

前記第1実施例におけるケイ素含有硬化性組成物-Aの合成方法の合成工程1と同様の工程によって、ケイ素含有重合体前駆体-1を合成した。すなわち、メチルトリエトキシシラン100部に、0.4%のリン酸水溶液86部を加えて10~15°Cに保って3時間攪拌した。この反応液にエタノール80部を加え、水酸化ナトリウム水溶液で反応液を中和後、60°Cで30分間攪拌した。反応後、900部のトルエンを加えながら溶媒中のエタノールと水を留去し、ケイ素含有重合体前駆体-1を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-1の分子量は、 $M_w=5000$ であった。分子量は以下の測定条件で、ポリスチレン換算により求めた。以下の合成工程のGPC測定も同様の測定条件で行なった。

分子量の測定条件は以下の通りである。

カラム: 東ソー株式会社製TSK-GEL MULTIPORE HXL M、7.8mm X 300mm、

展開溶媒: テトラヒドロフラン

[0125] [合成工程2]

前記、ケイ素含有硬化性組成物-Aの合成方法の合成工程2と同様の工程によって、ケイ素含有重合体前駆体-2を合成した。すなわち、ジクロロジメチルシラン90部とジクロロジフェニルシラン9部を混合し、100部のイオン交換水と100部のトルエンの混合溶媒中に滴下した。この反応液から、水相を取り除きトルエン溶媒を留去しながら250°Cで2時間重合した。得られた反応溶液にピリジンを20部加え、これにさらにジメチルジクロロシラン20部を加えて30分間攪拌した。その後、反応溶液を250°Cで熱しながら減圧して、低分子量成分とピリジン塩酸塩を除き、ケイ素含有重合体前駆体-2を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-2の分子量は、 $M_w=50,000$ であった。

[0126] [合成工程3]

前記、ケイ素含有硬化性組成物-Aの合成方法の合成工程3と同様の工程によって、ケイ素含有重合体前駆体-3を合成した。すなわち、トルエンを溶媒として、合成工程1で得られたケイ素含有重合体前駆体-1を5部にピリジンを10部、トリメチルクロロシランを1.5部加えて、室温で30分間攪拌した。これに合成工程2で得られたケ

イ素含有重合体前駆体-2を100部加えて攪拌しながら4時間共重合を行い、イオン交換水を加えて反応を止めた。水洗によってピリジン塩酸塩等を除き、ケイ素含有重合体前駆体-3を得た。GPCによる分析の結果、ケイ素含有重合体前駆体-3の分子量は、 $MW=92,000$ であった。

[0127] [合成工程4]

トルエンを溶媒として、合成工程3で得られたケイ素含有重合体前駆体-3を50部にピリジン5部を加え、さらにジメチルクロロシラン5部とジメチルビニルクロロシラン5部の混合物を加え室温で30分間、さらに70°Cで30分間攪拌した後、イオン交換水で水洗することによりピリジン塩酸塩を除き、(C)成分であるケイ素含有重合体-6を得た。ケイ素含有重合体-6の分子量は $MW=92,000$ であり、アール基の含有量は H^1-NMR 及びGPC分析から8.4重量%であり、重量平均分子量1000以下の成分は0%であった。

[0128] [合成工程5]

ケイ素含有重合体-6を70部に、(E)成分である二酸化ケイ素の微粉末30部及び硬化反応触媒として、(D)成分である白金-カルボニルビニルメチル錯体0.005部を混合し、ケイ素含有硬化性組成物-Cを得た。

上記、合成工程1~5によって得られたケイ素含有硬化性組成物-Cの、E型粘度計を用いて測定した25°C(室温)における粘度は、16Pa・Sであり、良好な流動性があるので、塗布したときは山状に盛り上がりハンドリング性に優れている。

[0129] 次に、あらかじめ製作したSiCホットダイオード52を金シリコンの高融点半田を用いて、金属キャップ70の内側面に窒化アルミニウム絶縁板71を介して半田付けする。次にリードボンディング装置を用いて直径80ミクロンメートルの金のリード線73でアノード電極72とアノード端子74を接続する。またカソード電極75を金のリード線76でカソード端子77に接続する。次に前記のケイ素含有硬化性組成物-CをSiCホットダイオード52、リード線73、76のSiCホットダイオード52との接続部近傍を包み込むように厚く塗布する。ケイ素含有硬化性組成物-Cは室温(25°C)で良好な流動性があり、塗布したときは山状に盛り上がる。最後に金属キャップ70と支持体67を、SiCホットダイオード52の受光部80がGaN-npnバイポーラトランジスタ51の発光窓60に対向し

、且つ両者を組み込んでいる各々の山状のケイ素含有硬化性組成物-Cの頂部が接するように組合わせて、窒素雰囲気中で溶接しパッケージを構成する。その後パッケージを200°C程度の所定の温度に加熱してケイ素含有硬化性組成物-Cをある程度の柔軟性を有する状態に硬化させて被覆体81を形成する。以上の工程により本実施例の光結合ワイドギャップパワー半導体装置が完成する。

[0130] 第3実施例の光結合ワイドギャップパワー半導体装置の動作の一例を次に示す。まず、GaN-npnバイポーラトランジスタ51のコレクタ端子68の電位をエミッタ端子65よりも高電位にして順方向バイアス状態にする。そしてベース端子62の電位をエミッタ端子65と同電位にすると、電流が流れないオフ状態が維持される。耐電圧は2.5 kV以上で高耐電圧を実現できた。SiCホトダイオード52はアノード端子74の電位をカソード端子77よりも低電位にして逆方向バイアス状態しておく。

[0131] オンオフ駆動は次のようにする。ベース端子62の電位をエミッタ端子65の電位よりも高電位にし、ベース端子62からエミッタ端子65に向かうベース電流を流す。これにより、エミッタ電極59から電子が注入されてGaN-npnバイポーラトランジスタ51がオン状態になり、約390~570nmの間の波長の光50が発生する。この光50はSiCホトダイオード52で受光され、光量に対応した量の光電流がアノード端子74とカソード端子77間を流れる。

[0132] GaN-npnバイポーラトランジスタ51のオン状態のときに、ベース端子62の電位をエミッタ端子65と同電位か低電位にすると電子の注入が止まり、コレクタ電極66とエミッタ電極59間を流れる電流は遮断され、発光も停止する。SiCホトダイオード52は、光がなくなるので光電流がなくなりオフ状態になる。

本実施例の光結合ワイドギャップパワー半導体装置では、SiCホトダイオード52の光電流に基づいて、GaN-npnバイポーラトランジスタ51の電流を検出することができる。SiCホトダイオード52のアノード端子74とカソード端子77との間の電圧は比較的低いので、低電圧の測定手段(電圧計や電圧測定回路など)によって、数kVの高電圧が印加されているGaN-npnバイポーラトランジスタ51の動作状態を検出できる。

[0133] 本実施例のGaN-npnバイポーラトランジスタ51の耐電圧は約3.1kVであり、25

0°Cの高温においてもこの耐電圧を維持できた。2. 5kVの逆電圧印加時のリーク電流密度は $4 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 以下と良好であった。また、GaN-npnバイポーラトランジスタ51とSiCホトダイオード52間の絶縁耐圧は5kV以上であり、5kVでのリーク電流は $1 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ 以下であった。温度250°Cで連続1000時間の電圧印加試験をした後でも、リーク電流の増加は測定誤差の範囲内の微少な値であった。本実施例の光結合ワイドギャップパワー半導体装置は、2. 5kV以上の高耐電圧を有するにもかかわらず、 150 A/cm^2 の高電流密度で電流を流すことができた。また200°Cの高温雰囲気中で600時間連続して通電した後でも合成高分子化合物の被覆体81が変形したり、クラックや白濁が生じてはいなかった。また、温度80°C、湿度85%の高温高湿度雰囲気中で250時間通電した後でも、合成高分子化合物の被覆体81が変形したりクラックや白濁が生じてはいなかった。温度200°C、電流密度 150 A/cm^2 で通電時の順方向電圧は5. 1Vであり試験前後の変化は測定誤差範囲の小さな値であった。前記の試験後に2. 5kVの導電圧を印加したときのリーク電流密度は温度250°Cで $5 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ 以下であり、試験前に比べてほとんど変化がなかった。破断試験をしたところ、合成高分子化合物の被覆体81は、GaN-npnバイポーラトランジスタ51の側面に露出したGaNにも強固に付着していることが確認できた。なおターンオン時間は0. 08マイクロ秒、ターンオフ時間は0. 14マイクロ秒と高速であり、このスイッチング時間にも試験前後の変化はみられなかった。

[0134] 以上、第1から第3の3つの実施例を説明したが、本発明はさらに多くの適用範囲あるいは派生構造をカバーするものである。例えばSi半導体およびワイドギャップ半導体の、MOSFETや接合FET、SITやIGBT、MOSサイリス等にも適用可能である。更に高周波高出力MESFETやラテラルMOSFETおよび接合FET、HEMTなどにも適用可能である。

[0135] 前記各実施例では、SiCやGaNを用いた素子や受光素子の場合のみを述べたが、本発明は他のワイドギャップ半導体材料や化合物半導体を用いた素子にも適用できる。特に、ダイヤモンド、ガリウムリンワイドギャップ半導体材料を用いた素子にも有効に適用できる。

[0136] また各々の半導体領域の極性のn型をp型に、p型をn型に逆転させた構成の半導

体装置にも当然ながら適用できる。

[0137] 第1及び第2実施例では金属キャップ43、70を用いたTO型のパッケージの半導体装置について説明したが、本発明は金属キャップでない高耐熱樹脂キャップの半導体装置にも適用できる。また半導体装置の構成はTO型以外の、スタッド型や平型、高耐熱樹脂を用いたSIP型、Siのパワーモジュールで一般的なモールド型の構成でもよい。図1及び図2のパッケージには、それぞれ1つの半導体素子が収納されているが、1つのパッケージ内の半導体素子の数は複数であってもよい。複数の半導体素子が収納されている場合には、個々の半導体素子をそれぞれ合成高分子化合物の被覆体で被覆するのが好ましいが、各半導体素子間の電位差がそれほど大きくない場合は、複数の半導体素子を1つの被覆体で被覆してもよい。第3実施例では光結合半導体装置を例示したが、発光半導体素子のみを有する半導体装置、又は受光半導体素子のみを有する半導体装置にも同様に適用することができる。また、半導体装置以外の高耐熱かつ高耐電圧特性を必要とする、電力装置、例えば変圧器、接触器、切替器などにも適用できることは言うまでもない。

請求の範囲

- [1] 少なくとも1つの半導体素子を備え、前記半導体素子と、前記半導体素子を外部の機器に電氣的に接続するための電気接続手段の少なくとも一部分とを、合成高分子化合物で被覆した、半導体装置であって、

前記合成高分子化合物は、下記の(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の、各ケイ素含有重合体と、下記の(D)成分の触媒とを、含有するケイ素含有硬化性組成物を、熱硬化させた硬化物であり、

前記(A)成分は、 Si-R^1 、 Si-O-R^2 及び $\text{Si-R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、 Si-O-Si 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり[前記 R^1 及び R^2 はアルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい炭素数2~20のアルケニル基であり、前記 R^3 は炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、前記 R^4 は水素またはメチル基である]、

前記(B)成分は、 Si-H 基を有し、 Si-O-Si 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり、

前記(C)成分は、 Si-R^1 、 Si-O-R^2 及び $\text{Si-R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、さらに Si-H 基を有し、 Si-O-Si 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり、

前記(D)成分は、白金系触媒である硬化反応触媒である、

ことを特徴とする半導体装置。

- [2] 少なくとも1つの半導体素子を備え、前記半導体素子と、前記半導体素子を外部の機器に電氣的に接続するための電気接続手段の少なくとも一部分とを、合成高分子化合物で被覆した、半導体装置であって、

前記合成高分子化合物は、下記の(A)成分及び(B)成分の各ケイ素含有重合体と、下記の(D)成分の触媒とを、含有するケイ素含有硬化性組成物を、熱硬化させた硬化物であり、

前記(A)成分は、 Si-R^1 、 Si-O-R^2 及び $\text{Si-R}^3\text{-OCOC(R}^4\text{)=CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、 Si-O-Si 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり[前記 R^1 及び R^2 はアルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい炭素数2~20のアルケニル基であり、前記 R^3 は炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、前記 R^4 は水素またはメチル基である]、

前記(B)成分は、 Si-H 基を有し、 Si-O-Si 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり、

前記(D)成分は、白金系触媒である硬化反応触媒である、
ことを特徴とする半導体装置。

- [3] 少なくとも1つの半導体素子を備え、前記半導体素子と、前記半導体素子を外部の機器に電気的に接続するための電気接続手段の少なくとも一部分とを、合成高分子化合物で被覆した、半導体装置であって、

前記合成高分子化合物は、下記の(A)成分及び(B)成分のいずれか一方のケイ素含有重合体と、下記の(C)成分のケイ素含有重合体と、下記の(D)成分の触媒とを、含有するケイ素含有硬化性組成物を、熱硬化させた硬化物であり、

前記(A)成分は、 Si-R^1 、 Si-O-R^2 及び $\text{Si-R}^3\text{-OCOC(R}^4\text{)=CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、 Si-O-Si 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり[前記 R^1 及び R^2 はアルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい炭素数2~20のアルケニル基であり、前記 R^3 は炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、前記 R^4 は水素またはメチル基である]、

前記(B)成分は、 Si-H 基を有し、 Si-O-Si 結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり、

前記(C)成分は、 Si-R^1 、 Si-O-R^2 及び $\text{Si-R}^3\text{-OCOC(R}^4\text{)=CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、さらに Si-H 基を有し、 Si-O

—Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり、

前記(D)成分は、白金系触媒である硬化反応触媒である、
ことを特徴とする半導体装置。

- [4] 少なくとも1つの半導体素子を備え、前記半導体素子と、前記半導体素子を外部の機器に電氣的に接続するための電気接続手段の少なくとも一部分とを、合成高分子化合物で被覆した、半導体装置であって、

前記合成高分子化合物は、下記の(C)成分のケイ素含有重合体と下記の(D)成分の触媒とを含有するケイ素含有硬化性組成物を、熱硬化させた硬化物であり、

前記(C)成分は、 Si-R^1 、 Si-O-R^2 及び $\text{Si-R}^3-\text{OCOC}(\text{R}^4)=\text{CH}_2$ の群から選ばれる一種または二種以上の反応基(A')を有し、さらにSi-H基を有し、Si-O—Si結合による橋かけ構造を一箇所以上有し、重量平均分子量1000以下の成分が20重量%以下である、ケイ素含有重合体であり[前記 R^1 及び R^2 はアルキレン基及び/またはアリーレン基を含んでもよい炭素数2~20のアルケニル基であり、前記 R^3 は炭素数1~9のアルキレン基及び/またはアリーレン基であり、前記 R^4 は水素またはメチル基である]、

前記(D)成分は、白金系触媒である硬化反応触媒である、
ことを特徴とする半導体装置。

- [5] 前記合成高分子化合物の前記ケイ素含有硬化性組成物に、前記(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の内の、含有されている成分のアリール基及びアリーレン基の合計含有量が、0.1~50重量%であることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の半導体装置。

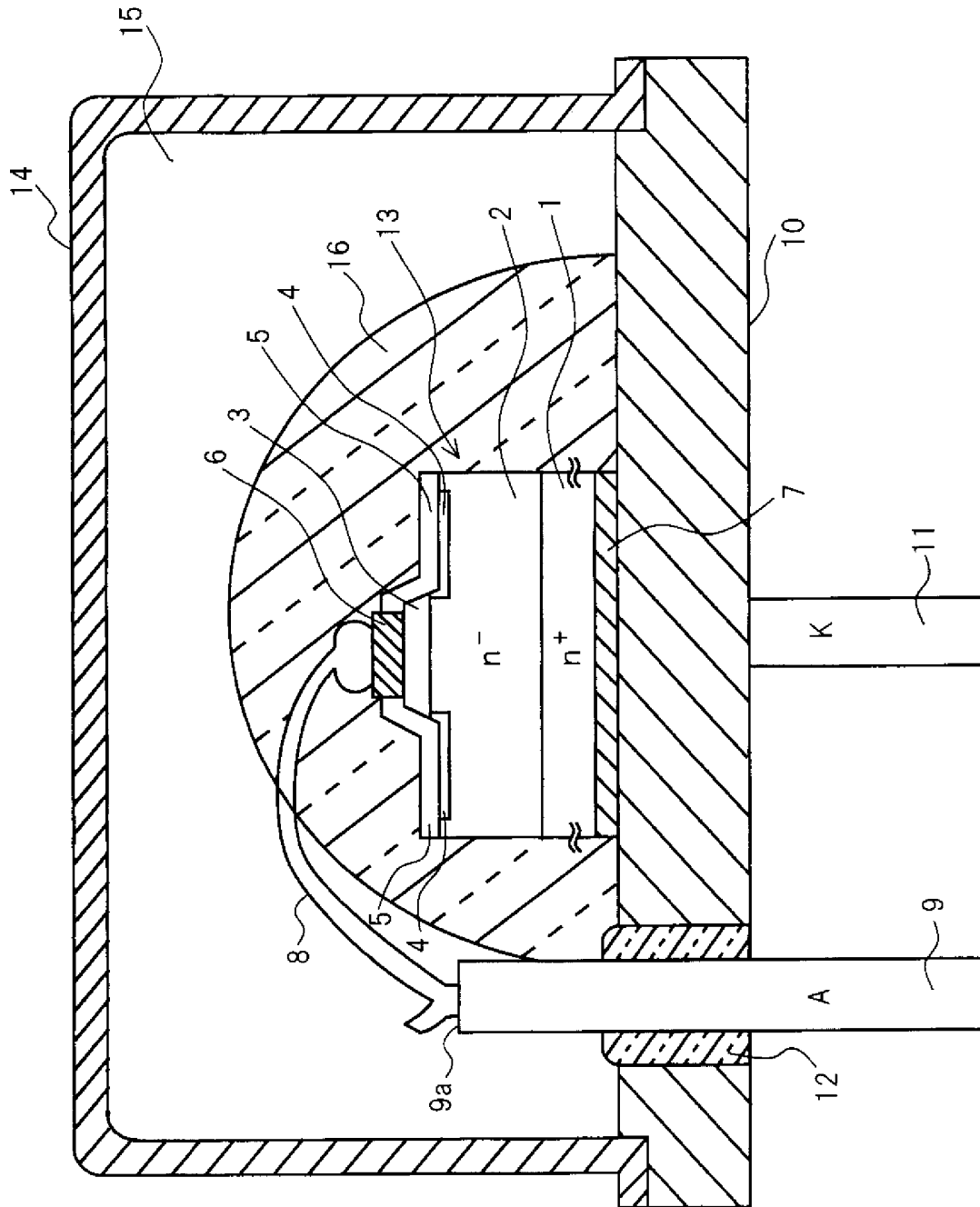
- [6] 前記合成高分子化合物の前記ケイ素含有硬化性組成物が含有する、前記(A)成分と(B)成分の、アリール基及びアリーレン基を合わせた含有量の比率[(A)成分のアリール基及びアリーレン基の合計含有量:(B)成分のアリール基及びアリーレン基の合計含有量]は、重量比で、0.5~1.5:0.5~1.5であることを特徴とする請求項2記載の半導体装置。

- [7] 前記合成高分子化合物の前記ケイ素含有硬化性組成物は、更に(E)成分として、

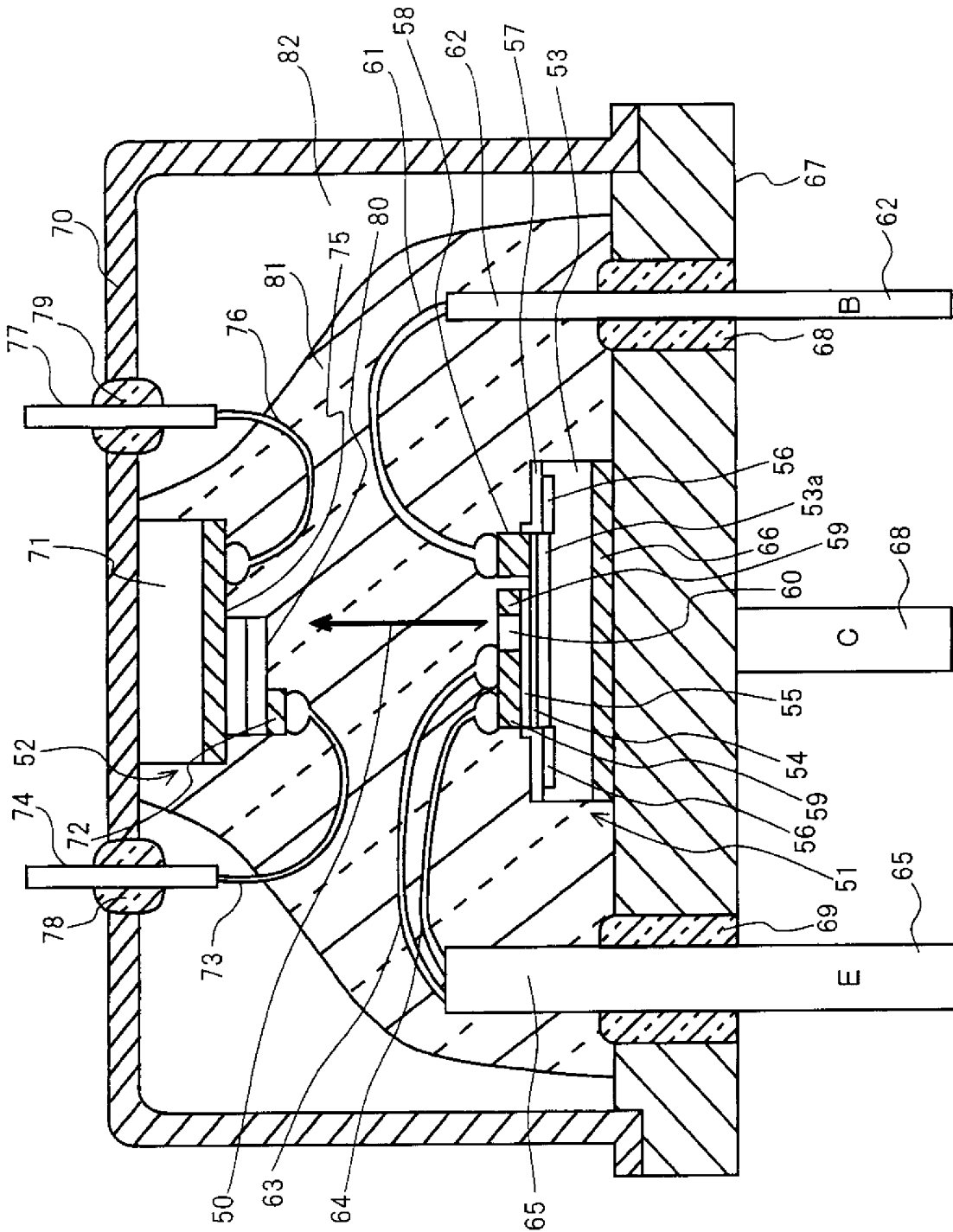
金属酸化物の微粉末を含有することを特徴とする請求項1から6のいずれか1項に記載の半導体装置。

- [8] 前記ケイ素含有硬化性組成物が含有する金属酸化物は、アルミニウム(Al)、バリウム(Ba)、カルシウム(Ca)、鉄(Fe)、カリウム(K)、リチウム(Li)、亜鉛(Zn)、マグネシウム(Mg)、ナトリウム(Na)、シリコン(Si)の群から選択した少なくとも1つの金属の酸化物であることを特徴とする請求項7記載の半導体装置。
- [9] 前記半導体素子が、ワイドギャップ半導体のSiC又はGaNを用いたSiC半導体素子又はGaN半導体素子であることを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の半導体装置。
- [10] 前記半導体素子が、ワイドギャップ半導体受光素子及びワイドギャップ半導体発光素子の少なくとも一方を有することを特徴とする請求項1から8のいずれか1項に記載の半導体装置。

[図1]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L23/29 (2006.01), C08L83/05 (2006.01), C08L83/07 (2006.01)		
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) H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01), H01L33/00 (2006.01), C08L83/04 (2006.01) - C08G83/08 (2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X <u>Y</u>	JP 2004-186168 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Par. Nos. [0006] to [0034] & EP 1424363 A1 & US 2004/0116640 A1	2, 5-10 <u>1</u>
X <u>Y</u>	JP 3-252458 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 11 November, 1991 (11.11.91), Page 2, upper right column, line 1 to page 5, lower left column, line 19 & EP 0444960 A2	3, 4 <u>1</u>
A	JP 2000-345046 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 12 December, 2000 (12.12.00), Par. Nos. [0005] to [0025] & EP 1041117 A2 & US 6369185 B1	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"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	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"&" document member of the same patent family	
"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		
Date of the actual completion of the international search 28 November, 2005 (28.11.05)	Date of mailing of the international search report 06 December, 2005 (06.12.05)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/016319

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-2922 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 09 January, 2001 (09.01.01), Par. Nos. [0007] to [0046] (Family: none)	1-10
A	JP 9-169908 A (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd.), 30 June, 1997 (30.06.97), Par. Nos. [0007] to [0032] & EP 0769528 A2	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. **H01L23/29** (2006.01), **C08L83/05** (2006.01), **C08L83/07** (2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. **H01L23/29** (2006.01), **H01L23/31** (2006.01), **H01L33/00** (2006.01),
C08L83/04 (2006.01)-**C08G83/08** (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2004-186168 A (信越化学工業株式会社) 2004.07.02, 【0006】 - 【0034】 & EP 1424363 A1 & US 2004/0116640 A1	2, 5-10 1
X Y	JP 3-252458 A (信越化学工業株式会社) 1991.11.11, 第2頁右上欄第1行-第5頁左下欄第19行 & EP 0444960 A2	3, 4 1
A	JP 2000-345046 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 2000.12.12, 【0005】 - 【0025】 & EP 1041117 A2 & US 6369185 B1	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 28.11.2005	国際調査報告の発送日 06.12.2005
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 酒井 英夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3471	4R 9631
--	--	---------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-2922 A (信越化学工業株式会社) 2001.01.09, 【0007】-【0046】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 9-169908 A (東レ・ダウコーニング・シリコン株式会社) 1997.06.30, 【0007】 - 【0032】 & EP 0769528 A2	1-10