

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-2234

(P2007-2234A)

(43) 公開日 平成19年1月11日(2007.1.11)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8L 83/07 (2006.01)	CO8L 83/07	4J002
CO8K 5/5415 (2006.01)	CO8K 5/5415	4M109
CO8K 5/3492 (2006.01)	CO8K 5/3492	
CO8K 5/5419 (2006.01)	CO8K 5/5419	
CO8L 83/05 (2006.01)	CO8L 83/05	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-142331 (P2006-142331)	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成18年5月23日 (2006.5.23)	(74) 代理人	100079304 弁理士 小島 隆司
(31) 優先権主張番号	特願2005-155797 (P2005-155797)	(74) 代理人	100114513 弁理士 重松 沙織
(32) 優先日	平成17年5月27日 (2005.5.27)	(74) 代理人	100120721 弁理士 小林 克成
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100124590 弁理士 石川 武史
		(72) 発明者	柏木 努 群馬県安中市松井田町人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性シリコンゴム組成物及び半導体装置

(57) 【要約】

【課題】接着が困難であるPPA、LCP等の熱可塑性プラスチックからなる各種パッケージの材料や、Ag、Au、Ni、Pd等の金属からなる電極に対しても十分な接着強度を与え、かつ透明性を有する硬化物を与える硬化性シリコンゴム組成物、及びこの組成物の硬化物により封止された半導体装置を提供する。

【解決手段】(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサン、(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C) アルミニウム金属系重合触媒、(D) 白金族金属系触媒、(E) 接着付与成分を含有して成ることを特徴とする硬化性シリコンゴム組成物、及びこの組成物の硬化物で封止した半導体装置。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- (A) ビニル基含有オルガノポリシロキサン、
- (B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン、
- (C) アルミニウム金属系重合触媒、
- (D) 白金族金属系触媒、
- (E) 接着付与成分

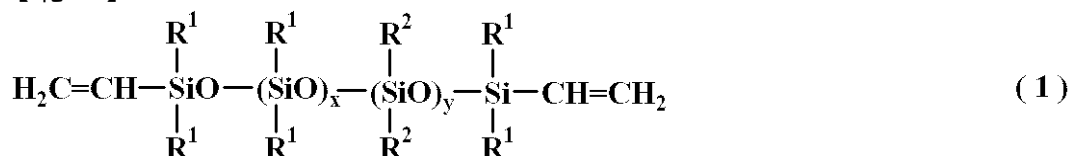
を含有して成ることを特徴とする硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 2】

- (A) 成分が、下記一般式(1)

10

【化 1】



(式中、 R^1 は互いに同一又は異種の非置換もしくは置換一価炭化水素基、 R^2 は互いに同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換一価炭化水素基であり、 x 、 y は0又は正の整数であり、 $x+y$ はこのオルガノポリシロキサンの25℃の粘度を10~1,000,000 mPa·sとする数である。)

20

で表される一分子中に2個以上の脂肪族不飽和結合を有し、粘度が25℃で10~1,000,000 mPa·sであるオルガノポリシロキサンと、 SiO_2 単位、 $\text{R}^3_k \text{R}^4_p \text{SiO}_{0.5}$ 単位及び $\text{R}^3_q \text{R}^4_r \text{SiO}_{0.5}$ 単位からなるレジン構造のオルガノポリシロキサン(但し、上記式において、 R^3 はビニル基又はアリル基、 R^4 は脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、 k は2又は3、 p は0又は1で、 $k+p=3$ 、 q は0又は1、 r は2又は3で、 $q+r=3$ である。)とからなり、後者のオルガノポリシロキサンの含有量が、(A)成分中20~70質量%である請求項1記載の硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 3】

(C)成分のアルミニウム金属系重合触媒が、アルミニウム金属キレート化合物である請求項1又は2記載の硬化性シリコーンゴム組成物。

30

【請求項 4】

(E)成分の接着付与成分が、ケイ素原子に結合した水素原子、ケイ素原子に結合したアルケニル基、アルコキシシリル基、及びエポキシ基から選ばれる官能性基を少なくとも2種含有する直鎖状又は環状のケイ素原子数4~50個のオルガノシロキサンオリゴマーである請求項1、2又は3記載の硬化性シリコーンゴム組成物。

【請求項 5】

- (E)成分の接着付与成分が、下記一般式(3)

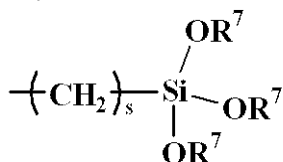
【化 2】



40

(式中、 R^6 は、下記式(4))

【化 3】



で表される有機基又は脂肪族不飽和結合を含有する一価炭化水素基であるが、少なくとも1個は式(4)の有機基であり、 R^7 は水素原子又は炭素数1~6の一価炭化水素基、 s は1~6の整数である。) 10

で示されるイソシアヌレート化合物及び/又はその加水分解縮合物である請求項1, 2又は3記載の硬化性シリコンゴム組成物。

【請求項6】

請求項1乃至5のいずれか1項記載の組成物の硬化物で封止した半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、付加硬化型のシリコンゴム組成物に関するものであり、特にPPA(ポリフタル酸アミド樹脂)、液晶ポリマー(LCP)等の熱可塑性プラスチック、及び銀、金等の電極貴金属などに接着が良好な硬化性シリコンゴム組成物、及びその硬化物で封止された半導体装置に関する。 20

【背景技術】

【0002】

シリコンゴム組成物は、耐候性、耐熱性等の特性や、硬度、伸び等のゴムの性質に優れた硬化物を形成することから種々の用途に使用されている。

【0003】

また、最近、耐熱性の優れた熱可塑性プラスチックとして、PPA(ポリフタル酸アミド樹脂)、LCP(液晶ポリマー)が各種パッケージの材料として検討されており、またフレーム及び電極としてAg、Au、Ni、Pd等の金属が使われているが、これらは比較的接着が困難である。また、これら材料を用いて形成したパッケージ実装の半田条件は、鉛を含まない高温半田に変更されており、これらの高温ストレスや温度サイクル、高温高湿での保存により、パッケージとシリコン樹脂の界面で容易に剥離が発生するといった不具合が多数生じている。 30

【0004】

一般に、付加硬化型のシリコンゴム組成物においては、各種シランカップリング剤の添加により接着の向上を図っているが、このような組成物は十分に反応が終了せず、厳しい条件の試験では剥離が発生してしまう。また、激しい反応を起こすと変色したり、透明にならず、光用途等には使用できなかった。

【0005】

なお、本発明に関連する公知文献としては、下記のものがある。

【特許文献1】特開2003-174059号公報 40

【特許文献2】特開2002-338833号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、接着が困難であるPPA(ポリフタル酸アミド樹脂)、LCP(液晶ポリマー)等の熱可塑性プラスチックからなる各種パッケージの材料や、Ag、Au、Ni、Pd等の金属からなる電極に対しても十分な接着強度を与え、かつ透明性を有する硬化物を与える硬化性シリコンゴム組成物、及びこの組成物の硬化物により封止された半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】 50

【0007】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、(A)ビニル基含有オルガノポリシロキサン、(B)オルガノハイドロジェンポリシロキサン、(C)アルミニウム金属キレート触媒などのアルミニウム金属系重合触媒、(D)白金族金属系触媒、及び(E)接着付与成分として、例えばオルガノオキシシリル変性イソシアヌレート化合物及び/又はその加水分解縮合物(オルガノシロキサン変性イソシアヌレート化合物)やエポキシ基含有シランカップリング剤などの公知の接着助剤を含有して成る硬化性シリコーンゴム組成物が、PPA、LCP等の熱可塑性プラスチックからなる各種パッケージの材料や、Ag、Au、Ni、Pd等の金属からなる電極などの接着が困難である基材に対しても十分な接着強度を有し、透明性に優れた硬化物となり得、この組成物の硬化物により封止された半導体装置は、信頼性に優れることを見出し、本発明をなすに至った。

10

【0008】

従って、本発明は、

- (A) ビニル基含有オルガノポリシロキサン、
- (B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン、
- (C) アルミニウム金属系重合触媒、
- (D) 白金族金属系触媒、
- (E) 接着付与成分

を含有して成ることを特徴とする硬化性シリコーンゴム組成物、及びこの組成物の硬化物で封止した半導体装置を提供する。

20

【発明の効果】

【0009】

本発明の硬化性シリコーンゴム組成物は、今まで非常に接着困難であったAg、PPA等の基板に対して有効な接着性を付与し、この組成物の硬化物により封止された半導体装置は、厳しい信頼性試験に耐えうる半導体装置となり得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

(A) ビニル基含有オルガノポリシロキサン

本発明のベース成分であるビニル基含有オルガノポリシロキサン(A)としては、一分子中に2個以上の、ビニル基、アリル基等の炭素数2~8、特に2~6のアルケニル基で代表される脂肪族不飽和結合を有し、粘度が25で10~1,000,000mPa・s、特に100~100,000mPa・sの基本的に直鎖状のオルガノポリシロキサンを用いることが好ましい。この直鎖状オルガノポリシロキサンは、通常主鎖がジオルガノシロキサン単位の繰り返しからなり、分子鎖両末端がトリオルガノシロキシ基で封鎖されたものが一般的であるが、中でも下記一般式(1)で表される分子鎖両末端のケイ素原子上にそれぞれ1~3個のアルケニル基を有する直鎖状オルガノポリシロキサンで、上記でも述べた通り、25における粘度が10~1,000,000mPa・sのものが作業性、硬化性などからより望ましいものである。なお、この直鎖状オルガノポリシロキサンは少量の分岐状構造(三官能性シロキサン単位)を分子鎖中に含有するものであってもよい。

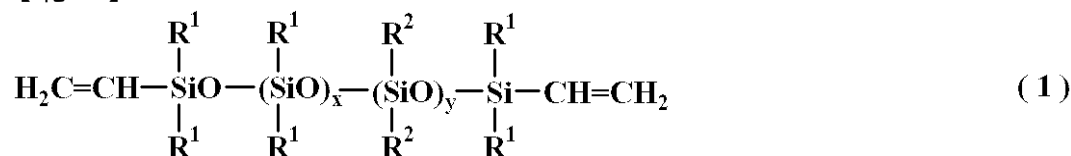
30

40

ここで、本発明において、粘度は回転粘度計等により測定することができる。

【0011】

【化1】



(式中、R¹は互いに同一又は異種の非置換もしくは置換一価炭化水素基、R²は互いに同一又は異種の脂肪族不飽和結合を有さない非置換もしくは置換一価炭化水素基であり、x

50

, y は 0 又は正の整数であり、 $x + y$ はこのオルガノポリシロキサンの 25 の粘度を $10 \sim 1,000,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ とする数である。))

【0012】

ここで、 R^1 の一価炭化水素基としては、炭素数 1 ~ 10、特に 1 ~ 6 のものが好ましく、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、ビニル基、アリル基、プロベニル基、イソプロベニル基、プテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基、オクテニル基等のアルケニル基や、これらの基の水素原子の一部又は全部をフッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、シアノ基等で置換したもの、例えばクロロメチル基、クロロプロピル基、ブromoエチル基、トリフロロプロピル基等のハロゲン置換アルキル基やシアノエチル基等が挙げられる。

10

また、 R^2 の一価炭化水素基としても、炭素数 1 ~ 10、特に 1 ~ 6 のものが好ましく、上記 R^1 の具体例と同様のものが例示できるが、但しアルケニル基は含まない。

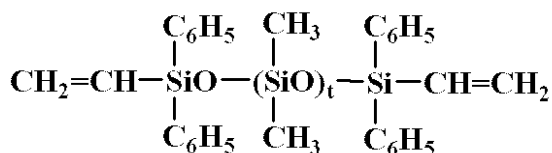
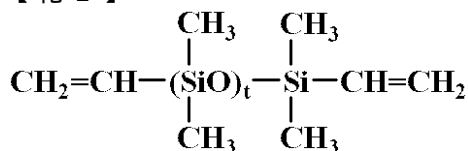
x, y は、一般的には $0 < x + y \leq 10,000$ を満足する 0 又は正の整数であり、好ましくは $5 \leq x + y \leq 2,000$ で、 $0 < x / (x + y) \leq 0.2$ を満足する整数である。

【0013】

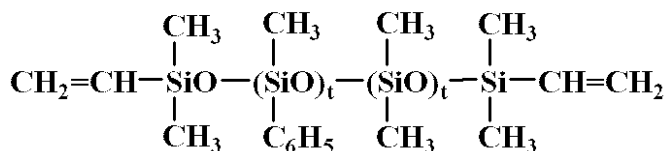
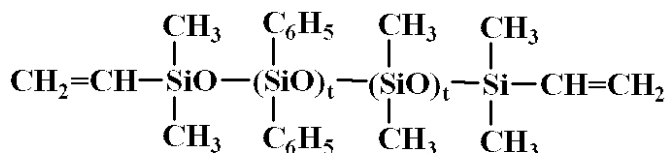
(A) 成分として具体的には、下記のを例示することができる。

20

【化2】



30

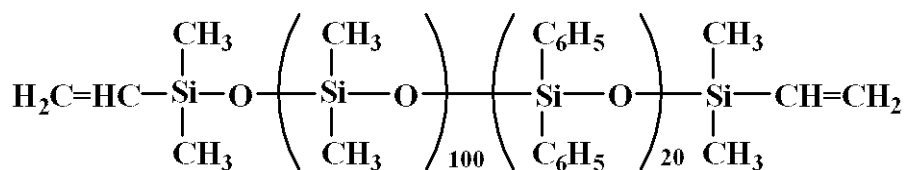
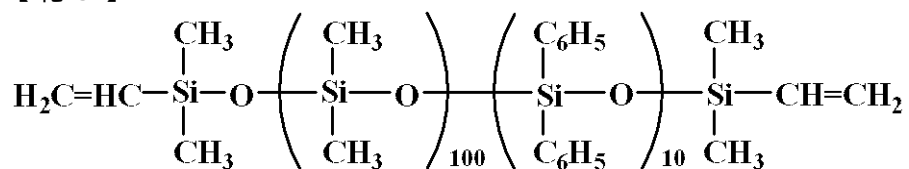


40

(上記式において、 t はそれぞれ独立に $8 \sim 2,000$ の整数である。)

【0014】

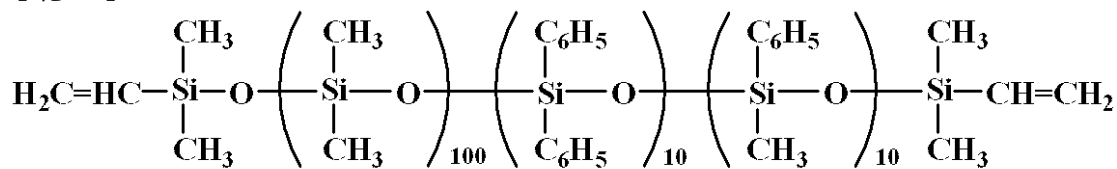
【化 3】



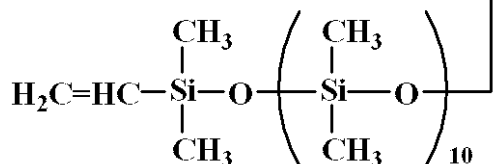
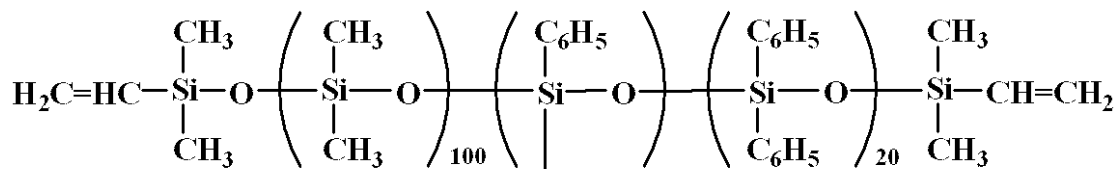
10

【 0 0 1 5】

【化 4】



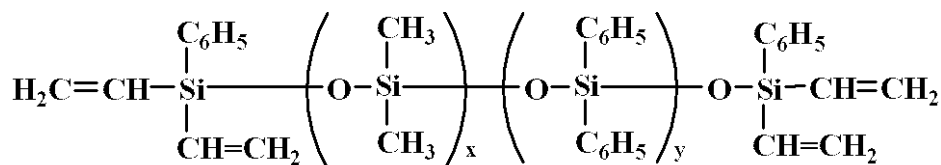
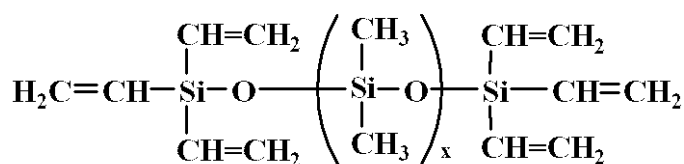
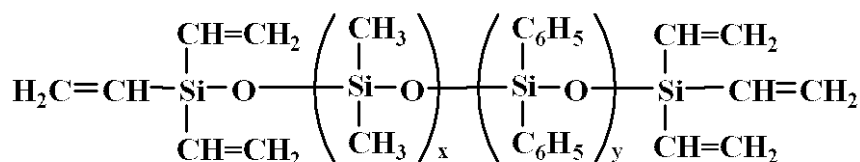
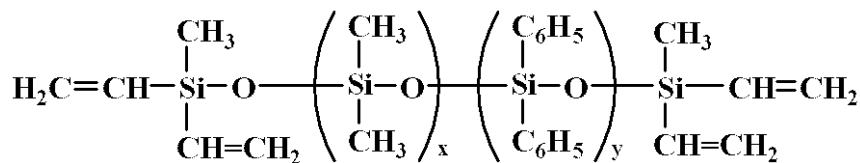
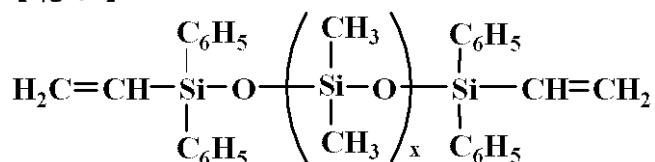
20



30

【 0 0 1 6】

【化5】



(上記式において、x, yは上述した通りである。)

【0017】

また、本発明においては、レジン構造のオルガノポリシロキサンを上記のオルガノポリシロキサンと併用して使用することができる。このレジン構造（即ち、三次元網状構造）のオルガノポリシロキサンは、 SiO_2 単位、 $\text{R}^3_k\text{R}^4_p\text{SiO}_{0.5}$ 単位及び $\text{R}^3_q\text{R}^4_r\text{SiO}_{0.5}$ 単位からなるレジン構造のオルガノポリシロキサン（但し、上記式において、 R^3 はビニル基又はアリル基、 R^4 は脂肪族不飽和結合を含まない一価炭化水素基であり、kは2又は3、pは0又は1で、 $k+p=3$ 、qは0又は1、rは2又は3で、 $q+r=3$ である。）であることが好ましい。なお、 R^4 の一価炭化水素基としては、上記 R^2 と同様の炭素数1~10、特に1~6のものが挙げられる。

【0018】

ここで、レジン構造のオルガノポリシロキサンは、 SiO_2 単位をa単位、 $\text{R}^3_k\text{R}^4_p\text{SiO}_{0.5}$ 単位をb単位、 $\text{R}^3_q\text{R}^4_r\text{SiO}_{0.5}$ 単位をc単位とした場合、これら単位割合は、モル比として、

$$(b+c)/a = 0.3 \sim 3、特に 0.7 \sim 1$$

$$c/a = 0.01 \sim 1、特に 0.07 \sim 0.15$$

であることが好ましく、またこのオルガノポリシロキサンは、GPCによるポリスチレン換算の重量平均分子量が500~10,000の範囲であるものが好適である。

【0019】

なお、このレジン構造のオルガノポリシロキサンは、上記a単位、b単位、c単位に加えて、更に、二官能性シロキサン単位や三官能性シロキサン単位（即ち、オルガノシルセ

10

20

30

40

50

スキオキサン単位)を本発明の目的を損なわない範囲で少量含有するものであってもよい。

【0020】

このようなレジン構造のオルガノポリシロキサンは、各単位源となる化合物を、上記モル割合となるように組み合わせ、例えば酸の存在下で共加水分解を行うことによって容易に合成することができる。

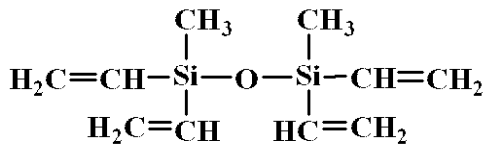
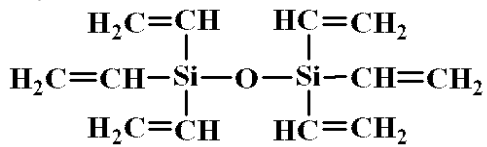
【0021】

ここで、前記 a 単位源としては、ケイ酸ソーダ、アルキルシリケート、ポリアルキルシリケート、四塩化ケイ素等を例示することができる。

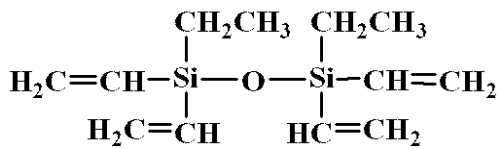
【0022】

また、b 単位源としては、下記のを例示することができる。

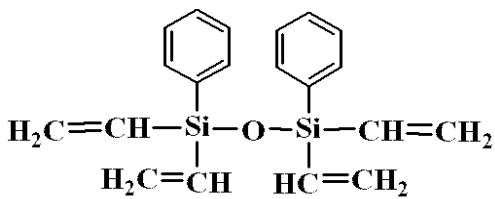
【化 6】



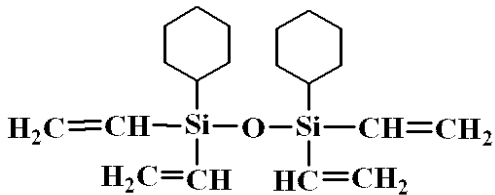
10



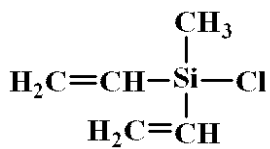
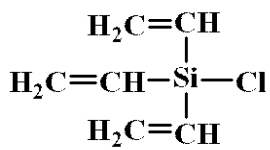
20



30



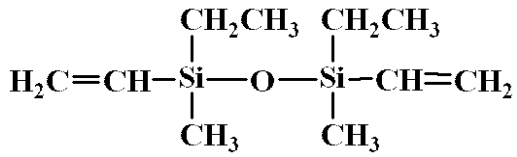
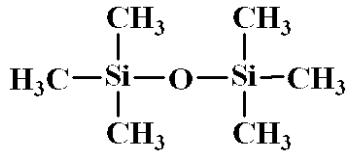
40



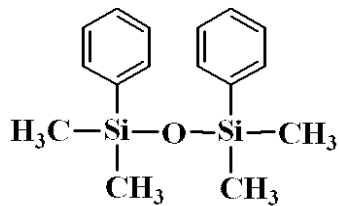
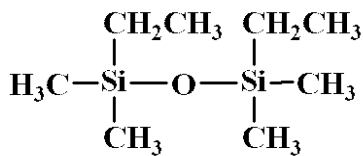
【 0 0 2 3 】

更に、c 単位源としては、下記のを例示することができる。

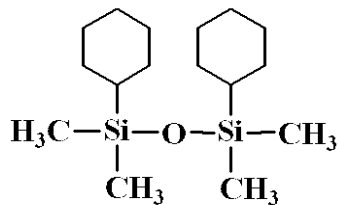
【化 7】



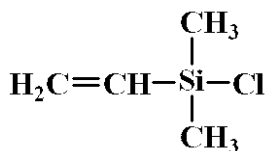
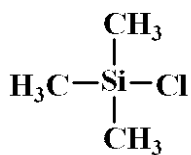
10



20



30



40

【 0 0 2 4 】

上記レジン構造のオルガノポリシロキサンは、硬化物の物理的強度及び表面のタック性を改善するために配合されるものであり、(A)成分中、20～70質量%の量で配合されることが好ましく、より好ましくは30～60質量%の量で配合される。レジン構造のオルガノポリシロキサンの配合量が少なすぎると、上記効果が十分達成されない場合があり、多すぎると、組成物の粘度が著しく高くなったり、硬化物にクラックが発生し易くなる場合がある。

【 0 0 2 5 】

(B) オルガノハイドロジェンポリシロキサン

50

(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、架橋剤として作用するものであり、該成分中のSiH基と(A)成分中のビニル基とが付加反応することにより硬化物を形成するものである。かかるオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子(即ち、SiH基)を2個以上有するものであればいずれのものでもよいが、特に下記平均組成式(2)



(式中、 R^5 は脂肪族不飽和結合を含有しない同一又は異種の非置換もしくは置換の一価炭化水素基であり、 a 及び b は、 $0.001 < a < 2$ 、 $0.7 < b < 2$ 、かつ $0.8 < a + b < 3$ を満たす数である。)

で表され、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)を少なくとも2個(通常2~300個)、好ましくは3個以上(例えば3~200個)有するものが好適に用いられる。

【0026】

ここで、上記式(2)中の R^5 は、脂肪族不飽和結合を含有しない同一又は異種の非置換もしくは置換の炭素数1~10、特に炭素数1~7の一価炭化水素基であることが好ましく、例えば、メチル基等の低級アルキル基、フェニル基等のアリール基など、前述の一般式(1)の置換基 R^2 で例示したものが挙げられる。また、 a 及び b は、 $0.001 < a < 2$ 、 $0.7 < b < 2$ 、かつ $0.8 < a + b < 3$ を満たす数であり、好ましくは $0.05 < a < 1$ 、 $0.8 < b < 2$ 、かつ $1 < a + b < 2.7$ となる数である。ケイ素原子に結合した水素原子の位置は特に制約はなく、分子の末端でも途中でもよい。

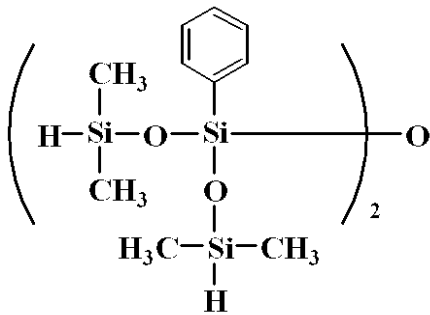
【0027】

上記オルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)メチルシラン、トリス(ジメチルヒドロジェンシロキシ)フェニルシラン、1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンポリシロキサン、両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、両末端ジメチルヒドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルヒドロジェンシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体、両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルヒドロジェンシロキサン・ジフェニルシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位とから成る共重合体、 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位と $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 単位とから成る共重合体などが挙げられる。

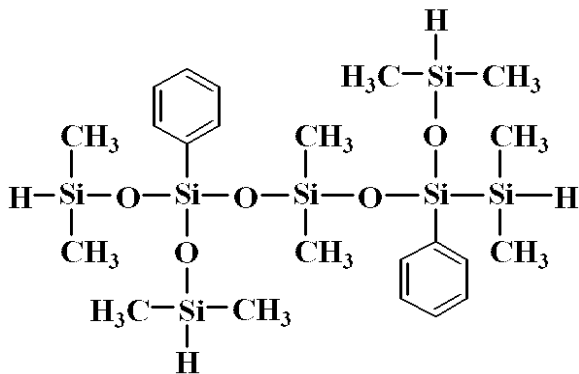
【0028】

また、下記構造で示されるような化合物も使用することができる。

【化 8】



10



20

【0029】

このオルガノヒドロジェンポリシロキサンの分子構造は、直鎖状、環状、分岐状、三次元網状構造のいずれであってもよいが、一分子中のケイ素原子の数（又は重合度）は3～1,000、特に3～300程度のもを使用することができる。

【0030】

このようなオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、通常、 R^5SiHCl_2 、 $(R^5)_3SiCl$ 、 $(R^5)_2SiCl_2$ 、 $(R^5)_2SiHCl$ （ R^5 は、前記の通りである）のようなクロロシランを加水分解するか、加水分解して得られたシロキサンを平衡化することにより得ることができる。

30

【0031】

なお、このオルガノヒドロジェンポリシロキサンの配合量は、上記（A）成分の硬化有効量であり、特にそのSiH基が（A）成分中のアルケニル基（例えばビニル基）の合計量当たり0.1～4.0、特に好ましくは1.0～3.0、更に好ましくは1.2～2.8のモル比で使用されることが好ましい。0.1未満では硬化反応が進行せず、シリコーンゴム硬化物を得ることが困難となる場合があり、4.0を超えると、未反応のSiH基が硬化物中に多量に残存するおそれがあるため、ゴム物性が経時的に変化する原因となる場合が生じる。

【0032】

（C）アルミニウム金属系重合触媒

本発明の（C）成分であるアルミニウム金属系重合触媒は、接着付与成分中のエポキシ基、アルコキシ基等の後述する接着付与成分の官能性基を重合させるものであり、アルミニウム金属系重合触媒として、具体的には、三水酸化アルミニウム、あるいは、アルミニウムアルコラート、アルミニウムアシレート、アルミニウムアシレートの塩、アルミノシロキシ化合物及びアルミニウム金属キレート化合物からなる群から選択される有機アルミニウム化合物が例示されるが、特にアルミニウム金属キレート化合物が好ましい。

40

【0033】

このようなアルミニウム金属キレート化合物からなる触媒としては、市販品を使用することができ、例えば、ACS、ケロープEB-2（いずれも、ホープ製薬（株）製商品名）等が挙げられる。

50

【0034】

このアルミニウム金属系重合触媒の配合量は触媒量であり、この触媒量としては(A)成分と(E)成分との合計に対して0.005~10質量%、より望ましくは0.05~2質量%である。0.005質量%未満では十分な効果が得られない場合があり、10質量%を超えると、樹脂の硬化特性(硬度、外観等)に影響を及ぼす場合がある。

【0035】

(D)白金族金属系触媒

本発明に用いられる(D)成分の白金族金属系触媒は、本発明組成物の付加硬化反応を生じさせるために配合されるものであり、この触媒としては、白金系、パラジウム系、ロジウム系等のものがあるが、コスト等の見地から白金、白金黒、塩化白金酸などの白金系のもの、例えば、 $H_2PtCl_6 \cdot mH_2O$ 、 K_2PtCl_6 、 $KHPtCl_6 \cdot mH_2O$ 、 K_2PtCl_4 、 $K_2PtCl_4 \cdot mH_2O$ 、 $PtO_2 \cdot mH_2O$ (mは正の整数)等や、これらと、オレフィン等の炭化水素、アルコール又はビニル基含有オルガノポリシロキサンとの錯体等を例示することができ、これらは単独でも、2種以上の組み合わせでも使用することができる。

【0036】

これらの触媒成分の配合量は、所謂触媒量でよく、通常、前記(A)、(B)成分の合計量に対して白金族金属換算(質量)で0.1~1,000ppm、好ましくは0.5~200ppmの範囲で使用される。

【0037】

(E)接着付与成分

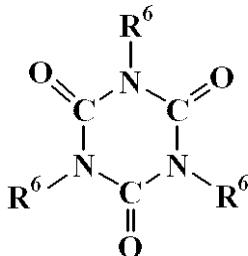
本発明の組成物には、これを硬化して得られる硬化物の接着性を向上させるため、(E)成分として接着付与成分を添加配合する。(E)成分として、具体的には、一分子中にケイ素原子に結合した水素原子(SiH基)、ケイ素原子に結合したアルケニル基(例えばSi-CH=CH₂基)、アルコキシシリル基(例えばトリメトキシシリル基)、エポキシ基(例えばグリシドキシプロピル基、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル基)から選ばれる官能性基を少なくとも2種、好ましくは2又は3種含有する直鎖状又は環状のケイ素原子数4~50個、好ましくは4~20個程度のオルガノシロキサンオリゴマーが挙げられる。

【0038】

また、これに加えて下記一般式(3)で示されるオルガノオキシシリル変性イソシアヌレート化合物及び/又はその加水分解縮合物(オルガノシロキサン変性イソシアヌレート化合物)が好適に使用される。

【0039】

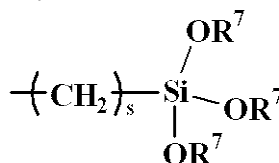
【化9】



(3)

(式中、R⁶は、下記式(4))

【化10】



(4)

で表される有機基又は脂肪族不飽和結合を含有する一価炭化水素基であるが、少なくとも

1個は式(4)の有機基であり、 R^7 は水素原子又は炭素数1~6の一価炭化水素基、 s は1~6、特に1~4の整数である。)

【0040】

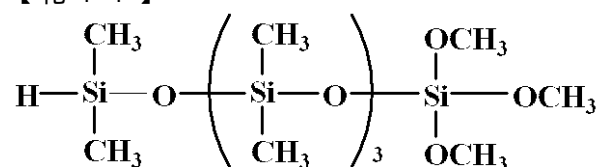
この場合、 R^6 の脂肪族不飽和結合を含有する一価炭化水素基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数2~8、特に2~6のアルケニル基などが挙げられる。また、 R^7 の一価炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基等の上記 R^6 として例示したものと同様のアルケニル基、フェニル基等のアリー

10

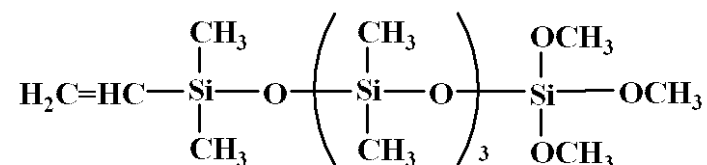
【0041】

(E)成分の接着付与成分としては、下記式に示される化合物が例示される。

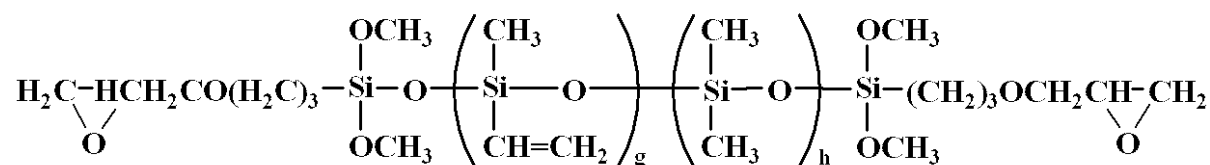
【化11】



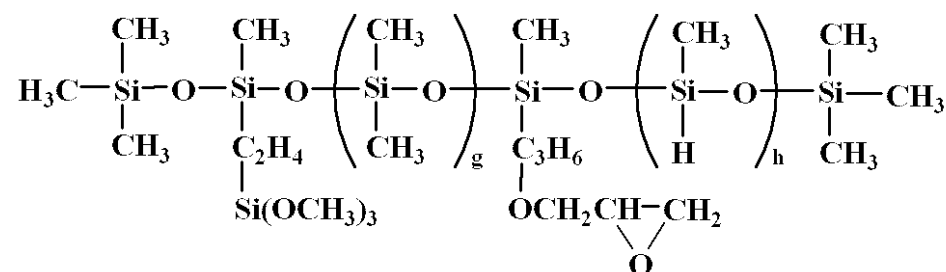
20



30



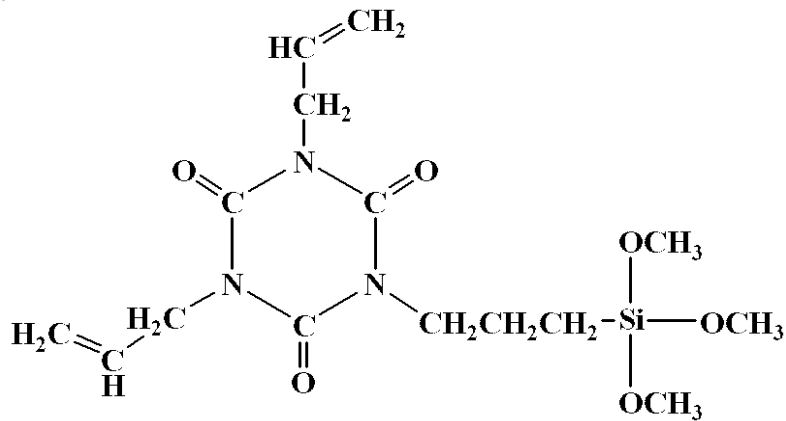
40



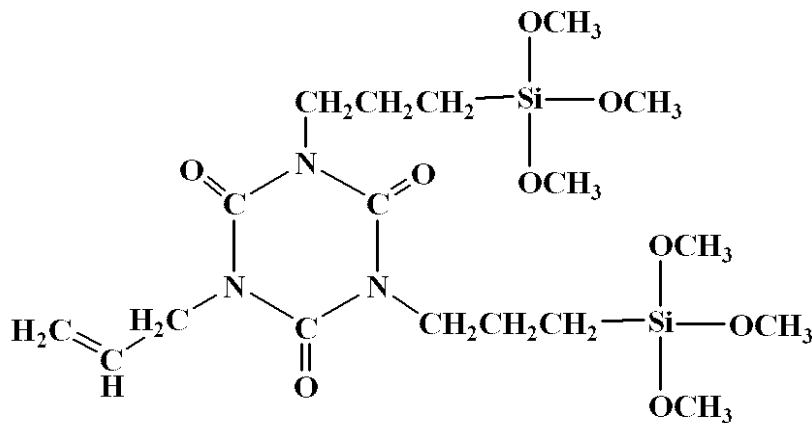
(式中、 g 、 h はそれぞれ $g+h$ が2~50、好ましくは4~20を満足する正の整数である。)

【0042】

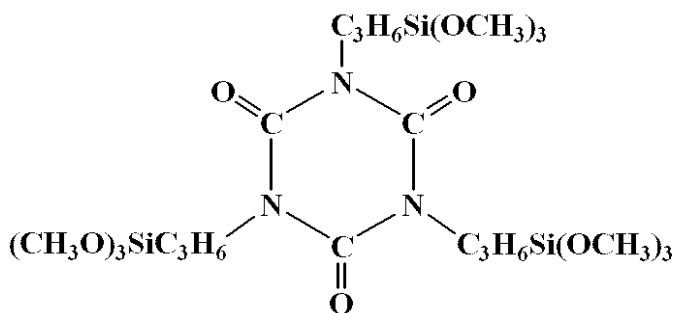
【化 1 3】



10



20



30

【0044】

このような有機ケイ素化合物の内、得られる硬化物の接着性が特に優れている化合物としては、一分子中にケイ素原子結合アルコキシ基とアルケニル基もしくはケイ素原子結合水素原子（SiH基）を有する有機ケイ素化合物である。

40

【0045】

本発明において、接着付与成分の配合量は、（A）成分100質量部に対して、通常10質量部以下の有効量（例えば、0.01～10質量部）、好ましくは0.01～5質量部、より好ましくは0.1～1質量部程度配合することができる。（E）成分の配合量が少なすぎると基材に対する接着性に劣るが、多すぎると硬化物の硬度や表面タック性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0046】

本発明の組成物には、上述した（A）～（E）成分以外にも、必要に応じて、それ自体

50

公知の各種の添加剤を配合することができる。例えば、ヒュームドシリカ、ヒュームド二酸化チタン等の補強性無機充填剤、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、二酸化チタン、酸化第二鉄、カーボンブラック、酸化亜鉛等の非補強性無機充填剤を、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0047】

本発明のシリコンゴム組成物は、上述した各成分を均一に混合することによって調製されるが、通常は、硬化が進行しないように2液に分けて保存され、使用時に2液を混合して硬化を行う。勿論、アセチレンアルコール等の硬化抑制剤を少量添加して1液として用いることもできる。また、2液混合タイプでは(B)成分と(C)成分の同一配合は脱水素反応の危険性から避ける必要がある。

10

なお、得られたシリコンゴム組成物の回転粘度計により測定した25における粘度は、100~10,000,000 mPa·s、特に300~500,000 mPa·s程度が好ましい。

【0048】

この組成物は、必要によって加熱することにより直ちに硬化して、高い透明性をもち且つLCP等のパッケージ材料や金属基板に非常によく接着するため、LED、フォトリソダイオード、CCD、CMOS等の半導体パッケージに汎用用途として広く使用することができる。

なお、硬化条件は特に制限されるものではないが、通常、40~250、好ましくは60~200で5分~10時間、好ましくは30分~6時間程度で硬化することができる。

20

【実施例】

【0049】

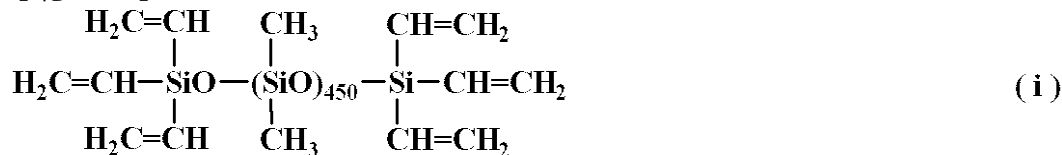
以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、部は質量部を示し、Viはビニル基を示す。

【0050】

[実施例1]

下記式(i)

【化14】



30

で示されるポリシロキサン(VF)50部に、SiO₂単位50モル%、(CH₃)₃SiO_{0.5}単位42.5モル%及びVi₃SiO_{0.5}単位7.5モル%からなるレジン構造のビニルメチルシロキサン(VMQ)50部、SiH基量が前記VF及びVMQ成分中のビニル基の合計量当り1.5倍モルとなる量の下記式(ii)

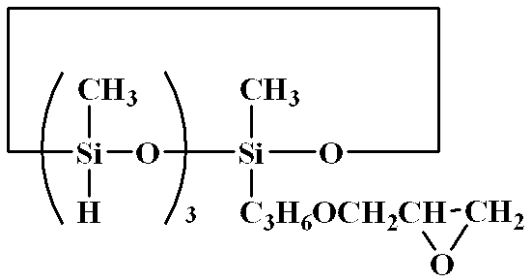
【化15】



40

で示されるオルガノハイドロジェンポリシロキサン、塩化白金酸のオクチルアルコール変性溶液(白金濃度2質量%)0.05部、アルミニウム金属キレート触媒としてホープ製薬製ACS0.1部、及び下記式

【化 1 6】



で示される接着付与成分 1 部を混合し、シリコーンゴム組成物を調製した。

この組成物を、150 / 4 時間にて加熱成型して硬化物を形成し、外観を目視にて観察した。また、JIS K 6301 に準拠して、引張強度、硬度（A 型スプリング試験機を用いて測定）及び伸び率を測定した。

更に、下記に示す方法により、PPA 剪断接着力及び凝集破壊率を測定した。これらの結果を表 1 に示した。

【0051】

[PPA 剪断接着強さの測定]

図 1 に示すように、幅 25 mm の PPA（ポリフタル酸アミド樹脂）製の基材片 1 及び 2 それぞれの一方の端部を、上記で調製した硬化性組成物からなる厚さ 1 mm の組成物層 3 を間に挟んで長さ 10 mm にわたって重ね、150 で 4 時間加熱して組成物層 3 を硬化させた。このようにして作製した試験体を室温にて 12 時間以上放置した後、この試験体の両端 4 と 5 を矢印の方向に引っ張り試験機で引っ張ることにより、引っ張り剪断接着強さを測定した。

【0052】

[凝集破壊率の測定]

上記剪断接着強さを測定した際の試験体の破断面について、破断面全体の面積に対して凝集破壊（即ち、PPA とシリコーンゴムが界面剥離せずにシリコーンゴム自体が破断）した部分の面積の比率（百分率）を凝集破壊率として評価した。

【0053】

また、図 2 で示されるように、ダミーパッケージ（商標名 アモデル）にシリコーンゴム組成物を封入し、150 / 4 時間の条件で硬化し、MSL レベル 2 に準じて加湿リフロ試験を実施した。

即ち、図 2 において、6 は PPA（ポリフタル酸アミド樹脂）からなるパッケージ、8 はこのパッケージ 6 内に収容された銀メッキされたリードフレーム、9 はチップで、リードフレーム 8 とチップ 9 とはワイヤー 10 によって接続されており、上記パッケージ 6 内にシリコーンゴム組成物を封入、硬化して上記チップ 9 及びワイヤー 10 を封止した。

【0054】

加湿リフロ試験は、MSL 試験法に準じて 60 / 90 % RH の雰囲気下に 16 時間放置して十分に吸湿させた後、260 の IR リフロ炉を通して、剥離、クラックの発生を目視にて観察した。これらの結果を表 3 に示した。

【0055】

[実施例 2]

実施例 1 で用いたアルミニウム金属キレート触媒 ACS の配合量を 0.5 部に変えた以外は実施例 1 と同様に調製し、測定した。結果を表 1, 3 に示した。

【0056】

[実施例 3]

実施例 1 で用いたアルミニウム金属キレート触媒をホープ製薬製 ケローブ EB - 2 0.5 部に変更した以外は実施例 1 と同様に調製し、測定した。結果を表 1, 3 に示した。

【0057】

10

20

30

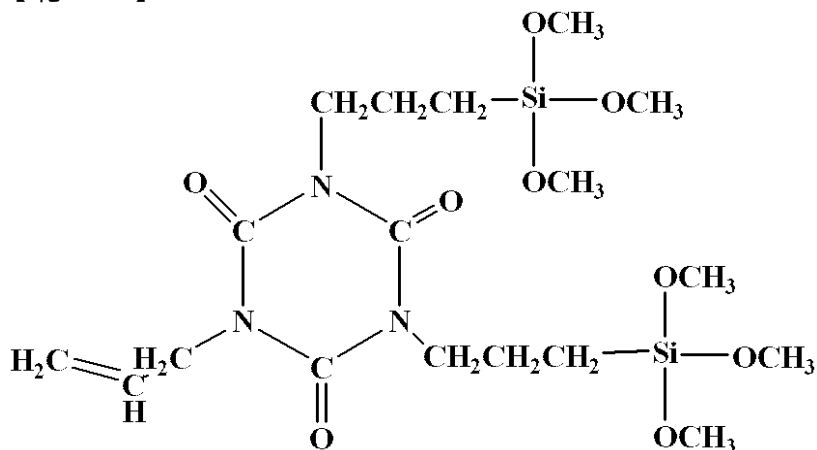
40

50

【実施例 4】

実施例 1 で用いた接着付与成分に代えて下記式の接着付与成分 0.5 部を添加した以外は実施例 1 と同様に調製し、測定した。結果を表 1, 3 に示した。

【化 17】



10

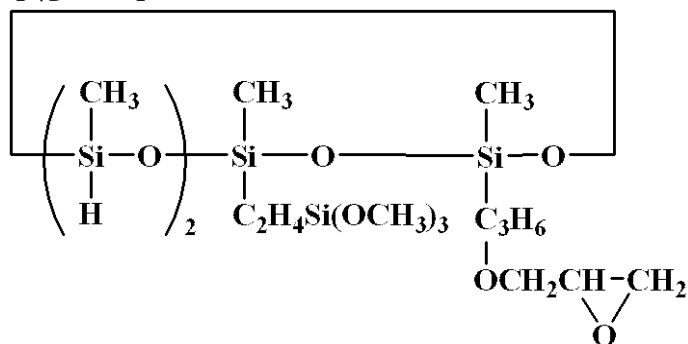
【0058】

【実施例 5】

実施例 1 で用いた接着付与成分に代えて下記式の接着付与成分 1.0 部を添加した以外は実施例 1 と同様に調製し、測定した。結果を表 1, 3 に示した。

20

【化 18】



30

【0059】

【比較例 1】

アルミニウム金属キレート触媒 ACS を添加しない以外は実施例 1 と同様に調製し、測定した。結果を表 2, 3 に示した。

【0060】

【比較例 2】

アルミニウム金属キレート触媒 ACS を添加しない以外は実施例 4 と同様に調製し、測定した。結果を表 2, 3 に示した。

【0061】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
SiH/SiVi	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
外観	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
硬化条件	150°C/4hr	150°C/4hr	150°C/4hr	150°C/4hr	150°C/4hr
硬さ (TypeA)	70	71	70	70	70
伸び (%)	30	30	30	30	20
引っ張り強さ (MPa)	7	7	7	8	7
PPA剪断接着力 (MPa)	5	4	5	6	6
凝集破壊 (%)	80	80	90	100	100

10

【0062】

【表 2】

	比較例1	比較例2
SiH/SiVi	1.5	1.5
外観	無色透明	無色透明
硬化条件	150°C/4hr	150°C/4hr
硬さ (TypeA)	70	72
伸び (%)	30	30
引っ張り強さ (MPa)	6	7
PPA剪断接着力 (MPa)	2	2
凝集破壊 (%)	50	30

20

30

【0063】

【表 3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
硬化直後	0	0	0	0	0	0	0
吸湿試験後	0	0	0	0	0	10	5
260°Cリフロー/1回	0	0	0	0	0	80	80
260°Cリフロー/2回	0	0	0	0	0	100	100
260°Cリフロー/3回	0	0	0	0	0		
260°Cリフロー/4回	0	0	0	0	0		
260°Cリフロー/5回	0	0	0	0	0		

40

n = 20

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】本発明の実施例における剪断接着強さの測定方法を説明する概略斜視図である。

50

【図2】本発明の実施例における加湿リフロー試験に用いたパッケージ形状を説明する概略断面図である。

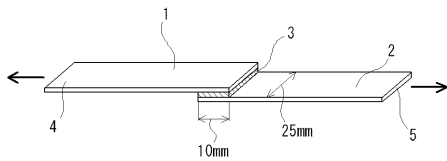
【符号の説明】

【0065】

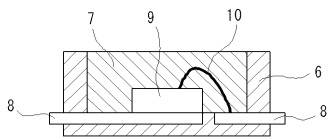
- 1, 2 基材片
- 3 組成物（硬化物）層
- 6 パッケージ
- 7 封止材料
- 8 リードフレーム（銀メッキ）
- 9 チップ
- 10 ワイヤー

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード(参考)
H 0 1 L 23/29	(2006.01)		H 0 1 L 23/30		R	
H 0 1 L 23/31	(2006.01)					

Fターム(参考) 4J002 CP04X CP14W EX016 EX036 EX066 EX076 FD010 GQ05
4M109 AA01 EA10 EB12