



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I465519 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：098132503

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl. : C08L83/06 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2008/09/30 日本

2008-253764

2009/08/31 日本

2009-200919

(71)申請人：信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：田口雄亮 TAGUCHI, YUSUKE (JP)；澤田純一 SAWADA, JUNICHI (JP)；萩原健
司 HAGIWARA, KENJI (JP)；長田將一 OSADA, SHOICHI (JP)；富吉和俊
TOMIYOSHI, KAZUTOSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

US 4102970

審查人員：丁玫珊

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：2 共 32 頁

(54)名稱

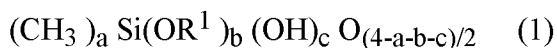
光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種降低因硬化所產生之半導體裝置的翹曲，並可賦予白色性、耐熱性、耐光性優異之硬化物的光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物。

本發明之光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物，其係含有下述：

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



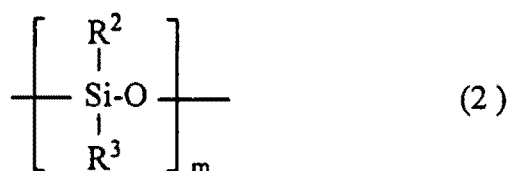
(式中， R^1 為碳數 1~4 之有機基，且 a 、 b 、 c 滿足 $0.8 \leq a \leq 1.5$ ， $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.5$ ，及 $0.801 \leq a+b+c < 2$ 之數目)

(B)白色顏料 3~200 質量份

(C)前述白色顏料以外之無機填充劑 400~1000 質量份

(D)縮合觸媒 0.01~10 質量份

(E)具有以下述式(2)所示之直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基的有機聚矽氧烷 2~50 質量份



(R² 及 R³ 係互相獨立選自羥基、碳數 1~3 之烷基、環己基、乙烯基、苯基及烯丙基之基，m 為 5~50 之整數)。

公告本

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98132503

※申請日：98年09月25日

一、發明名稱：(中文／英文)

光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物

※IPC分類：

C08L 83/06 (2006.01)
 C08K 3/22 (2006.01)
 C08K 3/00 (2006.01)
 H01L 23/29 (2006.01)

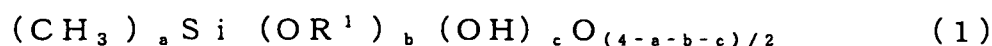
二、中文發明摘要：

本發明之目的在於提供一種降低因硬化所產生之半導體裝置的翹曲，並可賦予白色性、耐熱性、耐光性優異之硬化物的光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物。

本發明之光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物，其係含有下述：

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

100質量份



(式中， R^1 為碳數1~4之有機基，且 a 、 b 、 c 滿足 $0.8 \leq a \leq 1.5$ ， $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.5$ ，及 $0.801 \leq a+b+c < 2$ 之數目)

(B) 白色顏料

3~200質量份

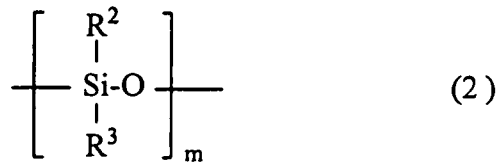
(C) 前述白色顏料以外之無機填充劑

400~1000 質量份

(D) 縮合觸媒

0.01~10 質量份

(E) 具有以下述式(2)所示之直鏈狀二有機聚矽氧
烷殘基的有機聚矽氧烷 2~50 質量份



(R² 及 R³ 係互相獨立選自羥基、碳數 1~3 之烷基、環己基、乙烯基、苯基及烯丙基之基，m 為 5~50 之整數)。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物，詳而言之係關於一種聚矽氧樹脂組成物，其係含有：具有矽烷醇基之有機聚矽氧烷、與具有特定長度之直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基的有機聚矽氧烷，成型性優異且硬化所造成之半導體裝置的翹曲、及硬化物之光劣化所造成的變色，尤其黃變之問題明顯被降低。

【先前技術】

LED (Light Emitting Diode) 等之光半導體元件，係可利用來作為各種之指示燈或光源。近年，進行光半導體裝置之高輸出力化及短波長化，使用於光半導體元件之周邊的樹脂材料，會進行光劣化而黃變等，致引起光輸出降低等之問題仍存在。

就光半導體密封用樹脂組成物而言，已知有以環氧樹脂、硬化劑及硬化促進劑作為構成成分之B階段狀光半導體密封用環氧樹脂組成物（專利文獻1）。就環氧樹脂而言，主要可使用雙酚A型環氧樹脂或雙酚F型環氧樹脂，可使用三縮水甘油基異氰酸酯等。但，該組成物係產生上述黃變的問題，尤其，因高溫或長時間之半導體元件的點燈。

就耐熱性、耐光性優異之發光元件用密封材環氧樹脂組成物而言，已知有含三聚異氰酸衍生物環氧樹脂者（專

利文獻 2)。但，該組成物就耐光性而言亦難謂充分。

含有耐紫外線性優異之重量平均分子量為 5×10^2 以上之有機聚矽氧烷及縮合觸媒的 LED 元件密封用樹脂組成物（專利文獻 3）。但，該組成物係與其使用反射材等之白色顏料的用途，不如適用於要求高透明性之用途。

近年，MAP（Matrix Array Packpage）方式等成型封裝體尺寸為大型化，密封樹脂進行硬化所產生之翹曲變成很大的問題。若翹曲大，產生封裝體之搬送步驟或切割步驟之不佳情形。上述各組成物係在此點中並非可滿足者。

（先前技術文獻）

（專利文獻）

（專利文獻 1）特開平 02-189958 號公報

（專利文獻 2）特開 2005-306952 號公報

（專利文獻 3）特開 2006-77234 號公報

【發明內容】

（發明之概要）

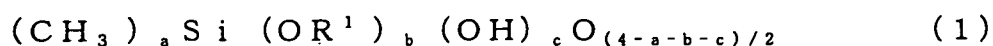
（發明欲解決之課題）

因此，本發明係目的在於提供一種因硬化所產生之半導體裝置的翹曲降低，可賦予白色性、耐熱性、耐光性優異之硬化物的光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物。

（用以解決課題之手段）

本發明之光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物，其係含有下述：

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



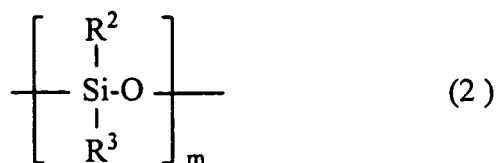
(式中， R^1 為碳數1~4之有機基，且 a 、 b 、 c 滿足 $0.8 \leq a \leq 1.5$ ， $0 \leq b \leq 0.3$ ， $0.001 \leq c \leq 0.5$ ，及 $0.801 \leq a+b+c < 2$ 之數目)

(B) 白色顏料 3~200 質量份

(C) 前述白色顏料以外之無機填充劑
400~1000 質量份

(D) 縮合觸媒 0.01~10 質量份

(E) 具有以下述式(2)所示之直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基的有機聚矽氧烷 2~50 質量份



(R^2 及 R^3 係互相獨立選自羥基、碳數1~3之烷基、環己基、乙烯基、苯基及烯丙基之基， m 為5~50之整數)。

(發明之效果)

上述本發明之組成物係藉由 (E) 具有特定長度之直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基的有機聚矽氧烷與具有分枝之 (A) 有機聚矽氧烷的組合而硬化時不對裝置造成變形，可賦予具備白色性、耐熱性、耐光性之硬化物。

(用以實施發明之形態)

(A) 有機聚矽氧烷

(A) 有機聚矽氧烷係具備矽烷醇基，(D) 在縮合觸媒的存在下，形成交聯構造。在上述平均組成式 (1) 中， R^1 為碳數 1~4 之有機基。 a 、 b 、 c 滿足 $0.8 \leq a \leq 1.5$ ， $0 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.001 \leq c \leq 0.5$ ，及 $0.801 \leq a+b+c < 2$ 之數目。

含表示 CH_3 之含量的 a 未達 0.8 之有機聚矽氧烷的組成物係其硬化物太硬，可產生龜裂等，故不佳，另外， a 超過 1.5 之樹脂係不會進行固形化。宜為 $0.9 \leq a \leq 1.2$ ，更宜為 $0.9 \leq a \leq 1.1$ 。

若 OR^1 之含量 b 超過 0.3，分子量變小，有時防止龜裂性能變成不充分。宜為 $0.001 \leq b \leq 0.2$ ，更宜為 $0.01 \leq b \leq 0.1$ 。又， OR^1 之基係可以紅外線吸收光譜 (IR)、鹼龜裂化所產生之醇定量法等定量。

Si 原子結合 OH 基之含量 c 超過 0.5 的有機聚矽氧烷係藉加熱硬化時之縮合反應、及 / 或與 (E) 成分之縮合反應，為高硬度，但得到缺乏耐龜裂性之硬化物。 c 未達 0.001 之有機聚矽氧烷係有融點變高的傾向，於作業性上

產生問題。又，若完全沒有與（E）成分之結合生成，於硬化物內未被固定化之結果，有硬化物之硬度低，耐溶劑性差之傾向。宜為 $0.01 \leq c \leq 0.3$ ，更宜為 $0.05 \leq c \leq 0.2$ 。控制 c 之條件宜使原料之烷氧基的完全縮合率為 86~96%，未達 86% 時，融點變低，若超過 96%，有融點變成太高之傾向。

從以上之事，宜為 $0.911 \leq a+b+c \leq 1.8$ ，更宜為 $1.0 \leq a+b+c \leq 1.5$ 。

上述平均組成式（1）中， R^1 為同一或異種之碳數 1~4 的有機基可舉例如甲基、乙基、異丙基、正丁基等之烷基、或乙烯基、烯丙基等之烯基，就原料容易取得之點，宜為甲基及異丙基。

（A）有機聚矽氧烷係依 GPC 所測定之聚苯乙烯標準換算的重量平均分子量為 500~20000，宜為 1000~10000，更宜為 2000~8000。分子量未達 500 之有機聚矽氧烷中係很難固形化，在分子量超過 20000 者係有時黏度變高，流動性會降低。

（A）成分一般係可以 Q 單元（ $\text{SiO}_{4/2}$ ）、T 單元（ $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ ）、及 D 單元（ $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ ）之組成表現。以此表述法表示（A）成分時，相對於全矽氧烷單元之總莫耳數，T 單元之含有莫耳數的比率為 70 莫耳% 以上，宜為 75 莫耳% 以上，尤宜為 80 莫耳% 以上。該 T 單元未達 70 莫耳% 時，有時硬度、密著性、概觀等之綜合性均衡會崩壞。又，殘部可為 D、Q 單元，宜此等為 30 莫耳

% 以下。對於融點，係有 D、Q 單元愈多，融點愈高之傾向。

(A) 成分係可形成以下述通式 (3) 所示之有機聚矽烷的水解縮合物而得到。



(式中，X 為氯等之鹵素原子或碳數 1~4 之烷氧基，n 為 1、2 或 0)

此時，X 從得到固體狀之有機聚矽氧烷而言，宜為鹵原子，尤宜為氯原子。

以上述式 (3) 所示之矽烷化合物可舉例如甲基三氯矽烷、甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二氯矽烷、二甲基甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、四氯矽烷、四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷等。

具有上述水解性基之矽烷化合物的水解及縮合係只要以一般的方法實施即可，但，宜在例如醋酸、鹽酸、硫酸等之酸觸媒、或氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化四甲基銨等之鹼觸媒的存在下實施。例如使用含有氯基之矽烷作為水解性基係以藉加水所產生之鹽酸作為觸媒而可得到目的之適當分子量的水解縮合物。

水解及縮合時所添加的水之量係具有上述水解性基之矽烷化合物中的水解性基（例如氯基時）之合計量每一莫耳，一般為 0.9~1.6 莫耳，宜為 1.0~1.3 莫耳。若此添加量滿足 0.9~1.6 莫耳的範圍，後述之組成物係作業性優，

其硬化物係成爲強韌性優異者。

具有上述水解性基之矽烷化合物一般宜在醇類、酮類、酯類、溶纖劑類、芳香族化合物類等之有機溶劑中進行水解而使用。具體上宜爲例如甲醇、乙醇、異丙醇、異丁醇、正丁醇、2-丁醇等之醇類，芳香族化合物宜爲甲苯、二甲苯，組成物之硬化性及硬化物之強韌性優異者，更宜爲異丙醇、甲苯併用系。

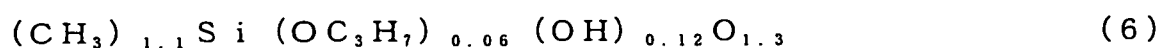
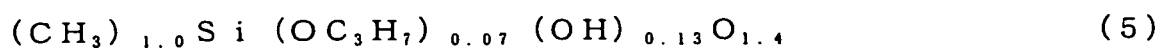
此時，水解及縮合之反應溫度宜爲 10~120℃，更宜爲 20~100℃。若反應溫度滿足如此之範圍，不進行凝膠化，可得到可使用於如下步驟之固體的水解縮合物。

使用甲基三氯矽烷時，在溶解於甲苯之甲基三氯矽烷中添加水及異丙醇而部分水解（反應溫度 -5℃ 至 100℃），其後，添加殘存之氯基的全量被水解之量的水，再反應，俾可得到以下述式（4）所示之融點 76℃ 的固體聚矽氧聚合物。



a、b、c 如上述。

上述平均組成式（4）之例可舉例如下述式（5）、（6）等。



(B) 白色顏料

(B) 白色顏料係適於光半導體裝置之反射板等的用途，調配用以使硬化物為白色者。白色顏料（白色著色劑）亦可使二氧化鈦、氧化鋁、氧化鋯、硫化鋅、氧化鋅、氧化鎂等單獨或與二氧化鈦併用而使用。此等之中，宜為二氧化鈦、氧化鎂、氧化鋁，更宜為二氧化鈦。二氧化鈦之結晶形係金紅石型、銳鈦礦、板鈦礦型之任一者均無妨，但宜使用金紅石型。

白色顏料宜平均粒徑為 $0.05\sim 10.0\ \mu\text{m}$ ，更宜為 $0.1\sim 5.0\ \mu\text{m}$ ，最宜為 $0.1\sim 1.0\ \mu\text{m}$ 。又，為提高 (A)、(E) 之樹脂成分或 (C) 無機填充劑之混合性、分散性，亦可使白色顏料預先以 Al、或 Si 等之氫氧化物等表面處理。又，平均粒徑係可就以雷射光繞射法所產生之粒度分布測定中的質量平均值 D_{50} （或平均徑）而求出。

白色顏料之調配量係相對於 (A) 成分 100 質量份，為 $3\sim 200$ 質量份，宜為 $5\sim 150$ 質量份，尤宜為 $10\sim 120$ 質量份。未達 3 質量份係有時無法得到充分的白色度，硬化物之反射率初期值為 70% 以上，很難得到在 180°C 、24hr 加熱之劣化測試後的反射率為 70% 以上之物性。又，若超過 200 質量份，就提昇機械強度之目的，產生添加之 (C) 無機填充劑的比率變少之問題。又，此白色顏料之量相對於聚矽氧樹脂組成物全體，宜為 1~50 質量%，更宜為 5~30 質量%，最宜為 10~30 質量% 之範圍。

(C) 無機填充劑

(C) 無機填充劑係上述白色顏料以外之填充劑。該填充劑一般可使用於環氧樹脂組成物所調配者。例如可舉例如熔融氧化矽、熔融球狀氧化矽、結晶性氧化矽等之氧化矽類、氮化矽、氮化鋁、氮化硼、三氧化銻等。此等無機填充劑之平均粒徑或形狀係無特別限定，但平均粒徑一般為 $5\sim 50\ \mu\text{m}$ 。又，平均粒徑如上述般係可就以雷射光繞射法所產生之粒度分布測定中的質量平均值 D_{50} （或平均徑）而求出。

尤其，宜為熔融氧化矽、熔融球狀氧化矽，從成形性、流動性來看，平均粒徑之上限值為 $50\ \mu\text{m}$ ，宜為 $45\ \mu\text{m}$ ，平均粒徑之下限值為 $5\ \mu\text{m}$ ，宜為 $7\ \mu\text{m}$ ，更宜為 $10\ \mu\text{m}$ 之熔融氧化矽、熔融球狀氧化矽。又，為得到樹脂組成物之高流動化，係組合平均粒徑為 $3\ \mu\text{m}$ 以下之微細領域、 $4\sim 8\ \mu\text{m}$ 之中粒徑領域、 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 之粗領域者而使用，宜形成上述平均粒徑。尤其使具有狹部之預成型封裝進行成形時或使用來作為底部填充材時係宜使用相對於狹部之厚度，平均粒徑為 $1/2$ 之無機質填充劑。

上述無機填充劑係為強化樹脂與無機填充劑之結合強度，亦可調配以矽烷偶合劑、鈦酸酯偶合劑等之偶合劑預先進行表面處理者。

如此之偶合劑宜使用例如 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷等之環氧基官能性

烷氧基矽烷、N- β （胺乙基）- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷等之胺基官能性烷氧基矽烷、 γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷等之氫硫基官能性烷氧基矽烷等。又，有關使用於表面處理之偶合劑的調配量及表面處理方法係無特別限制。

無機填充劑之調配量係相對於（A）成分 100 質量份，宜為 400~1000 質量份，尤宜為 600~950 質量份。未達 400 質量份時，恐無法得到目的之線膨脹係數，若超過 1000 質量份，因增黏引起成型的未填充不良或喪失柔軟性，有時產生元件內之剝離等之不良。又，此無機填充劑與白色顏料之合計量宜在聚矽氧樹脂組成物全體之 70~93 質量%，尤其宜在 75~91 質量%之範圍內含有。

（D）縮合觸媒

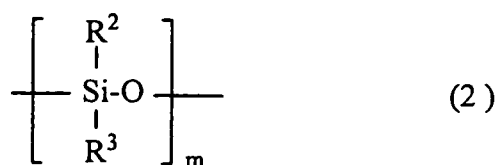
（D）縮合觸媒係使上述（A）成分硬化之縮合觸媒，可考慮（A）成分之貯存安定性、目的之硬度等而選擇。縮合觸媒係可舉例如氫氧化三甲基苯甲基銨、氫氧化四甲基甲基銨、正己胺、三丁胺、二偶氮雙環十一烯（DBU）、二氰二醯胺等之鹼性化合物類；四異丙基酞酸酯、四丁基鈦酸酯、鈦乙醯基丙酮酸鹽、三異丁氧基鋁、三異丙氧基鋁、鋁四（乙醯基丙酮酸鹽）、鋁四丁酸酯、鈷辛酸酯、鈷乙醯基丙酮酸鹽、鐵乙醯基丙酮酸鹽、錫乙醯基丙酮酸鹽、二丁基錫辛酸酯、二丁基錫月桂酸酯、辛基酸鋅

、安息香酸鋅、對第三丁基安息香酸鋅、月桂酸鋅、硬脂酸鋅、磷酸鋁、三異丁氧基鋁等之含金屬化合物類、鋁三乙醯基丙酮酸酯、鋁雙乙基乙醯基乙酸酯/單乙醯基乙酸酯、二異丙氧基雙（乙基乙醯基乙酸酯）鈦、二異丙氧基雙（乙基乙醯基乙酸酯）鈦等之有機鈦螯化合物等。其中，尤宜為辛基酸鋅、安息香酸鋅、對第三丁基安息香酸鋅、月桂酸鋅、硬脂酸鋅、磷酸鋁、三異丁氧基鋁。其中宜使用安息香酸鋅、三異丁氧基鋁。

硬化觸媒之調配量相對於（A）100 質量份，為 0.01~10 質量份，宜為 0.1~6 質量份。在該範圍內，硬化性良好，組成物之貯存安定性亦佳。

（E）有機聚矽氧烷

（E）成分其特徵在於具有以下述式（2）所示之直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基。



其中 R^2 及 R^3 係互相獨立選自羥基、碳數 1~3 之烷基、環己基、乙烯基、苯基及烯丙基之基，宜為甲基及苯基。 m 為 5~50，宜為 8~40，更宜為 10~35 之整數。 m 為未達 5 時，缺乏硬化物之可撓性（耐龜裂性），可引起裝置之翹曲。另外， m 超過 50 時，有機械強度不足之傾向。

(E) 成分係除了以上述 (2) 所示之 D 單元 ($R^2R^3SiO_{2/2}$)，亦可含有 D 單元 (R_2SiO)、M 單元 ($R_3SiO_{1/2}$)、T 單元 ($RSiO_{3/2}$)。其等之莫耳比分別為 90~24 : 75~0 : 50~1，尤其 70~28 : 70~20 : 10~2 (但合計為 100) 因硬化物特性，佳。此處，R 表示羥基、甲基、乙基、丙基、環己基、苯基、乙烯基、烯丙基。(E) 成分亦可含有 Q 單元 (SiO_2)。

(E) 有機聚矽氧烷成分中之較佳係 30 莫耳 % 以上，尤其 50 莫耳 % 以上為分子中形成如此之以通式 (2) 所示之直鏈狀二有機聚矽氧烷構造。

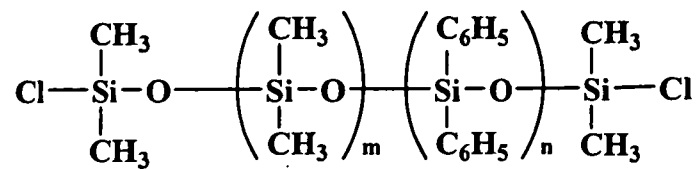
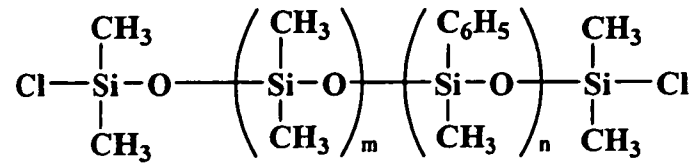
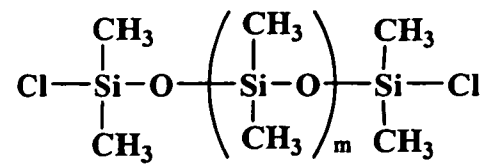
(E) 成分之凝膠滲透色層分析 (GPC) 所得到之聚苯乙烯換算重量平均分子量宜為 3000~1000000，更宜為 10000~100000。若在於此範圍，該聚合物係固體或半固體狀，因作業性、硬化性等，故適宜。

(E) 成分係使成為上述各單元之原料的化合物，在生成聚合物中，組合成所需要之莫耳比，例如，可在酸的存在下進行水解而進行縮合來合成。

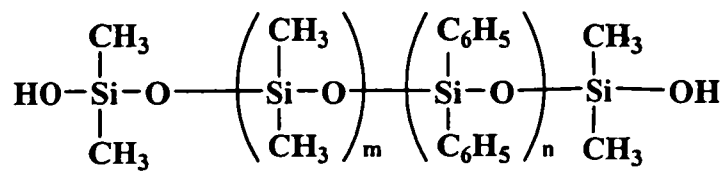
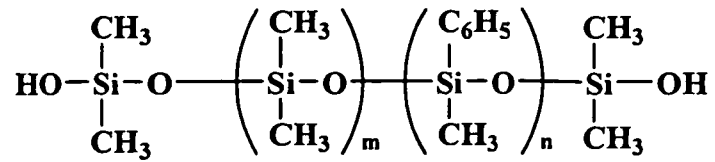
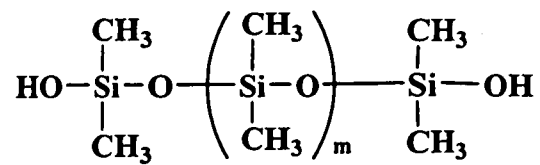
此處， $RSiO_{1.5}$ 單元的原料係可例示 $MeSiCl_3$ 、 $EtSiCl_3$ 、 $PhSiCl_3$ 、丙基三氯矽烷、環己基三氯矽烷等之氯矽烷類、此等對應於各別之氯矽烷類的甲氧基矽烷類等之烷氧基矽烷類等。

上述式 (2) 之 R^2R^3SiO 單元的原料，可例示

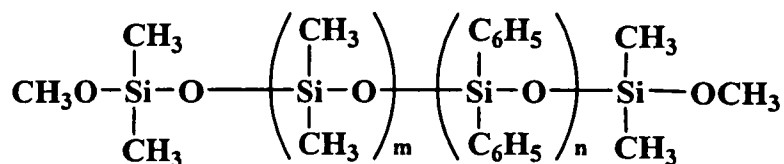
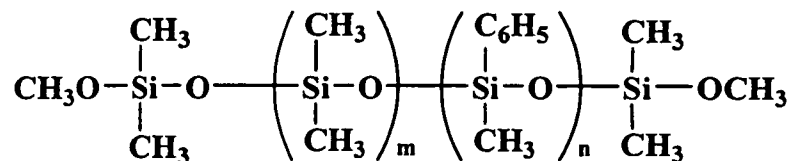
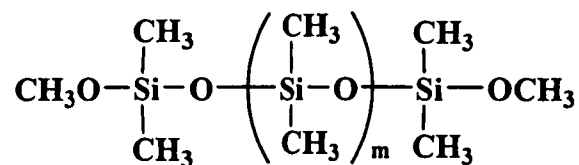
【化 1】



【化 2】



【化 3】



（此處， $m=3\sim 48$ 之整數（平均值）、 $n=0\sim 48$ 之整數（平均值）、且 $m+n$ 為 $3\sim 48$ （平均值））等。

又，M 單元、T 單元等之原料係可例示 Me_2PhSiCl 、 Me_2ViSiCl 、 MePhSiCl_2 、 MeViSiCl_2 、 Ph_2MeSiCl 、 Ph_2ViSiCl 、 PhViSiCl_2 等之氯矽烷類、分別對應於此等之氯矽烷的甲氧基矽烷類等之烷氧基矽烷類等。此處，Me 表示甲基、Et 表示乙基、Ph 表示苯基、Vi 表示乙烯基。

可使成為此等原料的化合物，以特定之莫耳比組合，例如以如下之反應得到。投入混合苯基甲基二氯矽烷 100 質量份、苯基三氯矽烷 2100 質量份、Si 數 21 個的兩末端氯二甲基聚矽氧油 2400 質量份、甲苯 3000 質量份，於水 11000 質量份中滴下混合矽烷，以 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 共水解 1 小時。其後，以 50°C 熟成 1 小時後，置入水而進行洗淨，其後，進行共沸脫水、過濾、減壓汽滌。

又，藉上述共水解及縮合進行製造時，可含有具有矽烷醇基之矽氧烷單元。（E）成分之有機聚矽氧烷係一般宜相對於全矽氧烷單元為 0.5~10 莫耳，宜為 1~5 莫耳左右含有如此之矽烷醇基的矽氧烷單元。上述含有矽烷醇基的矽氧烷單元可舉例如 $R(HO)SiO_{2/2}$ 單元、 $R(HO)_2SiO_{1/2}$ 單元、 $R_2(HO)SiO_{1/2}$ 單元（R 並非羥基）。該有機聚矽氧烷係含有矽烷醇基，故與（A）成分之硬化性聚有機聚矽氧烷反應。

（E）成分之調配量係相對於（A）成分 100 質量份，宜為 2~50 質量份，更宜為 3~30 質量份。若添加量少，連續成形性之提昇效果少，又，無法達成低翹曲性。若添加量很多，有時組成物之黏度會上昇，對成形造成障礙。

（F）其他之添加劑

於本發明之聚矽氧樹脂組成物中可更進一步依需要而調配各種之添加劑。例如就改善樹脂之性質的目的，在無損本發明之效果的範圍可添加調配 γ -氫硫基丙基三甲氧基矽烷等之氫硫基官能性烷氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷等之偶合材、晶絲、聚矽氧粉末、熱塑性樹脂、熱塑性彈性體、有機合成橡膠等之添加材、脂肪酸酯、甘油酸酯、硬脂酸鋅、硬脂酸鈣等之內部離型劑、酚系、磷系、或硫系抗氧化劑

等。但，本發明之組成物係均不含有抗氧化劑，相較於習知之熱硬化性聚矽氧樹脂組成物，因光所產生之變色性少。

本發明組成物之製造方法係以特定之組成比調配聚矽氧樹脂、白色顏料、無機填充材、硬化觸媒、其他之添加物，再藉混合機等而充分均一地混合後，進行以熱輥、捏合機、押出機等之熔融混合處理，然後冷卻固化，粉碎成適當的大小而形成聚矽氧樹脂組成物之成形材料。本發明之聚矽氧樹脂組成物的硬化物係超過玻璃轉移溫度之線膨脹係數為 30 ppm/K 以下，宜為 20 ppm/K 以下。

所得到之聚矽氧樹脂組成物係可用來作為光半導體裝置，尤其用來作為 LED 用殼體、光耦合器用之密封材。於圖 1 中表示光半導體裝置之一例的截面圖。在圖 1 中 LED 等之光半導體元件 1 被黏合於附導線架之樹脂基盤 2，進一步，藉黏合線 3 線黏合於樹脂基盤的導線架（未圖示）。此等之半導體元件之間藉透明密封樹脂 4 填充。在圖 1 所示之例中，本發明之聚矽氧樹脂組成物的硬化物係可使用於白色反射板 5。6 為透鏡。又，於圖 2 表示光耦合器的一例之截面圖。在圖 2 中，半導體元件 1 被黏合於導線架 2，進一步，藉黏合線 3 線黏合於另一導線架 2（未圖示）。如與此半導體元件 1 對向般，受光用之半導體元件 1' 被黏合於導線架 2' 上，進一步，藉黏合線 3' 線黏合於另一導線架 2'（未圖示）。此等之半導體元件之間藉透明密封樹脂 4 填充。藉透明密封樹脂 4 被覆之半導體

元件的周圍係藉本發明之聚矽氧樹脂組成物 7 密封。

所得到之反射板的波長 450nm 之光反射率就初期值為 70% 以上，尤其為 80% 以上，最宜為 85% 以上，在 180℃ 24 小時劣化測試後的反射率亦可達成 70% 以上，尤其 80% 以上，最佳 85% 以上。若反射率未達 70%，例如作為 LED 用半導體元件反射板之耐用時間會變短。

該反射板的最一般之成形方法，係可舉例如轉移成形法或壓縮成形法。轉移成形法中係使用轉移成形機，以成形壓力 5~20 N/mm²，以成形溫度 120~190℃、成形時間 30~500 秒，尤其以成形溫度 150~185℃、成形時間 30~180 秒進行。又，在壓縮成形法中係使用壓縮成形機，以成形溫度 120~190℃、成形時間 30~600 秒，尤其以成形溫度 130~160℃、成形時間 120~300 秒進行。進而，即使在任何一種的成形法中，亦可以 150~185℃ 進行後硬化 2~20 小時。

如此作法所得到之本發明的聚矽氧樹脂組成物係因成形性、耐熱性或耐光性、尤其耐紫外線性優異，不僅適用於白色或藍色，進一步紫外線 LED 用預成型封裝用，亦最適於作為太陽能電池用之封裝材料。

進一步，在形成導線部或墊片部之矩陣排列型的金屬基板或有機基板上，以只開啓 LED 元件搭載部份之狀態使用本材料，一次密封之預成型封裝亦在本發明之範圍。又，亦可使用於一般的半導體用密封材或車輛用各種模組等之密封。

【實施方式】

[實施例]

以下，表示實施例及比較例，更詳細說明本發明，但本發明係不限定於下述之實施例。

將實施例、比較例所使用之原料表示於以下。

[合成例 1] (A) 有機聚矽氧烷之合成

將甲基三氯矽烷 100 質量份、甲苯 200 質量份置入於 1 升的燒瓶中，在冰冷下使水 8 質量份、異丙醇 60 質量份之混合液滴下液中。內溫係以 $-5\sim 0^{\circ}\text{C}$ 花 $5\sim 20$ 小時滴下，其後進行加熱而以回流溫度攪拌 20 分鐘。從其冷卻至室溫，以 30°C 以下、30 分鐘滴下水 12 質量份，攪拌 20 分鐘。進一步，滴下水 25 質量份後，以 $40\sim 45^{\circ}\text{C}$ 攪拌 60 分鐘。其後，置入水 200 份而分離有機層。將此有機層洗淨至成為中性，其後，進行共沸脫水、過濾、減壓汽滌，俾得到以下述式 (7) 所示之無色透明的固體（融點 76°C ）36.0 質量份之熱硬化性有機聚矽氧烷 (A)。



(B) 白色顏料

白色顏料：二氧化鈦（金紅石型）、平均粒徑 $0.29 \mu\text{m}$ 、R-45M（堺化學工業（股）製）

(C) 無機填充劑

由熔融球狀氧化矽：平均粒徑 $45\ \mu\text{m}$ 、MSR-4500TN
((股) 龍森製) 95 質量份、球狀氧化鋁：平均粒徑
 $0.5\ \mu\text{m}$ 、SO25R ((股) Adomatex 製) 5 質量份所構成
，平均粒徑為 $43\ \mu\text{m}$ 的無機填充劑。

(D) 硬化觸媒

安息香酸鋅 (和光純藥工業 (股) 製)

[合成例 2] (E) 有機聚矽氧烷之合成

混合苯基甲基二氯矽烷 100 g (4.4 莫耳 %) 、苯基
三氯矽烷 2100 g (83.2 莫耳 %) 、Si 數 21 個的兩末端氯
二甲基聚矽氧油 2400 g (12.4 莫耳 %) 、甲苯 3000 g ，
滴下於混合在水 11000 g 之上述矽烷中，以 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 進行
共水解 1 小時。其後，以 50°C 熟成 1 小時後，置入水而
洗淨，其後，進行共沸脫水、過濾、減壓汽滌，俾得到在
 150°C 下之熔融黏度 5 Pa.s、無色透明之有機聚矽氧烷 (E) 。

[合成例 3] 比較用環氧樹脂預備反應生成物之製造

調配 1,3,5-三 (2,3-環氧基丙基) 三聚異氰酸酯 (
TEPIC-S：日產化學 (股) 製商品名，環氧當量 100) 45
g 與甲基六氫酞酸酐 (Rikacid MH：新日本理化 (股) 製

商品名) 55 g (預備調配莫耳比：環氧基/酸酐基=1.4)、以 80℃ 加熱 10 小時，俾使環氧樹脂與酸酐反應，得到預備反應性生成物。

添加劑

矽烷偶合劑：KBM 803 (倍越化學工業(股)製)

離型劑：硬脂基硬脂酸酯、Rikemal SL-900A (理研 Vitamin (股)製)

[實施例 1~5，參考例 1~3，比較例 1~3]

以表 1 所示之調配(質量份)，調配(A)有機聚矽氧烷、(B)白色顏料、(C)無機填充劑、(D)硬化觸媒、(E)有機聚矽氧烷，以輥混合而製造，冷卻，粉碎而得到白色聚矽氧樹脂組成物。

有關此等之組成物，測定以下之各特性。結果表示於表 1 中。又，成形係全部以轉移成形機，以成形溫度 175℃×成形時間 120 秒實施。

螺旋流動值

使用依據 EMMI 規格之模具，以成形溫度 175℃、成形壓力 6.9 N/mm²、成形時間 120 秒之條件進行測定。

熔融黏度

使用高化式流動測試器，25 kgf 之加壓下，使用直徑

1mm 之噴嘴，溫度 175℃ 測定黏度。

在室溫之彎曲強度、彎曲彈性率

使用依據 JIS-K6911 規格之模具，以成形溫度 175℃、成形壓力 6.9 N/mm²、成形時間 120 秒之條件成形之試驗片以室溫（25℃）測定彎曲強度。

● 連續成形性

使 50×50mm 之 MAP 方式封裝體（Ag 電鍍之 Cu 框）以成形溫度 175℃、成形壓力 6.9 N/mm²、成形時間 120 秒之條件連續而成形，進行腔體部之離型性、澆道折斷、毛邊部之附著狀態的觀察。樹脂未從腔體部離型時，澆道折斷時，計數至毛邊部附著之成形數。

翹曲量

● 使 50×50mm 之 MAP 方式封裝體（Cu 框）以成形溫度 175℃、成形壓力 6.9 N/mm²、成形時間 120 秒之條件以 45mm×45mm×0.5mm 之樹脂密封，藉翹曲測定裝置而測定所得到之硬化物的翹曲量。

光反射率

以成形溫度 175℃、成形壓力 6.9 N/mm²、成形時間 90 秒之條件使直徑 50mm×厚 3mm 之圓盤（硬化物）成形，成形之後，在 180℃ 放置 24 小時後，使用 SDG（股）

製 X-rite 8200 而測定 UV 照射 (365 nm 譜峰波長之高壓水銀燈 60 mW/cm) 24 小時後的波長 450 nm 之光反射率

。

線膨脹係數

以成形溫度 175℃、成形壓力 6.9 N/mm²、成形時間 120 秒之條件使 5mm×5mm×15mm 之硬化物成形，以 180℃ 後硬化 4 小時。其後，以理學製 TMA 8140C 以昇溫速度 5℃ / 分的條件測定線膨脹係數。

表 1

調配(質量份)		實施例					參考例			比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3	1	2	3
(A)	有機聚矽氧烷	97	95	90	85	80	99	50	85	100		
	預備反應生成物											100
(B)	白色顏料	160	160	160	160	160	160	160	38	160	160	160
(C)	無機填充劑	600	600	600	600	600	600	600	280	600	600	600
	(平均粒徑 43μm)											
(D)	縮合觸媒	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1
(E)	有機聚矽氧烷	3	5	10	15	20	1	50	15		100	
其他	矽烷偶合劑	1	1	1	1	1	1	1		1	1	1
	離型劑											1
特性 評估	螺旋流動值	25	22	20	19	13	27	4	45	27	不可 成形	
	熔融黏度	73	77	82	92	147	60	360	10	58		
	彎曲強度	65	63	54	50	46	68	40	40	70		
	連續成形性	200<	200<	200<	200<	200<	3	120	200<	4		
	翹曲量	1>	1>	1>	1>	1>	2<	1>	2<	2<		
	線膨脹係數	16	16	16	16	16	16	16	33	18		
	初期反射率	91	91	91	91	91	91	91	91	91		
	耐熱反射率	91	91	91	91	91	90	91	91	91		
	耐候反射率	91	90	91	90	91	91	90	90	90		
	光反射率(%)											

如表 1 所示，（E）成分太少之參考例 1 及完全不含之比較例 1 係裝置之翹曲量大。另外，（E）成分太多之參考例 2 及僅（E）成分之比較例 2 係流動性差，故成形性差。

比較例 3 之預備反應生成物（三聚異氰酸酯衍生物環氧樹脂與酸酐之生成物）相較於熱硬化性有機聚矽氧烷，UV 照射後之光反射率大幅地降低，耐光性差。

對此，本案實施例中係亦無反射率的降低，又，翹曲亦少。

[產業上之利用可能性]

本發明之樹脂組成物係適用於光半導體元件、尤其反射板。

【圖式簡單說明】

圖 1 係表示使用本發明之聚矽氧樹脂組成物的光半導體裝置之一例的截面圖。

圖 2 係表示使用本發明之聚矽氧樹脂組成物的光耦合器之一例的截面圖。

【主要元件符號說明】

1 及 1'：半導體元件

2 及 2'：導線架

3 及 3'：黏合線

4：透 明 密 封 樹 脂

5：白 色 反 射 板（聚 矽 氧 樹 脂 組 成 物 之 硬 化 物）

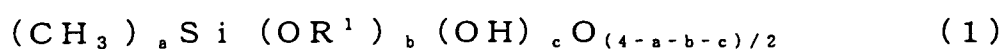
6：透 鏡

7：聚 矽 氧 樹 脂 組 成 物 之 硬 化 物

七、申請專利範圍：

1. 一種光半導體裝置用聚矽氧樹脂組成物，其係含有下述：

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



(式中， R^1 為碳數1~4之有機基，且 a 、 b 、 c 滿足 $0.8 \leq a \leq 1.5$ ， $0 \leq b \leq 0.3$ ， $0.001 \leq c \leq 0.5$ ，及 $0.801 \leq a+b+c < 2$ 之數目)

(B) 白色顏料 3~200質量份

(C) 前述白色顏料以外之無機填充劑
400~1000質量份

(D) 縮合觸媒 0.01~10質量份

(E) 具有以下述式(2)所示之直鏈狀二有機聚矽氧烷殘基的有機聚矽氧烷 2~50質量份



(R^2 及 R^3 係互相獨立選自羥基、碳數1~3之烷基、環己基、乙烯基、苯基及烯丙基之基， m 為5~50之整數)。

2. 如申請專利範圍第1項之聚矽氧樹脂組成物，其中(B)白色顏料為平均粒徑 $0.05 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 的選自由二氧

化鈦、氧化鎂及氧化鋁所構成之群的至少一種，相對於聚矽氧樹脂組成物之質量含有 1~50 質量%，及，

(B) 白色顏料與 (C) 無機填充劑相對於聚矽氧樹脂組成物質量的合計質量%為 70~93 質量%。

3. 一種聚矽氧樹脂組成物，其特徵在於：在申請專利範圍第 1 或 2 項之聚矽氧樹脂組成物之硬化物的玻璃轉移溫度以上之線膨脹係數為 10~30 ppm/K 之範圍內。

4. 一種光半導體裝置，其係具備如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之聚矽氧樹脂組成物的硬化物。

圖1

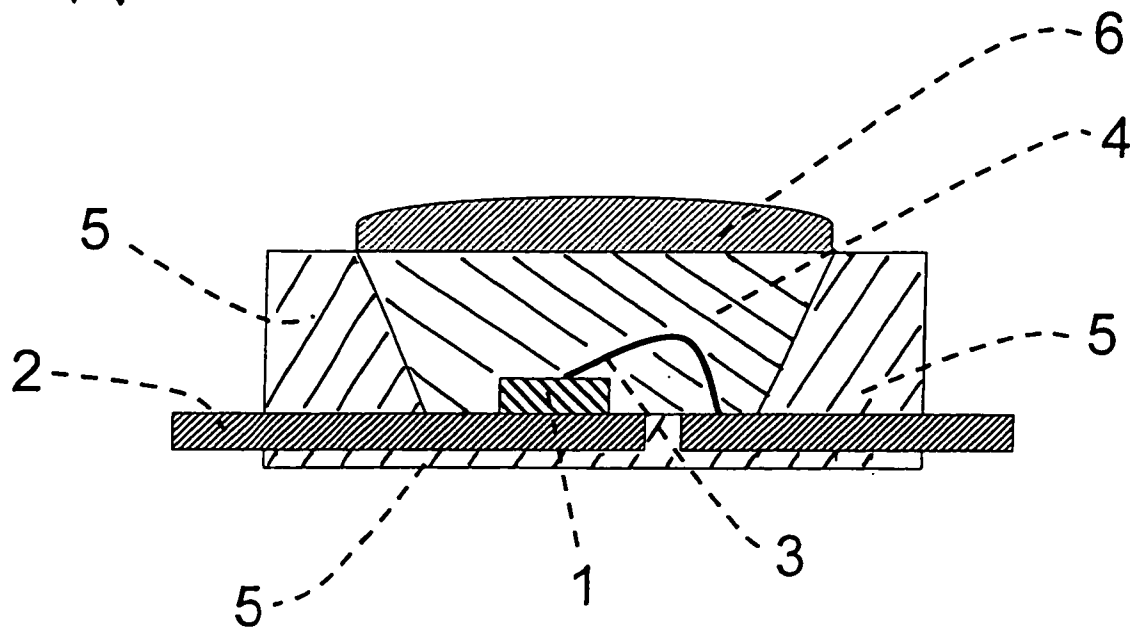


圖2

