

公告本 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P5106727

※ 申請日期：P5-3.1

※IPC 分類：C09J 183/04, 7/02 (2006.01)

H01L 21/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

熱熔型矽酮系黏著劑

HOT-MELT SILICONE ADHESIVE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商道康寧特雷股份有限公司

DOW CORNING TORAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

伊勢村 美治

ISEMURA, YOSHIHARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目 1 番 3 號

1-3, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, 100-0005,

JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 藤澤 豐彥

FUJISAWA, TOYOHICO

2. 潮 嘉人

USHIO, YOSHITO

3. 須藤 學

SUTOH, MANABU

4. 谷口 佳範

TANIGUCHI, YOSHINORI

5. 中西 康二

NAKANISHI, KOJI

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN

2. 日本 JAPAN

3. 日本 JAPAN

4. 日本 JAPAN

5. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2005年03月29日；特願2005-094514

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種反應性熱熔型矽酮系黏著劑，其係對表面凹凸情形嚴重的被黏著體，即使在低壓下的熱壓著中，亦能具有良好的間隙填充性，且藉由交聯牢固地接著於前述被黏著體。該熱熔型矽酮系黏著劑至少具有：(A)軟化點在40~250℃之有機聚矽氧烷樹脂；(B)25℃呈液狀或生膠狀之具有烯基之有機聚矽氧烷；(C)(i)具有矽原子鍵結氫原子之有機聚矽氧烷及(ii)具有矽原子鍵結烷氧基之有機矽化合物，或(iii)具有矽原子鍵結氫原子及矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷；(D)矽氫化反應用觸媒，及(E)矽氫化反應抑制劑。

六、英文發明摘要：

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種熱熔型矽酮系黏著劑，更詳細地說，係關於一種藉由加熱熔融、硬化之熱熔型矽酮系黏著劑。

【先前技術】

使矽氫化反應硬化性矽酮組合物於挾於兩片保護膜間的狀態下硬化而形成的矽酮系黏著劑(參照專利文獻1)，雖然適用於接著半導體晶片與該晶片之安裝部，但當膜厚低於50 μm 薄，且晶片安裝部表面存在10 μm 以上的凹凸時，會有間隙填充性不足，無法充分填入該表面凹凸，不能牢固接著的問題。

此外，由黏土狀硬化性矽酮組合物層與矽酮硬化物層這2層，或硬化速度不同的兩種黏土狀硬化性矽酮組合物層所構成的積層膜(參照專利文獻2)，雖然具有良好的間隙填充性，但近年來，隨著用於堆疊封裝的晶片厚度薄膜化，可接受的固晶壓力逐漸降低，在此狀況之下，會有無法發揮充分的間隙填充性的問題。

[專利文獻1]日本特開平11-12546號公報

[專利文獻2]日本特開2004-43814號公報

【發明內容】

[發明欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種反應性熱熔型矽酮系黏著劑，其係對表面凹凸情形嚴重的被黏著體，即使在低壓下的熱壓著中，亦能具有良好的間隙填充性，且硬化後牢固

地接著於前述被黏著體者。

〔解決問題之方法〕

本發明之熱熔型矽酮系黏著劑係至少包含：

(A)於一分子中至少具有一個芳基，不具有矽原子鍵結烷氧基及矽原子鍵結氫原子，且軟化點在40~250℃之有機聚矽氧烷樹脂；

(B)於一分子中至少具有二個烯基及至少一個芳基，不具有矽原子鍵結烷氧基及矽原子鍵結氫原子，且在25℃呈液狀或生膠狀之有機聚矽氧烷；

(C)(i)於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子，且不具有矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷及(ii)於一分子中至少具有一個矽原子鍵結烷氧基之有機矽化合物，或(iii)於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子及至少一個矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷；

(D)矽氫化反應用觸媒；及

(E)矽氫化反應抑制劑。

〔發明效果〕

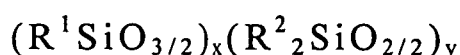
本發明之熱熔型矽酮系黏著劑，其特徵在於對表面凹凸情形嚴重的被黏著體，即使在低壓下的熱壓著中，亦能具有良好的間隙填充性，且硬化後牢固地接著於前述被黏著體。

【實施方式】

(A)成分係本黏著劑的主要成分，係於一分子中至少具有一個芳基，不具有矽原子鍵結烷氧基及矽原子鍵結氫原

子，且軟化點在40~250℃之有機聚矽氧烷。(A)成分中的芳基可使用苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基，但最好採用苯基。(A)成分於一分子中至少具有一個芳基，但相對於(A)成分中的一個矽原子，該芳基最好在0.1~0.9個的範圍內，特別是在0.3~0.9個的範圍內尤佳。該芳基以外的與矽原子鍵結的基可使用甲基、乙基、丙基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基等烯基；苄基、苯乙基等芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等鹵化烷基；其他少量的烴基。特別是，(A)成分宜於一分子中至少具有一個烯基，但該烯基宜於一分子中為20個以下，在2~10個的範圍內尤佳。此外，本黏著劑會因加熱而熔融，顯示良好的間隙填充性，因此(A)成分的軟化點最好在60~200℃的範圍內。此外，(A)成分的分子量雖然沒有限定，但其質量平均分子量最好在2,000~50,000的範圍內，在5,000~20,000的範圍內尤佳。

此(A)成分宜為以平均單位式：

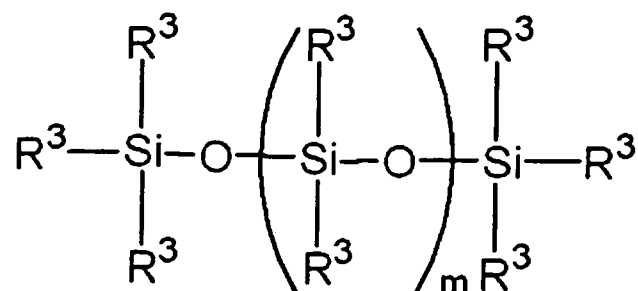


表示的有機聚矽氧烷樹脂。式中， R^1 及 R^2 為相同或不同的取代或非取代之一價烴基，具體而言，諸如甲基、乙基、丙基等烷基；乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基等烯基；苄基、苯乙基等芳烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等鹵化烷基。但，一分子中， R^1 及 R^2 中之至少一個必須為芳基。特別是 R^1 是芳基， R^2 是芳基之外的取代或非取代之一價烴基尤

佳。此外，式中、 x 、 y 各為滿足 $x+y=1$ 的正數。此種(A)成分可使用由 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 單位構成的有機聚矽氧烷樹脂、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 單位構成的有機聚矽氧烷樹脂、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 單位、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 單位與 $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ 單位構成的有機聚矽氧烷樹脂、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 單位構成的有機聚矽氧烷樹脂，及上述兩種以上的混合物。

(B)成分為使本黏著劑具備適度柔軟性之成分，於一分子中至少具有二個烯基及一個芳基，不具有矽原子鍵結烷氧基及矽原子鍵結氫原子，且在 25°C 呈液狀或生膠狀之有機聚矽氧烷。(B)成分中的烯基可使用與前述相同的基，最好使用乙烯基。此烯基最好在一分子中為2~10個的範圍內。此外，(B)成分中的芳基可使用與前述相同的基，最好使用苯基。該芳基最好是主要成分與(A)成分相溶的量，具體而言，相對於(B)成分中的一個矽原子，最好在0.1~0.9個的範圍內。此外，(B)成分的分子結構並沒有限定，可使用直鏈狀、支鏈狀、具有部分支鏈的直鏈狀。(B)成分雖然在 25°C 呈液狀或生膠狀，但為使本黏著劑在 25°C 不要太過柔軟，(B)成分在 25°C 下的黏度最好在 $10,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上。此種(B)成分最好使用以一般式：

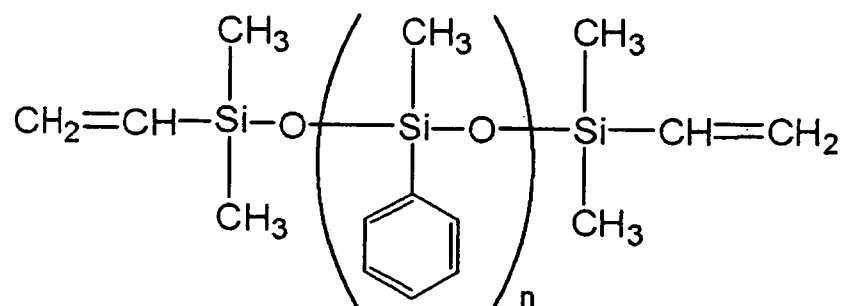
[化學式 1]



表示的有機聚矽氧烷。式中， R^3 為相同或不同的取代或非取代之一價烴基，可使用與前述相同的基。但一分子中，至少兩個 R^3 必須為烯基，至少一個必須為芳基。此外，式中，當 m 為1以上的整數時，該有機聚矽氧烷在 25°C 呈液狀或生膠狀， m 的數值最好是使有機聚矽氧烷在 25°C 具有 $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 以上的黏度之值。

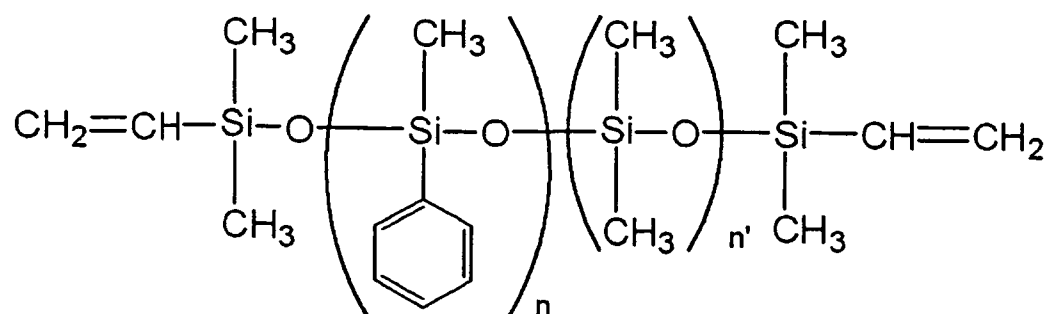
此種(B)成分可使用以一般式：

[化學式 2]



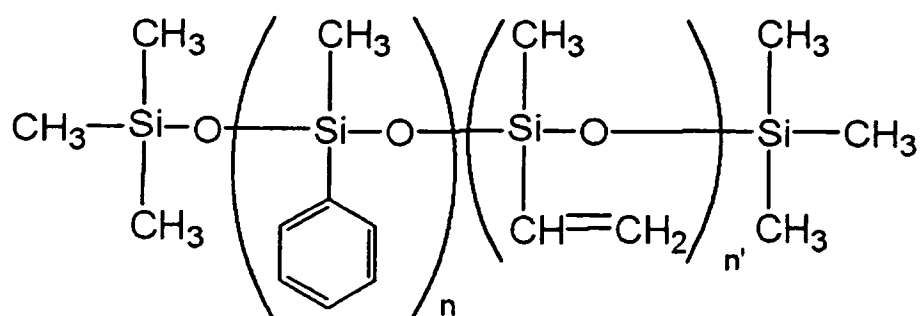
表示的有機聚矽氧烷；以一般式：

[化學式 3]



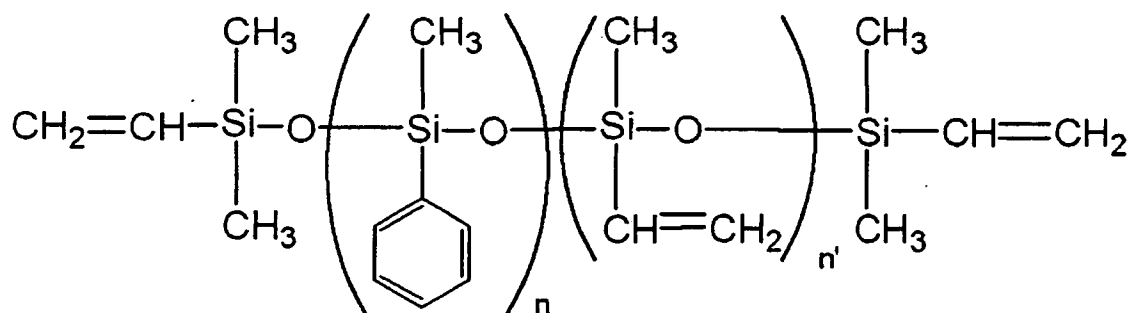
表示的有機聚矽氧烷；以一般式：

[化學式 4]



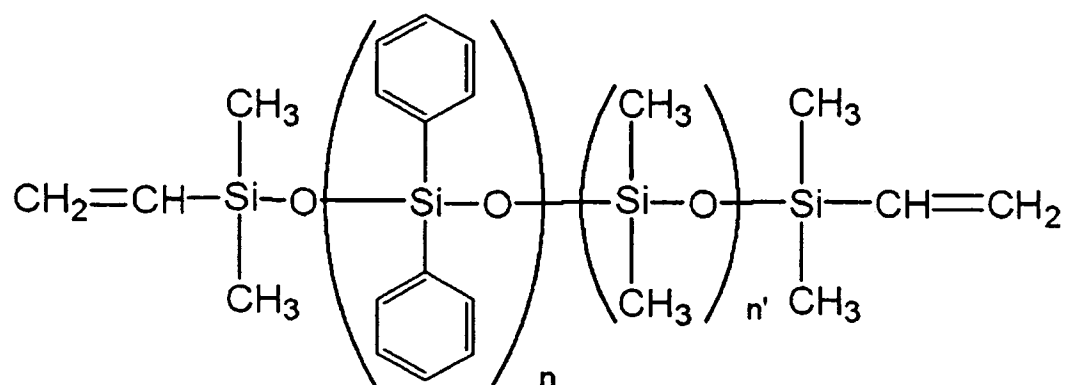
表示的有機聚矽氧烷；以一般式：

[化學式 5]



表示的有機聚矽氧烷；以一般式：

[化學式 6]



表示的有機聚矽氧烷、及其等兩種以上的混合物。此外，式中 n 及 n' 各為 1 以上的整數。

(B) 成分的含量雖然沒有特別限制，但相對於 (A) 成分 100

質量份，最好在10~500質量份的範圍內，在20~100質量份的範圍內尤佳。這是因為(B)成分的含量若未滿上述範圍的下限，則黏著劑的柔軟性會降低，另一方面，若超過上述範圍的上限，則難以形成熱熔型黏著劑。

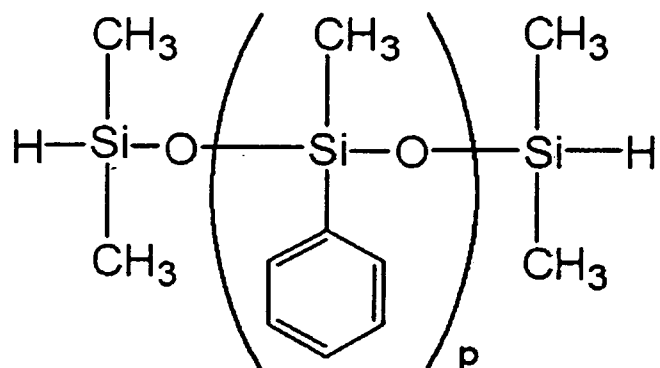
(C)成分為(i)於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子，不具有矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷及(ii)於一分子中至少具有一個矽原子鍵結烷氧基之有機矽化合物，或(iii)於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子及矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷，(i)成分作為本黏著劑的交聯劑之用，(ii)成分作為本黏著劑的接著促進劑之用，(iii)成分作為本黏著劑的交聯劑及接著促進劑之用。

(i)成分為於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子，且不具有矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷。該矽原子鍵結氫原子最好為一分子中在3~30個的範圍內者。該矽原子鍵結氫原子以外的與矽原子鍵結的基，可使用甲基、乙基、丙基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等鹵化烷基等的除了烯基之外之取代或非取代的一價烴基。(i)成分由於與(A)成分及(B)成分相溶，因此一分子中最好至少具有一個芳基，具有苯基尤佳。此外，(i)成分的分子結構沒有限制，具體而言，可使用直鏈狀、支鏈狀、具有部分支鏈的直鏈狀、環狀、樹枝狀。

此種(i)成分可使用 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 單位構成的有機聚矽氧烷樹脂、 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$

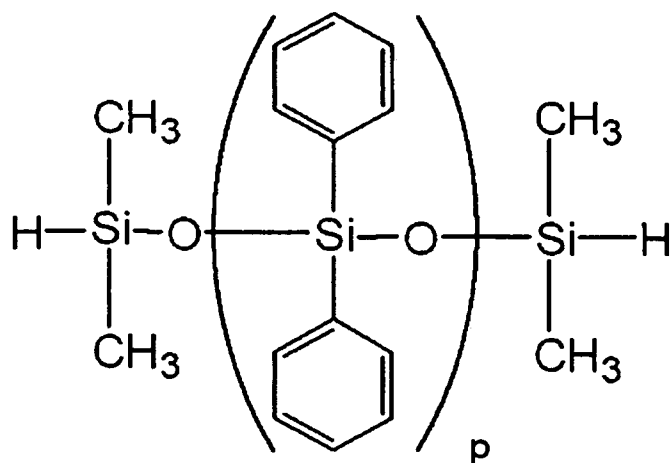
單位與 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2}$ 單位構成的有機聚矽氧烷樹脂、
 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位構成的有機聚矽氧烷樹脂、
 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$ 單位與 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$ 單位與 $\text{SiO}_{4/2}$ 單位構成的
 有機聚矽氧烷樹脂、以一般式：

[化學式 7]



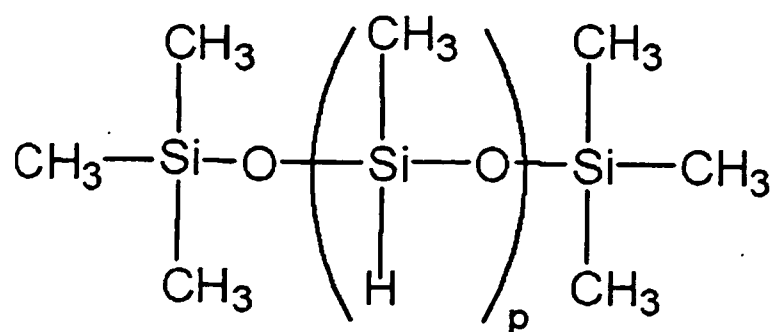
表示的有機聚矽氧烷，以一般式：

[化學式 8]



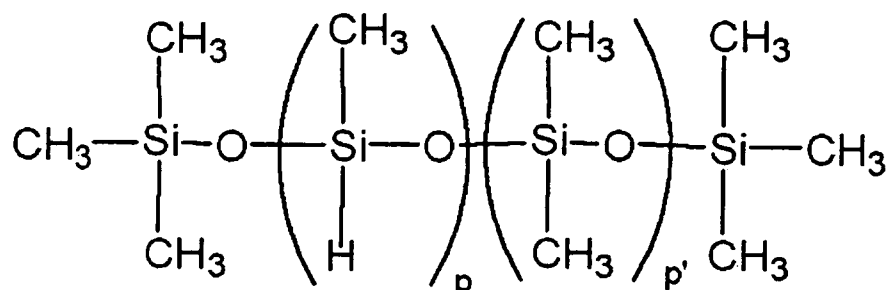
表示的有機聚矽氧烷，以一般式：

[化學式 9]



表示的有機聚矽氧烷，以一般式：

[化學式 10]



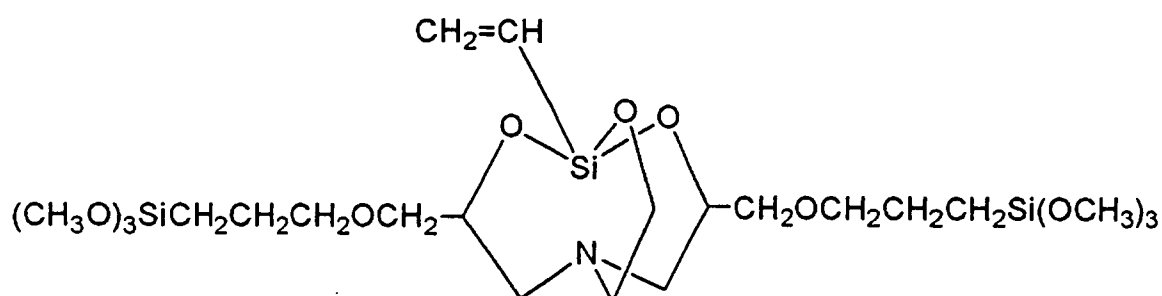
表示的有機聚矽氧烷、及其等兩種以上的混合物。此外，式中 p 及 p' 各為 1 以上的整數。

(i) 成分的含量只要為使本黏著劑交聯的量即可，並無特定限制，但相對於 (A) 成分與 (B) 成分的合計 100 質量份，最好在 0.1~50 質量份的範圍內，在 1~30 質量份的範圍內尤佳。此外，(i) 成分中的矽原子鍵結氫原子相對於 (A) 成分與 (B) 成分所含的烯基合計的莫耳比最好在 0.3~20 的範圍內之量，在 0.8~3 的範圍內之量尤佳。

(ii) 成分為一分子中至少具有一個矽原子鍵結烷氧基之有機矽化合物。此種 (ii) 可例舉四甲氧矽烷、四乙氧矽烷、二甲基二乙基矽烷、甲基苯基二甲氧矽烷、甲基苯基二乙氧矽烷、苯基三甲氧矽烷、甲基三甲氧矽烷、甲基三乙氧

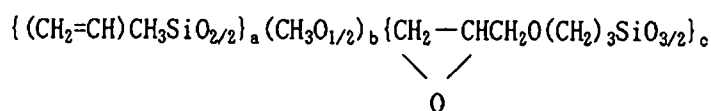
矽烷、乙烯三甲氧矽烷、烯丙基三甲氧矽烷、烯丙基三乙氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、2-(3,4-環氧環己基)-乙基三甲氧矽烷、4-氧鹽烷基(oxilanyl)丁基三甲氧矽烷、3-甲基丙烯鹽氧基(methacryloxy)丙基三甲氧矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧矽烷等烷氧基矽烷化合物；以化學式：

[化學式 11]



表示的雜氮三環衍生物等的於一分子中具有烯基及矽原子鍵結烷氧基的雜氮三環衍生物；此外，一分子中至少含有一個矽原子鍵結烯基或矽原子鍵結氮原子、及矽原子鍵結烷氧基之矽氧烷化合物、至少具有一個矽原子鍵結烷氧基之矽烷化合物或矽氧烷化合物與一分子中至少具有一個矽原子鍵結羥基及矽原子鍵結烯基的矽氧烷化合物之混合物，以平均單位式：

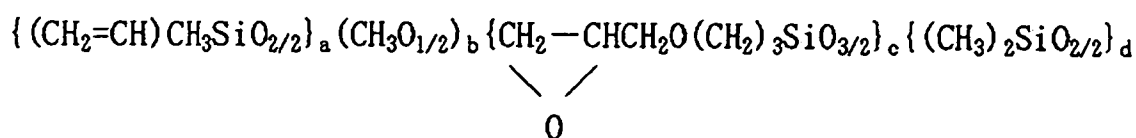
[化學式 12]



(式中、a、b及c為正數。)

表示的矽氧烷化合物，以平均單位式：

[化學式 13]



(式中、a、b、c及d為正數。)

表示的矽氧烷化合物、及其等兩種以上之混合物。

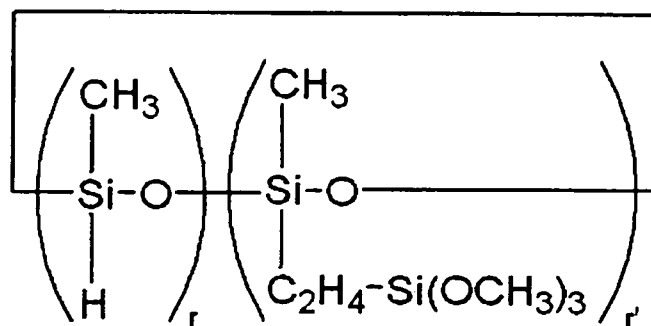
(ii)成分的含量只要為能賦予本黏著劑黏著性之量即可，無特別限制，但相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份，最好在0.01~20質量份的範圍內，在0.1~10質量份的範圍內尤佳。這是因為若(ii)成分的含量未滿上述範圍的下限，則有黏著性降低之傾向，另一方面，即使超過上述範圍的上限，接著性亦不會提升，反而造成浪費。

(iii)成分為於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子及至少一個矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷。(iii)成分中的矽原子鍵結烷氧基可使用甲氧基、乙氧基、丙氧基，由於接著性良好，因此最好使用甲氧基。該矽原子鍵結烷氧基可與主鏈的矽原子直接鍵結，或與經由氧原子或烷撐和主鏈的矽原子鍵結的矽原子鍵結亦可。此外，(iii)成分中的矽原子鍵結氫原子及矽原子鍵結烷氧基以外的與矽原子鍵結的基，可使用甲基、乙基、丙基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基等鹵化烷基；3-環氧丙氧基丙基等環氧丙氧基烷基；2-(3,4-環氧環己基)-乙基等環氧環己基烷基；4-氧鹽烷基(oxilanyl)丁基、8-氧鹽烷基辛基等氧鹽烷基烷

基；3-甲基丙烯醯氧基丙基等丙烯醯氧基烷基；3-羥基丙基等羥基烷基。此外，(iii)成分的分子結構沒有限制，可使用直鏈狀、支鏈狀、具有部分支鏈的直鏈狀、環狀、樹枝狀。

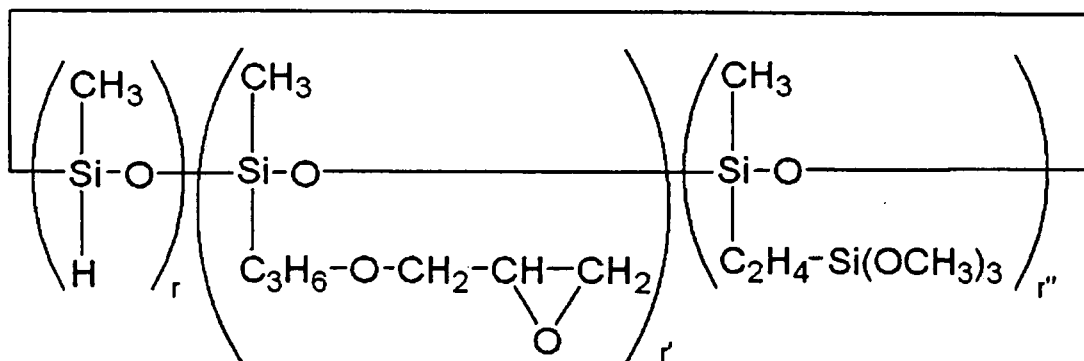
作為此種(iii)成分，可例示以一般式：

[化學式 14]



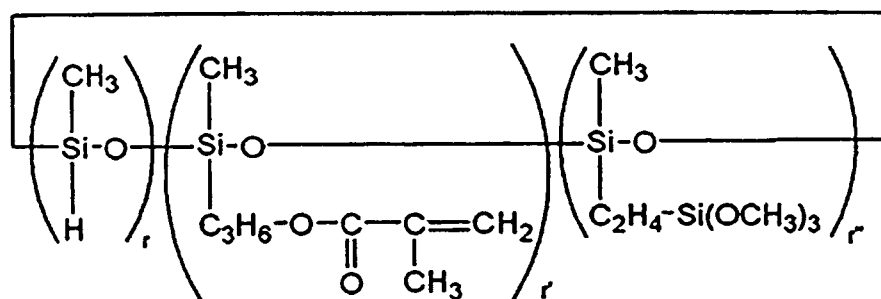
表示的有機聚矽氧烷，以一般式：

[化學式 15]



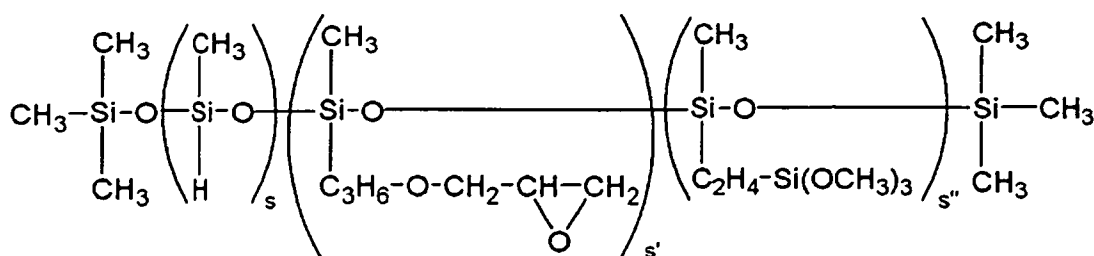
表示的有機聚矽氧烷，以一般式：

[化學式 16]



表示的有機聚矽氧烷，以一般式：

[化學式 17]



表示的有機聚矽氧烷、及其等兩種以上的混合物。此外，式中 r 、 r' 及 r'' 為 1 以上的整數， $r+r'$ 及 $r+r'+r''$ 為 3 以上的整數。此外，式中 s 、 s' 及 s'' 各為 1 以上的整數。

(iii) 成分的含量只要為使本黏著劑交聯之量即可，並沒有特別限制，但相對於 (A) 成分與 (B) 成分的合計 100 質量份，最好在 0.1~50 質量份的範圍內，在 1~30 質量份的範圍內尤佳。此外，(iii) 成分中的矽原子鍵結氫原子相對於 (A) 成分與 (B) 成分所含的烯基合計的莫耳比最好是 0.3~20 的範圍內之量，在 0.8~3 的範圍內之量尤佳。

(D) 成分為用以促進本黏著劑的交聯反應之矽氫化反應用觸媒，具體而言，可使用白金系觸媒、銨系觸媒、鈹系觸媒等周知的矽氫化反應用觸媒，但最好使用白金系觸媒。該白金系觸媒可使用氯化白金酸、氯化白金酸的醇溶液、白金的烯烴錯合物、白金的羰基錯合物、白金的烯基矽氧烷錯合物、白金黑、白金擔載二氧化矽微粉末、分散或含有該等白金系觸媒之丙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、矽酮樹脂等的軟化點在 40~170°C 的樹脂構成之微型膠囊觸媒。

(D) 成分的含量只要為促進本黏著劑的交聯反應之量即

可，並沒有特別限制，但相對於(A)成分與(B)成分的合計，該觸媒中的金屬原子的質量單位最好在0.01~1,000 ppm的範圍內，在0.1~500 ppm的範圍內尤佳。

(E)成分為用以調節本黏著劑的交聯反應速度之交聯反應抑制劑。本黏著劑的交聯反應一旦在與被黏著體的壓著前過度反應，熱壓著時的軟化會變得不足，結果導使間隙填充性不足。為了防止此間隙填充性降低，必須具有本成分。此種(E)成分可使用2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-丁炔-3-醇等的炔烴醇；三(1,1-二甲基-2-丙炔基醯氧)甲基矽烷等炔烴醇的甲矽烷酯；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯烴炔化合物；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷、苯三唑。

(E)成分的含量會因本黏著劑所需的交聯反應速度而異，因此沒有特別的限制，但相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份，最好在0.00001~5質量份的範圍內。

本黏著劑根據必要，亦可在無損本發明目的之範圍內，含有其他任意成分。任意成分可使用乾式矽、濕式矽、焙燒矽、結晶性矽、氧化鈦、氧化鋁、碳酸鈣、碳黑等無機填充劑；將該等填充劑藉由有機鹵矽烷、有機烷氧基矽烷、有機矽氮烷等有機矽化合物處理之填充劑；矽酮樹脂、環氧樹脂、氟樹脂等有機樹脂微粉末；銀、銅等導電性金屬粉末；甲苯、二甲苯等稀釋劑；其他的染料、顏料。此外，為提高(ii)成分或(iii)成分的接著促進效果，亦可含有有機

鈦化合物、有機銦化合物、有機鋁化合物及分散或含有這些化合物之丙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、矽酮樹脂等軟化點在40~200℃的樹脂構成的微型膠囊等縮合反應觸媒。

本黏著劑係由(A)~(E)成分構成的反應性熱熔黏著劑，可實質上處於未交聯的狀態，或處於交聯進行到某種程度的B階段狀態亦可。此外，其形狀雖然沒有特別限制，但最好使用膜狀，最好使用在25℃下不具有黏著性的膜狀。本黏著劑為膜狀的情況下，為防止未使用時附著灰塵，最好將剝離性膜密著於其兩面。該剝離性膜的材質可使用聚乙烯樹脂(PE)、聚丙烯樹脂(PP)、聚對苯二甲酸乙二酯樹脂(PET)、聚醚砜樹脂(PES)、氟樹脂(PTFE)、聚醯亞胺樹脂(PI)、金屬箔，亦可為表面以PTFE或PES等被覆之膜。此外，作為固晶膜使用時，亦可使用切割膠帶。當本黏著劑呈膜狀的情況下，其膜厚可根據用途調整，但通常最好在10~500 μm 的範圍內。

本黏著劑在30℃未硬化時的貯藏彈性率最好在 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^8$ Pa的範圍內，在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^7$ Pa的範圍內尤佳。這是因為在30℃未硬化時的貯藏彈性率若未滿上述範圍的下限，則在室溫(25℃)的膜形保持性不佳，另一方面，若超過上述範圍的上限，得到的膜容易破裂。此外，在100℃未硬化時的黏度最好在 1×10^4 Pa·s以下，在 1×10^3 Pa·s以下尤佳。這是因為100℃未硬化時的黏度若超過上述範圍的上限，則在低壓下壓著的間隙填充性會降低。

本黏著劑的製造方法雖然沒有特別限制，但可使用如下

的方法。

將(A)成分~(E)成分溶解於甲苯等溶劑後得到的溶液塗布在剝離性膜上。接著，去除溶劑。此時，亦可以熱風乾燥，但為避免本黏著劑硬化，必須調整(E)成分的含量。接著，即可積層另一片剝離性膜，製成剝離性膜密著於兩面之三層結構的反應性熱熔型矽酮系膜黏著劑。

此外，亦可使用捏練混合機等混練裝置，在本黏著劑不硬化的程度下，加熱混合(A)成分~(E)成分，將得到混合物夾在兩片剝離性膜之間，於本黏著劑軟化點以上的溫度下熱壓著，亦可製成剝離性膜密著於兩面之三層結構的反應性熱熔型矽酮系膜黏著劑。

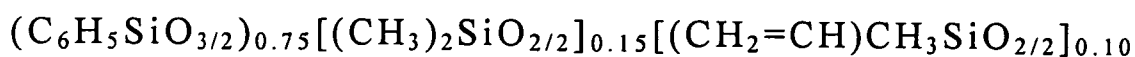
本黏著劑透過交聯，能對玻璃、矽晶圓、鋁、SUS、Ni、聚醯亞胺樹脂等基材產生良好的接著效果。其硬化條件為，最好以100~170℃加熱10~120分鐘。此外，硬化物在30℃的貯藏彈性率最好在 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{10}$ Pa的範圍內，而於要求應力緩和性時，在 1×10^9 以下尤佳。

此外，本黏著劑的使用方法雖然沒有特別限制，但舉例而言，使用本黏著劑將半導體晶片接著於該晶片安裝部時，可將本黏著劑截斷成預定大小，剝下一面的剝離性膜，於溫度100~150℃、壓力0.01~0.1 MPa的條件下進行熱壓著，本黏著劑即會軟化、熔融，充分填充至晶片安裝部表面的凹凸處。此時，晶片安裝部與本黏著劑將因壓力密著，而獲得充分的暫時固定密著強度。接著，剝下另一面剝離性膜，與半導體晶片於溫度20~150℃、壓力0.01~0.1 MPa

的條件下進行壓著，使半導體晶片與本黏著劑因壓力而密著。接著，將得到的由半導體晶片/本黏著劑/晶片安裝部三層構成的結構體放入100~170℃的烤箱中，加熱10~120分鐘，即可使本黏著劑硬化，同時讓半導體晶片及該晶片安裝部透過黏著劑的硬化物，牢固地接著。

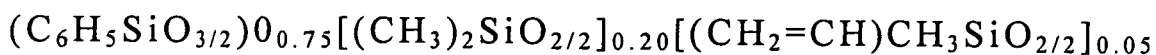
透過實施例、比較例，詳細說明本發明之熱熔型矽酮系黏著劑。此外，熱熔型矽酮系黏著劑的原料成分如下。

A1成分：以平均單位式：



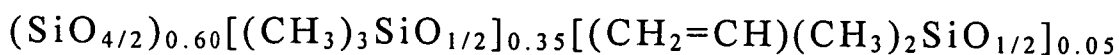
表示，質量平均分子量7,000、軟化點150℃之有機聚矽氧烷樹脂(乙烯基的含量=2.3質量%)

A2成分：以平均單位式：



表示，質量平均分子量7,000、軟化點150℃之有機聚矽氧烷樹脂(乙烯基的含量=1.2質量%)

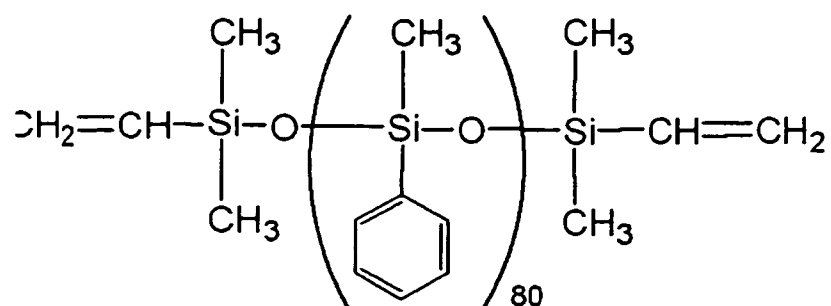
A3成分：以平均單位式：



表示，質量平均分子量12,000、室溫下呈固狀，不具有軟化點之有機聚矽氧烷樹脂(乙烯基的含量=2.0質量%)

B1成分：以平均式：

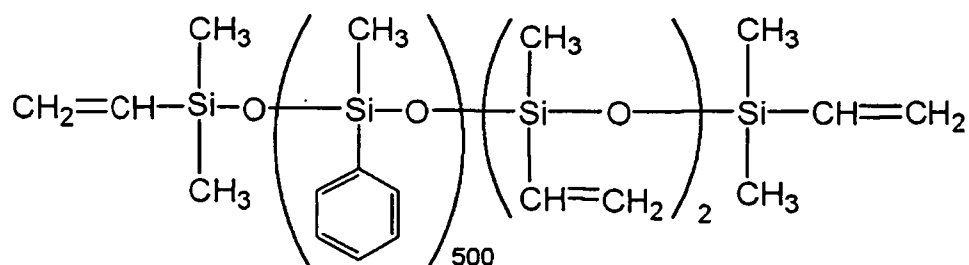
[化學式 18]



表示，黏度 60 Pa·s 之甲基苯基聚矽氧烷(乙烯基的含量 = 0.49 質量%)

B2 成分：以平均式：

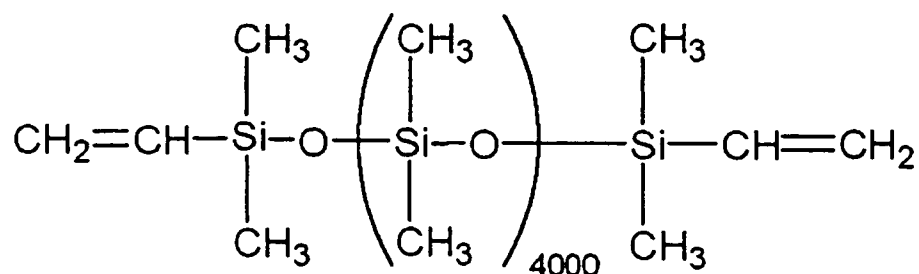
[化學式 19]



表示，黏度 950 Pa·s 之甲基苯基矽氧烷·甲基乙烯基矽氧烷共聚物(乙烯基的含量 = 0.16 質量%)

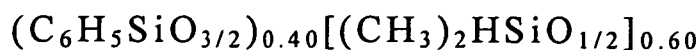
B3 成分：以平均式：

[化學式 20]



表示，可塑度 150 之生膠狀二甲基聚矽氧烷(乙烯基的含量 = 0.02 質量%)

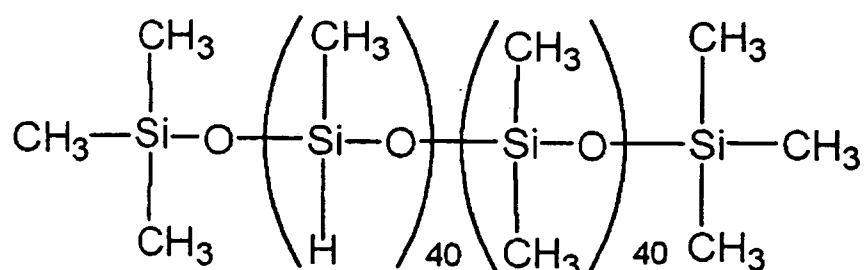
C1成分：以平均單位式：



表示，一分子中具有六個矽原子鍵結氫原子之有機聚矽氧烷(矽原子鍵結氫原子的含量=0.66質量%)

C2成分：以平均式：

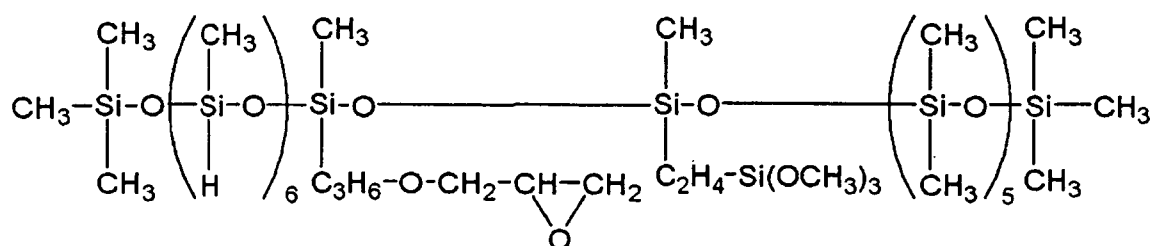
[化學式 21]



表示之甲基氫二烯矽氧烷・二甲基矽氧烷共重合體(矽原子鍵結氫原子的含量=0.73質量%)

C3成分：以平均式

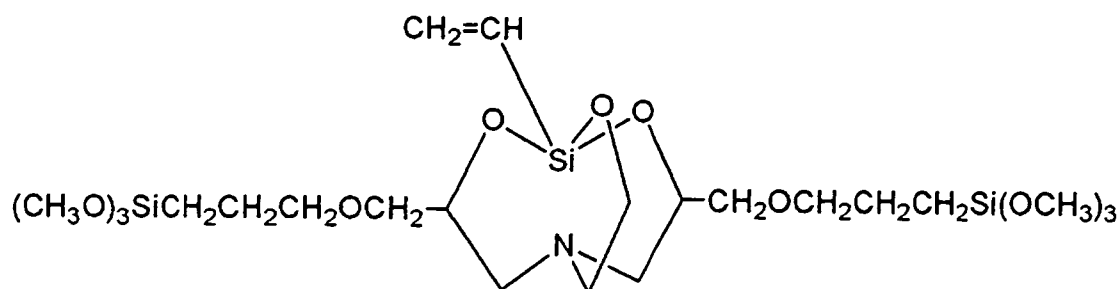
[化學式 22]



表示的有機聚矽氧烷(矽原子鍵結氫原子的含量=0.47質量%)

D1成分：以化學式：

[化學式 23]



表示之雜氮三環衍生物

D2成分：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧矽烷

E1成分：白金的1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物的異丙醇溶液(白金金屬的含量=2.5質量%)

E2成分：將白金的1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物分散於聚碳酸酯樹脂(軟化點=150°C)中所形成的微型膠囊觸媒(平均粒徑=1.5 μm、白金金屬的含量=0.25質量%)

F1成分：三(1,1-二甲基-2-丙炔基醯氧)甲基矽烷

[實施例 1]

將A1成分60質量份、B1成分26.5質量份、C1成分13質量份(C1成分中的矽原子鍵結氮原子相對於A1成分與B1成分中的乙烯基的合計的莫耳比為1.5倍之量)、D1成分1質量份及F1成分0.5質量份溶解於甲苯100質量份後，再混合E1成分0.02質量份，調製甲苯溶液。將該甲苯溶液塗布於氟矽酮處理PET膜上，透過100°C/5分鐘的熱風乾燥，去除甲苯，於PET膜上形成膜厚50 μm的塗層。將另一片氟矽酮處理PET膜積層於該塗層上，製作兩面密著PET膜且膜厚50 μm的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。

測定該矽酮系黏著劑在30℃的貯藏彈性率，及在100℃的熔融黏度，並將其結果顯示於表1。此外，該矽酮系黏著劑的間隙填充性及接著性以下列方式評價，並將其結果顯示於表1。

[間隙填充性]

將兩面密著PET膜且膜厚50 μm的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑截斷成7 mm×7 mm，剝下其中一面的PET膜，於室溫下壓著(壓力=0.02 MPa)於7 mm×7 mm的玻璃板(厚度=200 μm)上。接著，剝下另一面的PET膜，加熱壓著兩秒鐘(溫度=100℃、壓力=0.02 MPa)於最大間隙(表面凹凸)15 μm、7 mm×7 mm附焊阻劑的配線基板上。從得到的玻璃板/矽酮系黏著劑/配線基板構成的三層檢驗體的玻璃面側，觀察配線基板表面的凹凸部分，若無氣泡，則評價間隙填充性合格，此外，若有氣泡，則評價間隙填充性不合格。

[接著性]

將兩面密著PET膜且膜厚50 μm的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑截斷成3 mm×3 mm，剝下其中一面的PET膜，於室溫下壓著(壓力=0.02 MPa)於3 mm×3 mm的矽晶圓(厚度=700 μm)。接著，剝下另一面的PET膜，加熱壓著(溫度=100℃、壓力=0.02 MPa)兩秒鐘於最大間隙(表面凹凸)15 μm、7 mm×7 mm附焊阻劑的配線基板上。將得到的矽晶圓/矽酮系黏著劑/配線基板構成的三層檢驗體放入170℃烤箱中，加熱兩小時，使矽酮系黏著劑硬化。接著，放冷至變成室溫後，以壓出速度50 mm/分的晶片剪切測試，測定剪斷接

著強度。

此外，以100℃加熱兩秒鐘該矽酮系黏著劑後，再以170℃加熱兩小時製作硬化物。測定該硬化物在30℃的貯藏彈性率，並將其結果顯示於表1。

[實施例2]

將A2成分60質量份、B2成分26.5質量份、C1成分8質量份(C1成分中的矽原子鍵結氫原子相對於A2成分與B2成分中的乙烯基的合計的莫耳比為1.9倍之量)、D1成分1質量份及F1成分0.5質量份溶解於甲苯100質量份後，再混合E1成分0.02質量份，調製甲苯溶液。使用該甲苯溶液，與實施例1相同，製作兩面密著PET膜且膜厚50 μm的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。與實施例1相同，評價該矽酮系黏著劑在30℃的貯藏彈性率、在100℃的熔融黏度、間隙填充性、接著性及硬化物在30℃的貯藏彈性率，並將其結果顯示於表1。

[比較例1]

除了於實施例1中未添加B1成分外，其他與實施例1相同，製作膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。與實施例1同樣，評價該矽酮系黏著劑的間隙填充性，結果為不合格。因此，不測定該矽酮系膜黏著劑的其他特性。

[比較例2]

除了於實施例1中未添加D1成分外，其他與實施例1相同，製作膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。與實施例1同樣，評價該矽酮系黏著劑在30℃的貯藏彈性率、在100℃的熔融黏度、間隙填充性、接著性及硬化物在30℃的貯藏彈性率，將

其結果顯示於表1。該矽酮系黏著劑的間隙填充性雖然合格，但剪斷接著強度為0.2 MPa低，因此不能稱之為具有充分的接著性。

[比較例3]

將A3成分70質量份、B3成分16.5質量份、C2成分13質量份(C2成分中的矽原子鍵結氫原子相對於A3成分與B3成分中的乙烯基的合計的莫耳比為1.8倍之量)、D1成分1質量份及F1成分0.5質量份溶解於甲苯100質量份後，再混合E1成分0.02質量份，調製甲苯溶液。使用該甲苯溶液，與實施例1相同，製作兩面密著PET膜且膜厚50 μm 的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。與實施例1相同，評價該矽酮系黏著劑在30°C的貯藏彈性率、在100°C的熔融黏度、間隙填充性、接著性及硬化物在30°C的貯藏彈性率，並將其結果顯示於表1。

[實施例3]

將A1成分60質量份、B1成分26.5質量份、C3成分13質量份(C3成分中的矽原子鍵結氫原子相對於A1成分與B1成分中的乙烯基的合計的莫耳比為1.1倍之量)及F1成分0.5質量份溶解於甲苯100質量份後，再混合E1成分0.02質量份，調製甲苯溶液。使用該甲苯溶液，與實施例1相同，製作兩面密著PET膜且膜厚50 μm 的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。與實施例1相同，評價該矽酮系黏著劑在30°C的貯藏彈性率、在100°C的熔融黏度、間隙填充性、接著性及硬化物在30°C的貯藏彈性率，並將其結果顯示於表1。

[表 1]

區分	本發明			比較例	
項目	實施例1	實施例2	實施例3	比較例2	比較例3
接著劑的貯藏彈性率(Pa)	3.0×10^5	3.5×10^5	2.0×10^5	3.0×10^5	2.6×10^6
熔融黏度(Pa · s)	3.9×10^2	4.2×10^2	2.5×10^2	3.9×10^2	2.2×10^4
間隙填充性	合格	合格	合格	合格	不合格
剪斷接著強度(MPa)	5.8	6.0	8.5	0.2	5.0
硬化物的貯藏彈性率(Pa)	2.5×10^8	2.4×10^8	1.5×10^8	2.5×10^8	6.8×10^7

[實施例 4]

透過捏練混合機，以 170℃ 加熱混合 A1 成分 50 質量份、B1 成分 22.5 質量份及 BET 比表面積 200 m²/g 的乾式二氧化矽 15 質量份一小時後，冷卻至 100℃，添加 C1 成分 11 質量份(C1 成分中的矽原子鍵結氫原子相對於 A1 成分與 B1 成分中的乙烯基的合計的莫耳比為 1.5 倍之量)、D2 成分 1 質量份、F1 成分 0.5 質量份及 E2 成分 0.2 質量份，以 100℃ 加熱混合 30 分鐘，調製熱熔型矽酮系黏著劑。將該黏著劑挾在兩片氟矽酮處理 PET 膜之間，進行一分鐘的加熱熱壓成型(溫度=100℃)後，放冷至變成室溫，製作兩面密著 PET 膜且膜厚 50 μm 的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。

該矽酮系膜黏著劑在 30℃ 的貯藏彈性率為 2.7×10^5 Pa，在 100℃ 的熔融黏度為 3.0×10^2 Pa · s。此外，與實施例 1 同樣評價該矽酮系黏著劑的間隙填充性，結果為合格。此外，與實施例 1 同樣測定該矽酮系黏著劑的硬化物在 30℃ 的貯藏彈性率，結果為 2.2×10^8 Pa。再者，該矽酮系黏著劑的接著性以下

列方式評價，並將其結果顯示於表2。

[接著性]

將兩面密著PET膜且膜厚50 μm的膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑截斷成3 mm×3 mm，剝下其中一面的PET膜，於室溫下壓著(壓力=0.02 MPa)於3 mm×3 mm的矽晶圓(厚度=700 μm)。接著，剝下另一面的PET膜，加熱壓著(溫度=100℃、壓力=0.02 MPa)兩秒鐘於玻璃、鋁、SUS、鎳、聚醯亞胺樹脂等各基材上。將得到的矽晶圓/矽酮系黏著劑/被黏著體構成的三層檢驗體放入170℃烤箱中，加熱兩小時，使矽酮系黏著劑硬化。接著，放冷至變成室溫後，以壓出速度50 mm/分的晶片剪切測試，測定剪斷接著強度。

[比較例4]

除了於實施例4未添加D2成分外，其他與實施例4相同，製作膜狀反應性熱熔型矽酮系黏著劑。與實施例4同樣，評價該矽酮系黏著劑的間隙填充性，結果為合格。此外，與實施例4同樣評價該矽酮系黏著劑的接著性，並將其結果顯示於表2。

[表2]

區分	本發明	比較例
項目	實施例4	比較例4
剪斷接著強度(MPa)		
玻璃	12	<0.1
鋁	14	<0.1
SUS	13	<0.1
鎳	12	<0.1
聚醯亞胺樹脂	10	<0.1

產業上之可利用性

本發明之熱熔型矽酮系黏著劑，因為係藉由加熱熔融，產生硬化反應之熱熔型矽酮系黏著劑，其可對表面凹凸情形嚴重的被黏著體，即使在低壓下的熱壓著中，亦能具有良好的間隙填充性，且透過交聯反應牢固地接著於前述被黏著體，因此適合作為固晶膠及鑄造材等製造半導體裝置必需的構件，此外，亦適合使用於電氣電子及建築等方面。

十、申請專利範圍：

1. 一種熱熔型矽酮系黏著劑，其係至少具有：

(A)於一分子中至少具有一個芳基，不具有矽原子鍵結烷氧基及矽原子鍵結氫原子，且軟化點在40~250℃之有機聚矽氧烷樹脂；

(B)於一分子中至少具有二個烯基及至少一個芳基，不具有矽原子鍵結烷氧基及矽原子鍵結氫原子，且在25℃呈液狀或生膠狀之有機聚矽氧烷；

(C)(i)於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子，不具有矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷及(ii)於一分子中至少具有一個矽原子鍵結烷氧基之有機矽化合物，或(iii)於一分子中至少具有二個矽原子鍵結氫原子及至少一個矽原子鍵結烷氧基之有機聚矽氧烷；

(D)矽氫化反應用觸媒；及

(E)矽氫化反應抑制劑；

其中前述(B)成分的含量相對於(A)成分100質量份，為10~500質量份；

其中前述(C)成分中的(i)成分或(iii)成分的含量相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份，為0.1~50質量份；

其中前述(C)成分中的(ii)成分的含量相對於(A)成分與(B)成分的合計100質量份，為0.01~20質量份；

其中前述(D)成分的含量相對於(A)成分與(B)成分的合計，本成分中的觸媒金屬以質量單位為0.01~1,000 ppm；

其中前述(E)成分的含量相對於(A)成分與(B)成分的合計

100質量份，為0.00001~5質量份。

2. 如請求項1之熱熔型矽酮系黏著劑，其中前述(A)成分係於一分子中進一步具有至少一個烯基之有機聚矽氧烷樹脂。
3. 如請求項1之熱熔型矽酮系黏著劑，其中前述(A)成分係以平均單位式： $(R^1SiO_{3/2})_x(R^2SiO_{2/2})_y$
(式中， R^1 及 R^2 為相同或不同的取代或非取代之一價烴基，但一分子中， R^1 及 R^2 中之至少一個為芳基， x 、 y 各為滿足 $x+y=1$ 的正數)表示的有機聚矽氧烷樹脂。
4. 如請求項1至3中任一項之熱熔型矽酮系黏著劑，其中前述黏著劑為膜狀者。
5. 如請求項4之熱熔型矽酮系黏著劑，其中前述黏著劑為於兩面密著剝離性膜而成者。