



(21)申請案號：099136133

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 22 日

(51)Int. Cl. : C09J163/00 (2006.01)

C09J183/04 (2006.01)

C09J11/00 (2006.01)

H01L33/00 (2010.01)

(30)優先權：2009/10/23 日本

2009-244803

2010/06/22 日本

2010-141750

(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：若尾幸 WAKAO, MIYUKI (JP)；濱本佳英 HAMAMOTO, YOSHIHIRA (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 2005-343998A

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 35 頁

(54)名稱

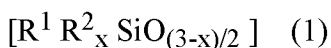
光半導體元件用晶片接合劑組成物及使用該組成物所成之光半導體裝置

(57)摘要

本發明係提供一種光半導體元件用之晶片接合劑組成物，其可提供耐熱性、耐 UV 性及接著性優異之硬化物。

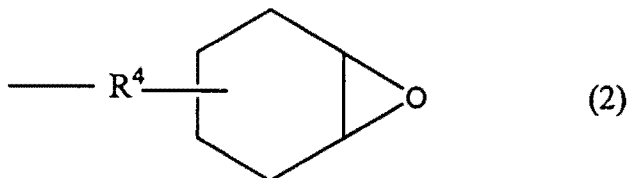
本發明係含下述成分之光半導體元件用晶片接合劑組成物。

(A)含有 0.25 ~ 0.75 莫耳分率之通式(1)之單位、0.25 ~ 0.75 莫耳分率之通式(3)所表示之單位之環氧當量為 200 ~ 1300g/eq 之聚矽氧樹脂。



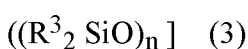
[式中， R^1 為式(2)：

【化 18】



(式中， R^4 為二價之基)所表示之基； R^2 為羥基、一價烴基、或烷氧基； x 為 0、1 或 2 之整數]。

通式(3)：



(式中， R^3 為一價烴基， n 為 3 ~ 15 之整數)

(B)具有上述式(2)之基之環氧樹脂。

- (C)硬化劑。
- (D)硬化觸媒。
- (E)無機充填劑。
- (F)矽烷耦合劑。
- (G)抗氧化劑。

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：099136133

C09J 163/60 (2006.01)

183/64 (2006.01)

※申請日：099年10月22日

※IPC分類：

H01L 33/50 (2006.01)

H01L 33/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

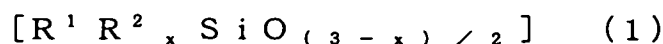
光半導體元件用晶片接合劑組成物及使用該組成物所成之光半導體裝置

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種光半導體元件用之晶片接合劑組成物，其可提供耐熱性、耐UV性及接著性優異之硬化物。

本發明係含下述成分之光半導體元件用晶片接合劑組成物。

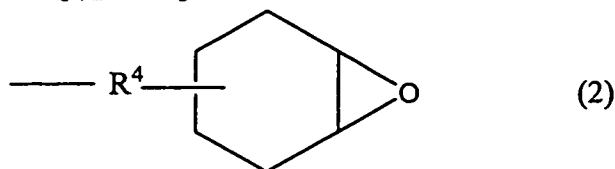
(A) 含有 0.25~0.75 莫耳分率之通式(1)之單位、0.25~0.75 莫耳分率之通式(3)所表示之單位之環氧當量為 200~1300g/eq之聚矽氧樹脂。



[式中，

R¹ 為式(2)：

【化18】

(式中，R⁴ 為二價之基) 所表示之基；R² 為羟基、一價烷基、或烷氧基；

x 爲 0、1 或 2 之整數]。

通式 (3) :



(式中, R^3 爲一價烴基, n 爲 3~15 之整數)

(B) 具有上述式 (2) 之基之環氧樹脂。

(C) 硬化劑。

(D) 硬化觸媒。

(E) 無機充填劑。

(F) 矽烷耦合劑。

(G) 抗氧化劑。

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：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用以將光半導體元件接著於基板等之晶片接合劑組成物，詳而言之，係關於一種含有具脂環式環氧基及既定長度之直鏈有機聚矽氧烷構造之聚矽氧樹脂、脂環式環氧樹脂，可提供耐熱性、耐 UV 性及接著性優異之硬化物之晶片接合劑組成物、及使用其所成之光半導體裝置。

【先前技術】

光半導體元件用晶片接合劑組成物，多使用含有接著性與機械強度優異之雙酚 A 型環氧樹脂、無 UV 吸收之環氧樹脂（例如，加氫雙酚 A 型環氧樹脂或脂環式環氧樹脂）、與硬化劑及硬化觸媒之組成物。然而，隨著 LED 元件之亮度及輸出的增高，由於 LED 元件之光、熱等，而產生接著層之變色及破裂的問題。

為了解決該等問題，已知有於無 UV 吸收且可提供具可撓性之硬化物之聚矽氧樹脂導入環氧基之樹脂，例如，具有 1 個以上之環氧丙基、環氧基環己基等含有環狀醚之基之聚矽氧樹脂（專利文獻 1）。又，於密封劑用途上，亦已知有環氧基烷氧矽烷與矽烷醇之反應生成物（專利文獻 2）、及併用脂環式環氧變性聚矽氧樹脂與脂環式環氧樹脂者（專利文獻 3）。然而，該等於耐熱性、接著性方面，皆無法滿足作為晶片接合劑的需求。

專利文獻 1：日本特開 2008-45088 號公報

專利文獻 2：日本特開平 7-97433 號公報

專利文獻 3：日本特開 2006-282988 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明係有鑑於上述問題而完成者，其目的在於提供一種可提供耐熱性、耐 UV 性及接著性優異之硬化物之光半導體元件用之晶片接合劑組成物。

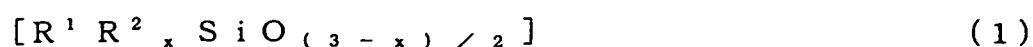
[解決課題之手段]

本發明人等發現，藉由併用具有脂環式環氧基及既定長度之直鏈有機聚矽氧烷構造之聚矽氧樹脂、與脂環式環氧樹脂，可達成上述課題。

亦即，本發明係提供含有下述 (A) ~ (G) 成分之光半導體元件用晶片接合劑組成物。

(A) 含有 0.25 ~ 0.75 莫耳分率之通式 (1) 所表示之構造單位、0.25 ~ 0.75 莫耳分率之通式 (3) 所表示之構造體單位而成之環氧當量為 200 ~ 1300g/eq 之聚矽氧樹脂 100 質量份。

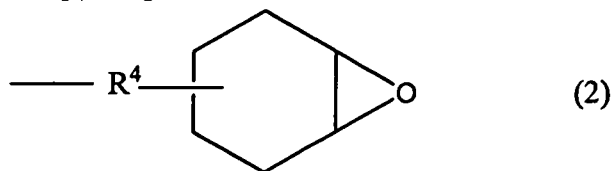
通式 (1)：



[於式 (1) 中，

R¹ 為下述式 (2)：

【化 1】



(式 (2) 中， R^4 為 C_{1-20} 二價之基) 所表示之基。

R^2 為羥基、 C_{1-20} 一價烴基、或 C_{1-6} 烷氧基，當該聚矽氧樹脂中具有複數之 R^2 時，該等可為相同或相異。

x 為 0、1 或 2 之整數，當該聚矽氧樹脂中具有複數之 x 時，該等可為相同或相異。]

通式 (3)：



(式中， R^3 為 C_{1-20} 一價烴基， n 為 3~15 之整數)。

(B) 具有上述式 (2) 所表示之基之環氧樹脂 10~100 質量份。

(C) 具有與環氧基呈反應性之官能基的硬化劑，相對於 (A) 成分及 (B) 成分中之環氧基之合計 1 莫耳，該具有與環氧基呈反應性之官能性基之量為 0.3~1.0 莫耳。

(D) 硬化觸媒，相對於 (A) 成分及 (B) 成分之合計 100 質量份，為 0.01~3 質量份。

(E) 無機充填劑，相對於 (A)~(D) 成分之合計 100 質量份，為 3~30 質量份。

(F) 矽烷耦合劑 0.1~0.5 質量份。

(G) 抗氧化劑 0.1~0.5 質量份。

本發明亦提供施予上述之晶片接合劑組成物所成之光

半導體裝置。更具體而言，係提供具備基板、與該基板上之以該晶片接合劑組成物之硬化物層所接著之光半導體元件之光半導體裝置。

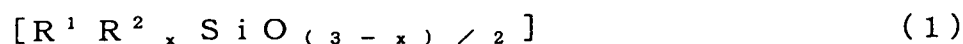
[發明的效果]

上述本發明之組成物，可形成耐熱性、耐 UV 性及接著性優異之適於作為晶片接合劑之硬化物。

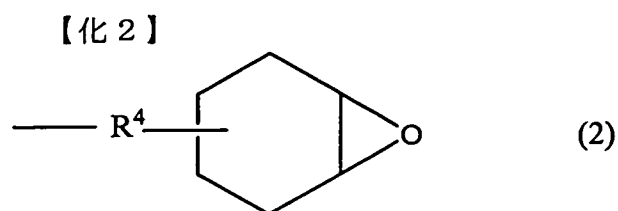
【實施方式】

< (A) 聚矽氧樹脂 >

(A) 聚矽氧樹脂，係以莫耳分率 0.25 ~ 0.75 莫耳分率含有式 (1)：



[於式 (1) 中，R¹ 為下述式 (2)：



(式 (2) 中，R⁴ 為 C₁₋₂₀ 二價之基) 所表示之基，R² 為相互獨立之選自羥基、C₁₋₂₀ 一價烴基、及 C₁₋₆ 烷氧基之基，

x 為 0、1 或 2 之整數]；

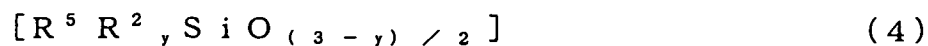
所表示之至少 1 種之構造單位 (以下，亦稱為「單位 a」)，而以莫耳分率 0.25 ~ 0.75 莫耳分率含有式 (3)：



(式中， R^3 為相互獨立之 C_{1-20} 一價烴基， n 為 3~15 之整數)；

所表示之構造單位(以下，亦稱為「單位 b」)所成之環氧當量為 200~1300g/eq 之聚矽氧樹脂。

(A) 成分之聚矽氧樹脂，除單位 a 及單位 b 以外，亦可視情形含有其他之矽氧烷單位(以下，亦稱為「單位 c」)作為構造單位。「單位 c」，例如，式(4)：



(於式(4)中， R^5 為例如苯基、甲苯、甲醯基、萘基等芳基、環戊基、環己基等環烷基，較佳為苯基，

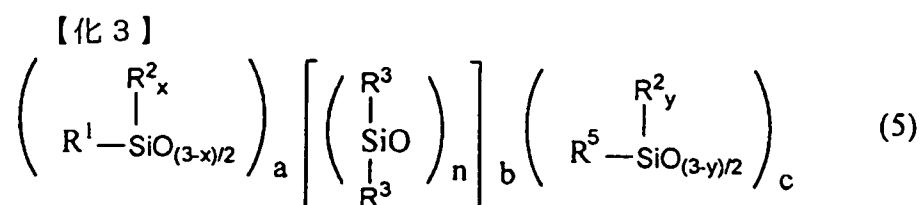
R^2 與上述相同，

y 為 0、1 或 2 之整數，當該聚矽氧樹脂中具有複數之單位 c 時，該等單位 c 可為相同或相異)。

當單位 c 之 R^5 為苯基時，於樹脂強度、接著力之提昇的觀點上較佳。

單位 c 於(A)成分之聚矽氧樹脂中之莫耳分率為 0~0.3，較佳為 0~0.2。

(A) 成分之聚矽氧樹脂，較佳例可以下述平均組成式(5)表示。



(式(5)中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 x 及 n 皆與上述相同，

R^5 為芳基或環烷基，

y 為獨立之0、1或2之整數，

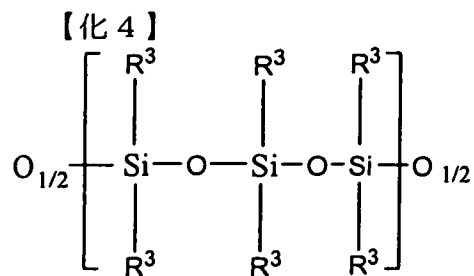
a 為0.25~0.75之數，

b 為0.25~0.75之數，

c 為0~0.3之數，其中， $a + b + c = 1$ 。)

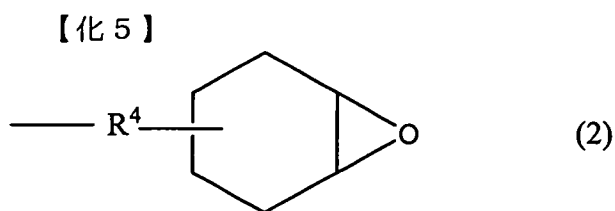
於式(3)及(5)中， n 為3~15、較佳為3~10之整數。當 n 未滿上述下限值時，耐熱性差，另一方面，若 n 超過上述上限值，則硬化物之硬度及接著強度降低。 x 為相互獨立之0、1或2之整數。於該聚矽氧樹脂，於一分子中，共同存在有 x 為0之單位(T單位)、 x 為1之單位(D單位)及 x 為2之單位(M單位)。該等單位之存在比例，依存於後述之製造方法中所使用之單體(含環氧基之矽烷)中之 R^2 之種類及水解、縮合之進行程度。T單位、D單位及M單位之存在比例，T單位：(D單位與M單位之合計)之莫耳比，較佳為1：99~60：40、更佳為2：98~58：42、又更佳為4：96~56：44、再更佳為5：95~50：50。再者，T單位：D單位：M單位之莫耳比，較佳為1：84：15~60：39：1、更佳為2：82：16~58：41：1、又更佳為4：78：18~56：42：2、再更佳為5：75：20~50：48：2。T單位之比例若過多，硬化物之耐光性有變差的傾向。

於式(3)所表示之 $(R^3_2SiO)_n$ 單位中，例如， n 為3之單位為下述構造。



該 $(R^3_2SiO)_n$ 單位，當該聚矽烷樹脂為直鏈狀時，可位於其之主鏈，若為具支鏈狀時，亦可位於任一支鏈中。藉由含有該 $(R^3_2SiO)_n$ 單位，可得耐熱衝擊性優異之硬化物。

式 (1) 中， R^1 為下述式 (2) 所表示之含有環氧基環己基之一價基。



式 (2) 中， R^4 為 C_{1-20} 二價之基，包含有例如甲撐基、乙撐基、丙撐基等烷撐基、甲醛、氧乙烯、氧丙烯等氧化烯基（亦即， $-OR-$ ，此處， R 係以烷撐基鍵結於式 (2) 中之環己烷環）、羰基、及氧羰基（亦即， $-OC(=O)-$ ，式 (2) 中之羰基側鍵結於環己烷環）。 R^4 較佳為烷撐基，更佳為乙撐基。具有該乙撐基之基，可舉例如 β -（3,4-環氧基環己基）乙基。

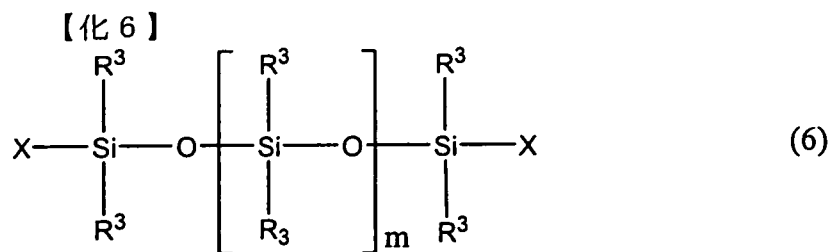
(A) 成分之聚矽氧樹脂中， R^1 ，每 1 分子係存在有 2~50 個、較佳為 5~30 個。該基若少於上述下限值，則組成物硬化所得之硬化物之硬度低，若超過該上限值，則該硬化物之強度降低而容易產生破裂。

R^2 ，係選自羥基、 C_{1-20} 一價烴基、及 C_{1-6} 烷氧基之基。該烴基，可例示如甲基、乙基、丙基及丁基等烷基、環戊基及環己基等環烷基、苯基等芳基、甲苯基等烷芳基、降冰片烯基等交聯環式基。 C_{1-6} 烷氧基，可舉例如甲氧基、乙氧基。較佳為， R^2 為甲基或苯基。

R^3 為相互獨立之 C_{1-20} 一價烴基，關於 R^2 ，可例示如上述之基。

a 為 $0.25 \sim 0.75$ 之數，較佳為 $0.4 \sim 0.7$ 之數。當 a 未滿上述下限值時，由於環氧基量少，故組成物之硬化度低，而超過上限值時，由於環氧基量多，故所合成之樹脂凝膠化，不佳。 b 為 $0.25 \sim 0.75$ 之數，較佳為 $0.3 \sim 0.6$ 之數。 c 為 $0 \sim 0.3$ 之數，較佳為 $0 \sim 0.2$ 之數。若 c 超過上述上限值，則硬化物之耐光性有變差的傾向。式 (5) 為顯示各構造單位之平均存在比例之組成式， $a + b + c = 1$ 。

(A) 成分，可將下述式 (6) 所示之直鏈有機聚矽氧烷、與



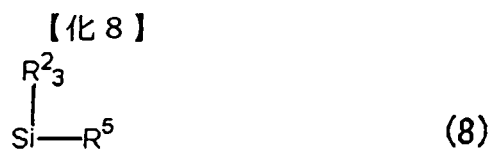
(上式中， R^3 與上述相同， X 為水解性基，例如烷氧基、及鹵素原子， m 為 $1 \sim 13$ 之整數。)

下述式 (7)：



(上式中， R^1 及 R^2 與上述相同，而 R^2 之至少一個為羥基或 C_{1-6} 烷氧基。)

所表示之含環氧基之矽烷，視需要，與用以形成任意單位 c 之單體之式 (8)：



(上式中， R^2 及 R^5 與上述相同，而 R^2 之至少一個為羥基或 C_{1-6} 烷氧基。)

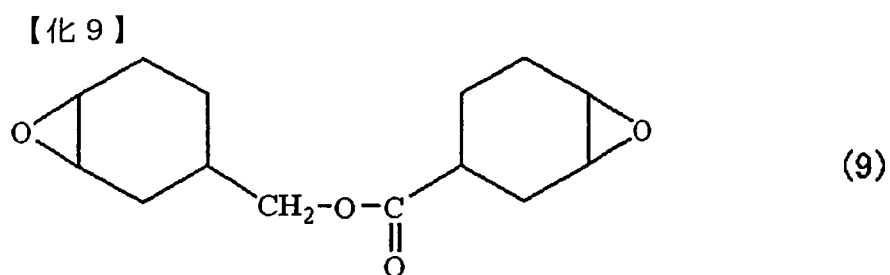
所表示之矽烷，依據一般方法進行水解及縮合反應而製得。

所得之 (A) 成分之聚矽氧樹脂，聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 1000~30000、較佳為 2000~20000。又，環氧當量為 200~1300g/eq、較佳為 300~1100g/eq。當環氧當量未滿上述下限值時，硬化物過硬，容易引起破裂。另一方面，當環氧當量超過上述上限值時，硬化物之接著性變差。

< (B) 環氧樹脂 >

本發明之組成物，含有具上述式 (2) 所表示之基之環氧樹脂。較佳為，含有 2 個上述式 (2) 所表示之基，其中， R^4 可為相異。如後述之實施例所示，該環氧樹脂

，當併用與該環氧樹脂具備相同環己烷環之加氫環氧樹脂時，顯示大致相同程度之接著性，而較加氫環氧樹脂可提供耐熱性、耐 UV 性更優異之硬化物。最佳為，使用下述式 (9) 所示之 3,4-環氧基環己基甲基 3,4-環氧基環己烷羧酸酯。



該樹脂，係由大賽璐化學工業（股）所市售之「CELLOXIDE 2021P」。

（B）成分之環氧樹脂之配合量，相對於（A）成分 100 質量份，為 10~100 質量份、較佳為 20~80 質量份。當配合量未滿上述下限值時，無法得到充分之接著強度，另一方面，當超過上述上限值時，耐熱性、耐 UV 性降低。

<（C）硬化劑>

硬化劑，係使用具有與環氧基呈反應性之官能基之硬化劑。可舉例如胺系硬化劑、酚系硬化劑、酸酐系硬化劑，其中以酸酐系硬化劑較佳。酸酐系硬化劑，可舉例如苯二甲酸酐、馬來酸酐、偏苯三甲酸酐、焦蜜石酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、3-甲基-六氫鄰苯二甲酸酐、4-甲基-六氫鄰苯二甲酸酐、3-甲基-六氫鄰苯二甲酸酐與 4-甲基-六氫

鄰苯二甲酸酐之混合物、四氫鄰苯二甲酸酐、那迪克酸酐、甲基那迪克酸酐、降冰片烷-2,3-二羧酸酐、甲基降冰片烷-2,3-二羧酸酐、2,4-二乙基戊二酸酐等，該等之中，以六氫鄰苯二甲酸酐及其衍生物較佳。

(C) 成分之硬化劑的配合量，相對於 (A) 成分及 (B) 成分中之環氧基之合計 1 莫耳，具有與環氧基呈反應性之官能基（當為酸酐系硬化劑時，係以 -CO-O-CO- 所表示之酸酐基）為 0.3~1.0 莫耳之量，較佳為 0.4~0.8 莫耳之量。此處，所謂「具有與環氧基呈反應性之官能基」，係胺系硬化劑所具有之胺基、酚系硬化劑所具有之酚性羥基、酸酐系硬化劑所具有酸酐基。

< (D) 硬化觸媒 >

硬化觸媒，可舉例如四丁基鎘·O,O-二乙基二硫代磷酸酯、四苯基鎘硼酸四苯酯等四級鎘鹽、三苯鎘、二苯鎘等有機鎘系硬化觸媒、1,8-二吡雙環(5,4,0)十一-7、三乙醇胺、苄基二甲胺等三級胺系硬化觸媒、1,8-二吡雙環(5,4,0)十一-7 酚鹽、1,8-二吡雙環(5,4,0)十一-7 辛酸鹽、1,8-二吡雙環(5,4,0)十一-7 對甲苯磺酸鹽、,8-二吡雙環(5,4,0)十一-7 甲酸鹽等四級銨鹽、辛酸鋅、萘酸鋅等有機羧酸鹽、雙乙基乙醯乙酸鋁·單乙烯丙酮酸鹽、乙基乙醯乙酸鋁·二異丙酸鹽等鋁螯合物、2-甲基咪唑、2-苯基-4-甲基咪唑等咪唑類等，較佳為四級鎘鹽、四級銨鹽。

(D) 硬化觸媒之配合量，相對於 (A) 成分及 (B) 成分之合計 100 質量份，為 0.01~3 質量份、較佳為 0.05~1.5 質量份。硬化觸媒之配合量若少於上述下限值，則促進環氧樹脂與硬化劑之反應的效果有不足之虞。相反的，硬化觸媒之配合量若多於上述上限值，則於硬化時或回錁試驗時有成為變色的原因之虞。

< (E) 無機充填劑 >

無機充填劑，可舉例如氧化矽、氧化鋁、氧化鋯、氫氧化鋁、氧化鈦、氧化鐵紅、碳酸鈣、碳酸鎂、氮化鋁、氧化鎂、氧化鋯、氮化硼、氮化矽、碳化矽、及該等之混合物，而由粒徑、純度等之觀點，較佳為使用氧化矽。

該氧化矽，可為濕式氧化矽、乾式氧化矽及該等之混合物。可舉例如，沉澱氧化矽、氧化矽乾凝膠、煙燻氧化矽、熔融氧化矽、結晶性氧化矽及該等之混合物，亦可為將該等之表面以有機矽烷基經疏水化處理者。該等之市售品，可舉例如商品名為 Aerosil (日本 Aerosil (股) 製)、Nipsil (日本氧化矽 (股) 製)、CAB-O-SIL (美國 Cabot 公司製)、桑德斜魯 (美國 Monsanto 公司製) 等。

該無機充填劑之 BET 法所得之比表面積 (BET 比表面積)，較佳為 $50\text{m}^2/\text{g} \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 、更佳為 $150\text{m}^2/\text{g} \sim 380\text{m}^2/\text{g}$ 、特佳為 $180\text{m}^2/\text{g} \sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 。若於該範圍內，則組成物可得良好之觸變性。

(E) 成分之配合量，相對於 (A) ~ (D) 成分之合計 100 質量份，為 3 ~ 30 質量份，較佳為 3 ~ 27 質量份，特佳為 5 ~ 25 質量份。若超過該範圍，則組成物之處理性變差，而於以分配之塗布或以衝印等之轉印後的形狀保持，難以得到較佳之觸變性。

< (F) 矽烷耦合劑 >

矽烷耦合劑，有乙氧矽烷、乙烯基矽烷、甲基丙烯醯氧基矽烷、胺基矽烷、巰基矽烷化合物等，該等之中以巰基系矽烷耦合劑較佳。(F) 成分之配合量，相對於 (A) 成分 100 質量份，為 0.1 ~ 0.5 質量份、較佳為 0.2 ~ 0.3 質量份。

< (G) 抗氧化劑 >

抗氧化劑，有亞磷酸化合物、受阻酚系抗氧化劑等，而以受阻酚系抗氧化劑較佳。又，紫外線吸收劑，以受阻胺系紫外線吸收劑較佳。(G) 成分之配合量，相對於 (A) 成分 100 質量份，為 0.1 ~ 0.5 質量份、較佳為 0.1 ~ 0.3 質量份。

< 其他成分 >

除上述各成分之外，亦可以不阻礙本發明之範圍的量，視需要併用慣用之添加劑，例如，紫外線吸收劑、抗劣化劑、螢光體、熱可塑劑、稀釋劑等。

本發明之組成物，可配合上述各成分及視需要之各種添加劑，藉由熔解或熔融混合來製造。熔融混合，可為周知之方法，例如，可將上述之成分裝填至反應器，以批次式進行熔融混合，亦可將上述各成分投入捏合機或熱三輥等混練機，連續地進行熔融混合。(D) 硬化觸媒，較佳為，事先加熱熔解混合於(B) 硬化劑，於混合的最終階段與環氧樹脂等分散混合。

當以所得之晶片接合劑組成物將光半導體元件接著於基板等時，可使用周知之方法，例如，使用衝印來施予。亦可將所施予之組成物事先以既定之溫度加熱，視需要添加水、有機酸、乙醇等以高黏度化(或B階段化)。

晶片接合劑之硬化條件，較佳為依裝置適當地加以設定，而通常為以 100°C 加熱 1~2 小時左右、再以 150~200°C 加熱 0.1~2 小時。

[實施例]

以下，以實施例說明本發明，但本發明並不限於該等實施例。下述中之「份」係指質量份之意，M 表示甲基、Ph 表示苯基。

— (A) 成分之合成 —

於以下之合成例中，顯示生成物之平均組成式中之 n 的平均值，係於 GPC 測定所得之分子量分布圖中，將各 n 與各 n 之峰值面積之積的總合，除以總峰值面積之總和所

求得的值。例如，當某生成物之 n 為 2~20 之整數時，係由 $[2 \times (n=2 \text{ 之峰值面積}) + 3 \times (n=3 \text{ 之峰值面積}) + \dots + 20 \times (n=20 \text{ 之峰值面積})] / [(n=2 \text{ 之峰值面積}) + (n=3 \text{ 之峰值面積}) + \dots + (n=20 \text{ 之峰值面積})]$ 之計算所求得之值。

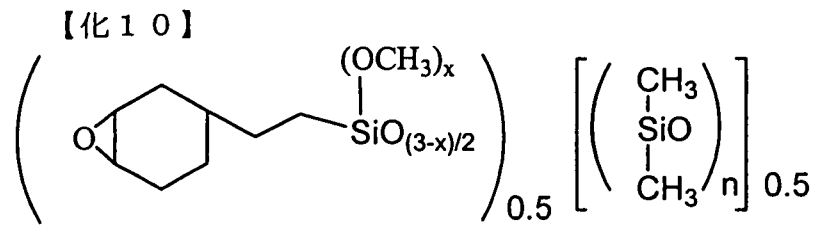
[合成例 1]

於反應器裝填 $\text{MeO}(\text{Me})_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{Si}(\text{Me})_2\text{OMe}$ (m 為 1~8 之整數，平均為 1.5) 306g (1.00 莫耳)、 β - (3,4-環氧基環己基) 乙基三甲氧矽烷 (信越化學工業公司製 KBM303) 246g (1.00 莫耳)、異丙醇 500ml 後，添加氫氧化四甲銨之 25 質量% 水溶液 12g、水 110g，室溫下攪拌 3 小時。接著，於系內置入甲苯 500ml，以磷酸二氫鈉水溶液中中和。將使用分液漏斗所分離之有機層 (甲苯溶液) 以熱水洗淨後，於減壓下將甲苯蒸餾除去的结果，製得具有下述平均組成式所示之構造之目的物之有機聚矽氧烷 (作為「樹脂 1」)。

• 樹脂 1 之 GPC 所測定之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 4300，環氧當量 (以滴定法 (JIS K7236) 所測定，以下相同) 為 403g/eq。

• 將 ^{29}Si -NMR 之測定結果示於圖 1。-55~-70ppm 附近之波峰係反映形成 T 單位之 Si 原子，-10~-25ppm 附近之波峰係反映形成 D 單位及 M 單位之 Si 原子。由該結果可知，構成該平均組成式之第一構造體單位 (左側之

單位)，含有 T 單位約 22 莫耳%、D 單位與 M 單位合計約 78 莫耳%。



(其中，n 為 3~10 整數、平均為 3.5，x 為 0、1、2 或該等之 2 種以上之組合。)

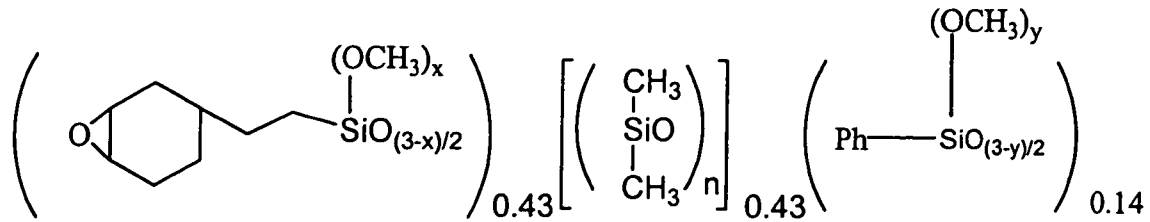
[合成例 2]

於反應器裝填 $\text{MeO}(\text{Me})_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{Si}(\text{Me})_2\text{OMe}$ (m 為 1~8 之整數，平均為 1.5) 275g (0.90 莫耳)、苯基三甲氧矽烷 (信越化學工業公司製 KBM103) 59.5g (0.30 莫耳)、 β - (3,4-環氧基環己基) 乙基三甲氧矽烷 (信越化學工業公司製 KBM303) 221.8g (0.90 莫耳)、異丙醇 500ml 後，添加氫氧化四甲銨之 25 質量% 水溶液 12g、水 110g，室溫下攪拌 3 小時。接著，於系內置入甲苯 500ml，以磷酸二氫鈉水溶液中中和。使用分液漏斗將甲苯溶液以熱水洗淨後。於減壓下將甲苯蒸餾除去，製得以下述平均組成式所示之目的物之有機聚矽氧烷 (作為「樹脂 2」)。樹脂 2 之 GPC 所測定之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 6200，環氧當量為 354g/eq。

由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 之測定結果可知，與合成例 1 同樣的，構成該平均組成式之第一構造體單位 (左側之單位)，含有 T 單位約 36 莫耳%、D 單位與 M 單位合計約 58 莫

耳%，構成該平均組成式之第三構造體單位（右側之單位），含有 T 單位之苯基約 6 莫耳%。

【化 1 1】



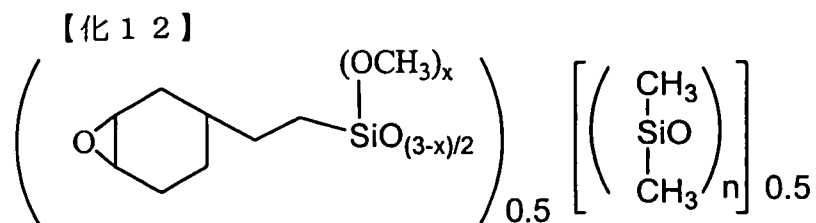
（其中，n 為 3~10 整數、平均為 3.5，x 及 y 為獨立之 0、1 或 2，於第一構造單位，共同存在有 x 為 0、1 或 2 者，於第三構造單位，共同存在有 y 為 0、1 或 2 者。）

[合成例 3]

於反應器裝填 $\text{MeO}(\text{Me})_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{Si}(\text{Me})_2\text{OMe}$ (m 為 1~13 之整數，平均為 8) 787g (1.00 莫耳)、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧矽烷 (信越化學工業公司製 KBM303) 246g (1.00 莫耳)、異丙醇 1000ml 後，添加氫氧化四甲銨之 25 質量% 水溶液 12g、水 110g，室溫下攪拌 3 小時。接著，於系內置入甲苯 1000ml，以磷酸二氫鈉水溶液中中和。使用分液漏斗將甲苯溶液以熱水洗淨後，於減壓下將甲苯蒸餾除去，製得以下述平均組成式所示之目的物之有機聚矽氧烷 (作為「樹脂 3」)。樹脂 3 之 GPC 所測定之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 5600，環氧當量為 750g/eq。

由 $^{29}\text{Si-NMR}$ 之測定結果可知，與合成例 1 同樣的，構成該平均組成式之第一構造體單位（左側之單位），

含有 T 單位約 10 莫耳 %、D 單位與 M 單位合計約 90 莫耳 %。



(其中，n 為 3~15 整數、平均為 10，於第一構造單位，共同存在有 x 為 0、1 或 2 者。)

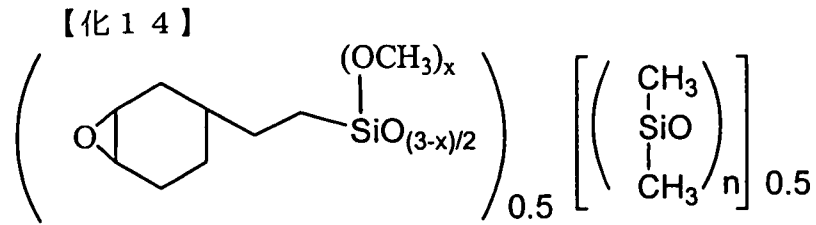
— 比較例所使用之聚矽氧樹脂之合成 —

[合成例 4]

於反應器裝填 $\text{MeO}(\text{Me})_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_m\text{Si}(\text{Me})_2\text{OMe}$ (m 為 1~8 之整數，平均為 1.5) 306g (1.00 莫耳)、環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷 (信越化學工業公司製 KBM403) 236g (1.00 莫耳)、異丙醇 500ml 後，添加氫氧化四甲銨之 25 質量 % 水溶液 12g、水 110g，室溫下攪拌 3 小時。接著，於系內置入甲苯 500ml，以磷酸二氫鈉水溶液中和。使用分液漏斗將甲苯溶液以熱水洗淨後，於減壓下將甲苯蒸餾除去，製得以下述平均組成式所示之目的物之有機聚矽氧烷 (作為「樹脂 4」)。

• 樹脂 4 之 GPC 所測定之聚苯乙烯換算之重量平均分子量為 4300，環氧當量為 416g/eq。

• 由 ^{29}Si -NMR 之測定結果可知，與合成例 1 同樣的，構成該平均組成式之第一構造體單位 (左側之單位)，含有 T 單位約 23 莫耳 %、D 單位與 M 單位合計約 77 莫



(其中，n 為 3~30 整數、平均為 20，於第一構造單位，共同存在有 x 為 0、1 或 2 者。)

— 組成物之調製 —

以下述表 1、表 2 所示之配合（質量份），將各成分以攪拌混合裝置充分混合後，透過三輥研磨機，調製成晶粒接合劑組成物。該等表中之各成分係如以下所示。又，表中之空白欄位係表示「0」。

(B) 環氧樹脂：3,4-環氧基環己基甲基 3,4-環氧基環己烷羧酸酯（大賽璐化學工業（股）製，CELLOXIDE 2021P）。

(C) 硬化劑：4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐（新日本理化（股）製，RIKACID MH）。

(D) 硬化觸媒：四級磷鹽（San-Apro（股）製，UCAT5003）。

(E) 無機充填劑：煙燻氧化矽（信越化學工業（股）公司製，BET 比表面積 $300\text{m}^2/\text{g}$ ）。

(F) 矽烷耦合劑：3-巯基丙基三甲氧矽烷（信越化學工業（股）製，KBM-803）。

(G) 抗氧化劑：新戊四醇四[3-(3',5'-二-三級丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]（股份有限公司 ADEKA 公司製

· ADK STAB AO-60) ·

· 比較例所使用之環氧樹脂

· · 加氫雙酚 A 型環氧樹脂 (日本環氧樹脂 (股) 公司製, YX8000)

· · 雙酚 A 型環氧樹脂 (日本環氧樹脂 (股) 公司製, jER828)

● - 組成物及硬化物之特性評價 -

由以下之方法進行所得組成物及硬化物之特性評價。硬化, 係將組成物以 100℃ 加熱 1 小時、接著以 150℃ 加熱 2 小時來進行。將結果示於表 1 及表 2。

(1) 黏度

藉東機產業製 E 型旋轉黏度計, 以 23℃ 測定。

● (2) 觸變比

以上述 E 型旋轉黏度計所測定之 5rpm 與 50rpm 之黏度的比來求得。

(4) 硬度

根據 JIS K6301 以棒狀硬化物測定 (D 型)。

(5) 耐 UV 性

以分光光度計 U-4100 (日立 HITEC 公司製) 測定

1mm 厚之片狀硬化物之波長 450nm 之光透過率 (T_0)。同樣地測定該硬化物以裝備有 365nm 帶通濾波器的 UV 照射裝置 (照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$) 照射 24 小時後之光透過率 (T_1)，求出 T_1/T_0 (%)。

(6) 耐熱性

以分光光度計 U-4100 (日立 HITEC 公司製) 測定 1mm 厚之片狀硬化物之波長 450nm 之光透過率 (T_0)。同樣地測定該硬化物以 $150^\circ\text{C} \times 400$ 小時加熱後之光透過率 (T_1)，求出 T_1/T_0 (%)。

(7) 接著強度

將組成物以 0.1mg 左右塗布於鍍銀基板 (42 合金)，於其之上，放置 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 見方之矽晶片，以上述硬化條件硬化，製作成試驗片，使用 Dage 公司製 4000 黏結強度試驗機以剪切法求出剪切接著強度。對各組成物測定 5 個試驗片，求出其平均值。

— LED 裝置之製作及評價 —

準備具有載置光半導體元件之圓狀凹部之其底部經鍍銀之 LED 用預成型封裝 (pre-mold package) (3mm 四邊，厚度 1mm ，凹部之內徑 2.6mm)。於該封裝之該底部將組成物以衝印轉印而將底部塗敷，使用晶粒接合裝置將 InGaN 系藍色發光元件接著於所得之被膜。之後，以 180

°C 加熱 1.5 小時使該組成物被膜硬化。接著，將該發光元件以金導線連接於外部電極。之後，將聚矽氧混合（silicone hybrid）樹脂組成物（LPS-7410，信越化學工業（股）公司製）充填於凹部，以 100°C 1 小時、及 150°C 4 小時使其硬化將該元件密封。如此，對各組成物各製作 10 個密封 LED 裝置。將該等供以接續之試驗。

● 溫度循環試驗：

將所得之密封 LED 裝置 5 個，於不使 LED 亮燈之下供於以下條件之溫度循環。

● 溫度循環條件：

一循環：以 -40°C 放置 20 分鐘，接著以 125°C 放置 20 分鐘。

重覆循環數：1000 循環及 2000 循環

● 高溫高濕亮燈試驗：

於 65°C、95% RH 之恆溫恆濕條件，通電 50mA 以亮燈狀態放置 500 小時。

放置後，觀察 LED 元件與該凹部之底部之間有無剝離等之接著不良、於接著層有無破裂、及晶片周圍之接著層有無變色。將結果示於表 1 及表 2。

比較例 1 之組成物，（B）成分之比率係超過本發明之範圍者，耐 UV 性、耐熱性差，衝擊性亦差。比較例 2

及 3 之組成物，除本發明之 (B) 成分之外亦含有加氫環氧樹脂或芳香族環氧樹脂。該等之耐 UV 性、耐熱性皆差。比較例 4 之組成物，欠缺本發明之 (B) 成分，接著強度、硬度低，樹脂強度亦低。比較例 5 之組成物，使用環氧基非環氧基環己烷環而具有環氧丙基之聚矽氧樹脂取代本發明之 (A) 成分，而接著強度、耐 UV 性、耐熱性、耐衝擊性等差。又，比較例 6，本發明之 (A) 成分之直鏈有機聚矽氧烷之鏈長超過本發明之範圍，接著強度、耐衝擊性差。相對於此，實施例之組成物，接著強度、耐熱性、耐 UV 性、硬度之平衡性優異。

[表 1]

配合		實施例					
		1	2	3	4	5	6
(A) 聚矽氧樹脂	合成例 1	53.7	38.3			29.5	
	合成例 2			55.4	42.4	29.5	
	合成例 3						53.2
比較用聚矽氧樹脂	合成例 4						
	合成例 5						
(B)環氧樹脂	CELLOXIDE 2021P	17.9	30.1	18.5	28.3	14.7	22.8
比較用環氧樹脂	YX8000						
	jER828						
(C)硬化劑	RIKACID MH	27.7	30.9	25.5	28.6	25.6	23.3
酸酐基/環氧基 (莫耳比)		0.61	0.56	0.60	0.56	0.62	0.56
(D)硬化觸媒	U-CAT 5003	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(E)充填劑	煙燻氧化矽	10	10	8	8	8	10
(F)矽烷耦合劑	KBM-803	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)抗氧化劑	ADK STAB AO-60	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
特性評價							
黏度 5rpm	Pas	18.4	17.3	12.6	11.3	12.6	9.2
黏度 50rpm	Pas	6.5	6.9	7.9	6.5	6.2	4.3
觸變比	5rpm/50rpm	2.8	2.5	1.6	1.7	2.0	2.1
耐 UV 性	%	98	97	97	95	96	98
耐熱性	%	94	96	95	96	95	93
接著強度	Kg/mm ²	2.7	3.2	2.3	2.9	2.8	2.0
硬度	蕭氏硬度(shoreD)	82	85	85	86	83	75
溫度循環試驗 (-40°C ~ -125°C)	1000 循環	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	2000 循環	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
高溫高濕亮燈試驗 (65°C/95RH%、50mA 、500 小時)	接著不良	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5
	產生破裂	0/5	0/5	0/5	0/5	0/5	1/5
	產生黃變	0/5	0/5	1/5	0/5	0/5	0/5

[表 2]

配合		比較例					
		1	2	3	4	5	6
(A)聚矽氧樹脂	合成例 1	17.1	50.0	49.4	76.2		
	合成例 2						
	合成例 3						
比較用聚矽氧樹脂	合成例 4					46.8	
	合成例 5						51.6
(B)環氧樹脂	CELLOXIDE 2021P	39.8				20.0	22.1
比較用環氧樹脂	YX8000		21.4				
	jER828			21.2			
(C)硬化劑	RIKACID MH	42.3	27.8	28.6	23.0	32.4	26.4
酸酐基/環氧基 (莫耳比)		0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.75
(D)硬化觸媒	U-CAT 5003	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
(E)充填劑	煙燻氧化矽	10	10	10	10	10	10
(F)矽烷耦合劑	KBM-803	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(G)抗氧化劑	ADK STAB AO-60	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
特性評價							
黏度 5rpm	Pas	14.1	14.3	17.5	10	6.5	5.7
黏度 50rpm	Pas	5.2	5.4	8.1	4.8	4.6	4.2
觸變比	5rpm/50rpm	2.7	2.6	2.2	2.1	1.4	1.4
耐 UV 性	%	88	83	72	99	88	98
耐熱性	%	80	70	65	98	82	90
接著強度	Kg/mm ²	2.6	2.8	3.5	1.8	1.8	0.4
硬度	蕭氏硬度(shoreD)	84	82	86	65	72	45
溫度循環試驗 (-40°C ~ -125°C)	1000 循環	1/5	0/5	0/5	0/5	1/5	0/5
	2000 循環	2/5	0/5	0/5	0/5	3/5	1/5
恆溫恆濕亮燈試驗 (65°C/95RH% 50mA、500 小時)	接著不良	0/5	0/5	0/5	0/5	2/5	2/5
	產生破裂	1/5	0/5	0/5	3/5	1/5	1/5
	產生黃變	2/5	3/5	5/5	0/5	4/5	0/5

本發明之組成物，可提供耐熱性、耐 UV 性及接著性優異之硬化物，而可形成可靠性高之接著部。該組成物適於作為光半導體元件之晶粒接合劑。

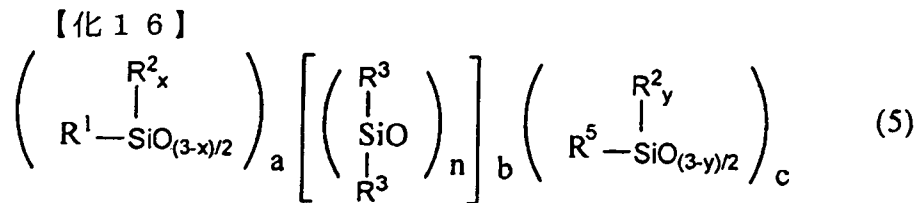
【圖式簡單說明】

圖 1，係顯示合成例 1 所得之有機聚矽氧烷之²⁹Si-NMR 所測定之結果。

七、申請專利範圍：

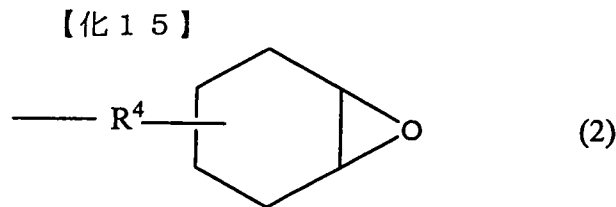
1. 一種光半導體元件用晶片接合劑組成物，其特徵係含有下述 (A) ~ (G) 成分；

(A) 下述平均組成式 (5) 所示之環氧當量為 200 ~ 1300 g/eq 之聚矽氧樹脂 100 質量份；



[式 (5) 中，

R^1 為下述式 (2)：



(式 (2) 中， R^4 為 C_{1-20} 之烷撐基) 所表示之基；

R^2 為甲氧基或苯基，當該聚矽氧樹脂中具有複數之 R^2 時，該等可為相同或相異， R^3 為 C_{1-20} 之烷基， R^5 為苯基；

x 為 0、1 或 2 之整數，當該聚矽氧樹脂中具有複數之 x 時，該等可為相同或相異， n 為 3 ~ 15 之整數；

y 為獨立之 0、1 或 2 之整數；

a 為 0.25 ~ 0.75 之數；

b 為 0.25 ~ 0.75 之數；

c 為 0 ~ 0.3 之數；其中， $a+b+c=1$]

(B) 具有上述式 (2) 所表示之基之環氧樹脂 10 ~

100 質量份；

(C) 具有與環氧基呈反應性之官能基的硬化劑，相對於 (A) 成分及 (B) 成分中之環氧基之合計 1 莫耳，該具有與環氧基呈反應性之官能性基之量為 0.3~1.0 莫耳；

(D) 硬化觸媒，相對於 (A) 成分及 (B) 成分之合計 100 質量份，為 0.01~3 質量份；

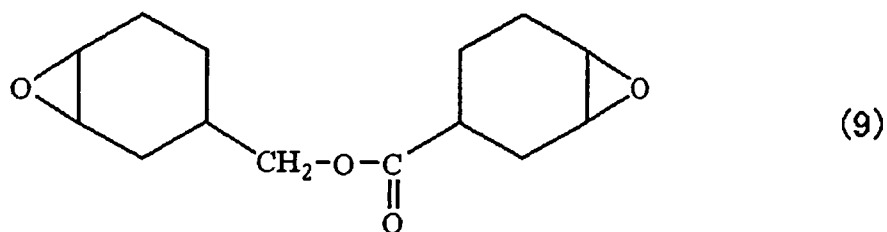
(E) 無機充填劑，相對於 (A)~(D) 成分之合計 100 質量份，為 3~30 質量份；

(F) 矽烷耦合劑 0.1~0.5 質量份；

(G) 抗氧化劑 0.1~0.5 質量份。

2. 如申請專利範圍第 1 之晶片接合劑組成物，其中，該 (B) 成分係下述 (9) 所表示之環氧樹脂。

【化 17】



3. 如申請專利範圍第 1 項之晶片接合劑組成物，其中，該 (A) 成分之環氧當量為 300~1100g/eq。

4. 如申請專利範圍第 1 項之晶片接合劑組成物，其中， R^1 為 β - (3,4-環氧基環己基) 乙基， R^2 為甲氧基， R^3 為甲基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之晶片接合劑組成物，其中，該 (C) 成分為酸酐硬化劑。

6. 如申請專利範圍第 1 項之晶片接合劑組成物，其

中，該（D）硬化觸媒為四級磷鹽化合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項之晶片接合劑組成物，其中，該（E）成分之 BET 比表面積為 $180\text{m}^2/\text{g} \sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 。

8. 如申請專利範圍第 1 項之晶片接合劑組成物，其中，該（F）成分為巰基系矽烷耦合劑。

9. 如申請專利範圍第 1 項之晶片接合劑組成物，其中，該（G）成分為受阻酚抗氧化劑。

10. 一種光半導體裝置，其係施予如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項之晶片接合劑組成物所成。

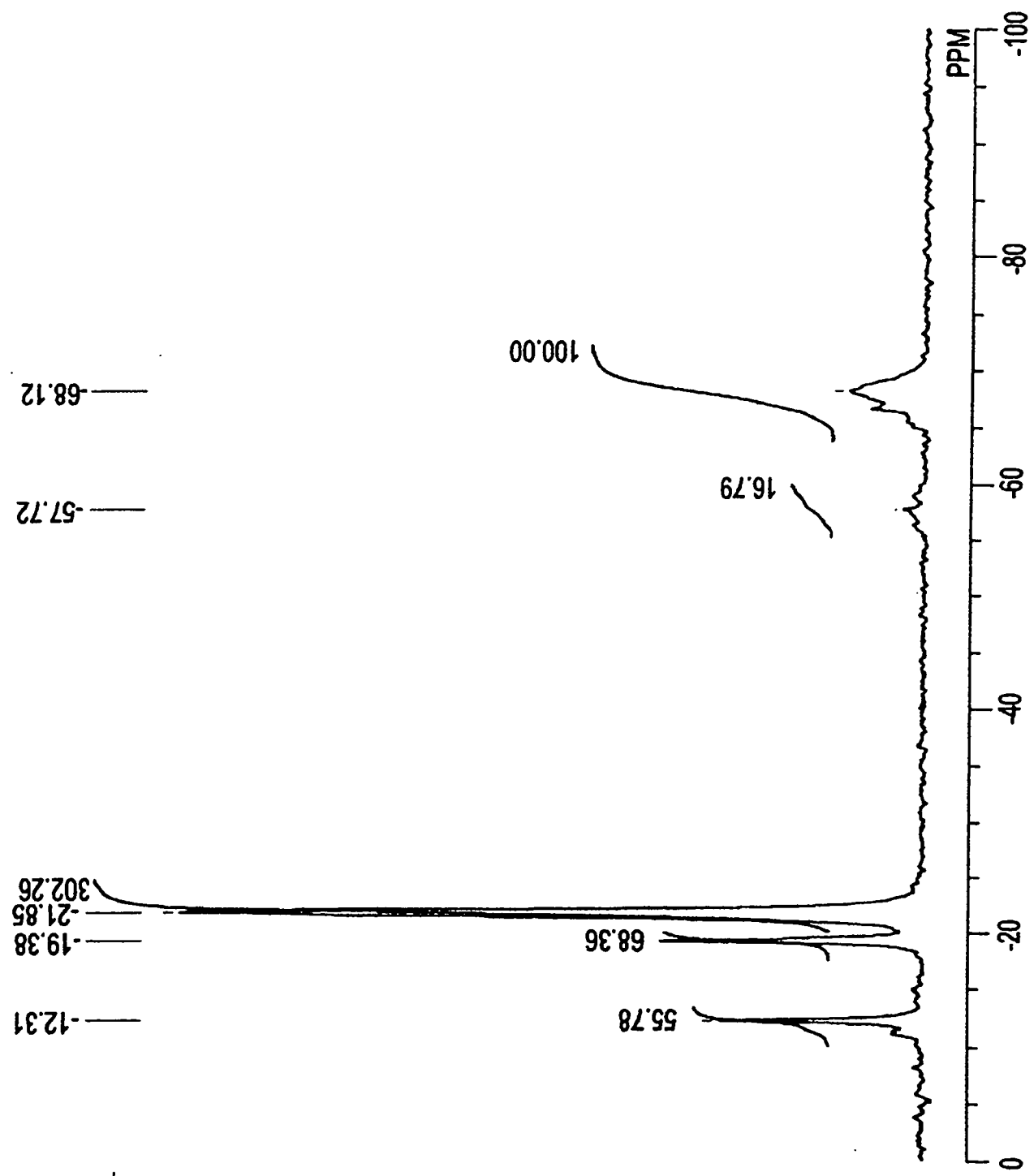


圖 1