



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101443400 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200780017156. 9

代理人 张钦

(22) 申请日 2007. 05. 10

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08K 5/54 (2006. 01)

133143/2006 2006. 05. 11 JP

C08L 83/04 (2006. 01)

182000/2006 2006. 06. 30 JP

C09J 183/04 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2008. 11. 11

WO 2005/033207 A1, 2005. 04. 14, 说明书第 1 页第 [0002] 段, 第 11 页第 [0026] 段, 实施例 2.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/060092 2007. 05. 10

US 4122127, 1978. 10. 24, 说明书第 3 栏第 17-24 行.

(87) PCT申请的公布数据

W02007/132910 EN 2007. 11. 22

US 2004/0116640 A1, 2004. 06. 17, 说明书第 2 页第 1 栏第 [0024] 段.

(73) 专利权人 陶氏康宁东丽株式会社

地址 日本东京

US 4122127, 1978. 10. 24, 说明书第 3 栏第 17-24 行.

(72) 发明人 森田好次 加藤智子 植木浩

田中收

审查员 韩晓洁

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54) 发明名称

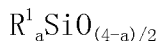
粘合促进剂、可固化的有机基聚硅氧烷组合物, 和半导体器件

(57) 摘要

用下述平均式:  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$  表示的粘合促进剂 (其中  $R^1$  是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基, 具有 2-20 个碳原子的烯基, 具有 6-20 个碳原子的芳基, 具有 1-10 个碳原子的烷氧基, 或含环氧基的有机基团的基团; 然而, 在一个分子中, 烯基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%; 芳基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%; 烷氧基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%; 含环氧基的有机基团的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%; 和  $a$  是满足下述条件的数值:  $1.0 \leq a \leq 4.0$  是一种新型的粘合促进剂, 和含有前述粘合促进剂的可固化的有机基聚硅氧烷组合物对各种有机树脂基底的粘性优良且适合于形成具有高折射率和高透光率的固化体。

CN 101443400 B

1. 用下述平均式表示的粘合促进剂：



其中， $R^1$  是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基，具有 2-20 个碳原子的烯基，具有 6-20 个碳原子的芳基，具有 1-10 个碳原子的烷氧基，或含环氧基的有机基团的基团；然而，在一个分子中，烯基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；芳基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；烷氧基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；含环氧基的有机基团的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；和  $a$  是满足下述条件的数值： $2.2 < a \leq 2.6$ 。

2. 权利要求 1 的粘合促进剂，其中具有 2-20 个碳原子的烯基占  $R^1$  表示的所有基团的 5-50mol%。

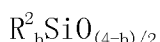
3. 权利要求 1 的粘合促进剂，其中具有 6-20 个碳原子的芳基占  $R^1$  表示的所有基团的至少 10mol%。

4. 权利要求 1 的粘合促进剂，其中含环氧基的有机基团占  $R^1$  表示的所有基团的 5-50mol%。

5. 权利要求 1 的粘合促进剂，其中含环氧基的有机基团是环氧丙氧烷基、环氧基环己基烷基或环氧乙基烷基。

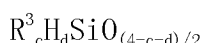
6. 可固化的有机基聚硅氧烷组合物，它包含至少下述组分：

100 重量份下述平均式的有机基聚硅氧烷 (A)：



其中  $R^2$  是具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基；然而，在一个分子中，至少两个  $R^2$  是具有不饱和脂族键的单价烃基；所有  $R^2$  的至少 20mol% 是芳基；和  $b$  是满足下述条件的数值： $0.5 \leq b \leq 2.2$ ；

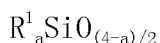
下述平均式的有机基氢聚硅氧烷 (B)



其中  $R^3$  是具有 1-10 个碳原子且不含不饱和脂族键的任选取代的单价烃基，和其中  $c$  和  $d$  是满足下述条件的数值： $1.0 < c < 2.2$ ； $0.002 < d < 1$ ；和  $1.0 < c+d < 3.0$ ，

组分 (B) 的含量使得在这一组分内包含的与硅键合的氢原子与在组分 (A) 内包含的具有不饱和脂族键的单价烃基的摩尔比在 0.3-5 范围内；

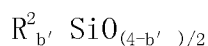
0.01-50 重量份用下述平均式表示的粘合促进剂 (C)：



其中  $R^1$  是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基，具有 2-20 个碳原子的烯基，具有 6-20 个碳原子的芳基，具有 1-10 个碳原子的烷氧基，或含环氧基的有机基团的基团；然而，在一个分子中，烯基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；芳基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；烷氧基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；含环氧基的有机基团的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；和  $a$  是满足下述条件的数值： $2.2 < a \leq 2.6$ ；和

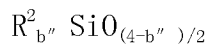
催化量的氢化硅烷化催化剂 (D)。

7. 权利要求 6 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分 (A) 是 30-99 质量%用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷 (A1)：



其中  $R^2$  是具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基 ;然而,在一个分子中,至少两个  $R^2$  表示的基团是具有不饱和脂族键的单价烃基 ;所有  $R^2$  的至少 20mol% 是芳基 ;和  $b'$  是满足下述条件的数值 : $1.9 \leq b' \leq 2.2$  ;

和 1-70 质量% 下述平均式的有机基聚硅氧烷 ( $A_2$ ) 的混合物 :



其中  $R^2$  与以上定义一样,和  $b''$  是满足下述条件的数值 : $0.5 \leq b'' \leq 1.7$ 。

8. 权利要求 6 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其中在一个分子的组分 (B) 内包含的  $R^3$  的至少 20mol% 是芳基。

9. 权利要求 6 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其中具有 2-20 个碳原子且在组分 (C) 内包含的烯基的含量占一个分子内包含的所有  $R^1$  的 5-50mol%。

10. 权利要求 6 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其中具有 6-20 个碳原子且在组分 (C) 内包含的芳基的含量占一个分子内包含的所有  $R^1$  的至少 10mol%。

11. 权利要求 6 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其中在组分 (C) 内包含的含环氧基的有机基团占一个分子内包含的所有  $R^1$  的 5-50mol%。

12. 权利要求 6 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其中含环氧基的有机基团是环氧丙氧烷基、环氧基环己基烷基或环氧乙基烷基。

13. 一种半导体器件,它具有用权利要求 6-12 任何一项的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体密封的半导体元件。

14. 权利要求 13 的半导体器件,其中半导体元件是发光元件。

## 粘合促进剂、可固化的有机基聚硅氧烷组合物,和半导体器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及粘合促进剂、可固化的有机基聚硅氧烷组合物,和半导体器件。更具体地,本发明涉及新型的粘合促进剂,含所述粘合促进剂的有机基聚硅氧烷组合物,和使用所述组合物的半导体器件。

### 背景技术

[0002] 通常,可氢化硅烷化固化的有机基聚硅氧烷组合物对由诸如金属、有机树脂和特别是由热塑性树脂制成的基底的粘合性差。因此,提出使用粘合促进剂或含由在其分子内具有键合到含环氧基的有机基团、烷氧基、烯基或除了烯基以外的单价烃基上的硅原子的有机基聚硅氧烷(参见日本未审专利申请公布(下文称为“Kokai”)S64-85224)组成的试剂的可固化的有机基聚硅氧烷组合物。在 KokaiH04-11634、H04-178461 和 H06-145525 中公开了其他粘合促进剂和含有所述粘合促进剂的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,所述粘合促进剂包括具有与硅键合的烷氧基、烯基或烷基的有机基聚硅氧烷。Kokai2005-105217 公开了拟用于密封半导体元件且由具有烯基和芳基的直链有机基聚硅氧烷,具有烯基和芳基的支链有机基聚硅氧烷,具有与硅键合的氢原子和芳基的有机基聚硅氧烷,和氢化硅烷化催化剂组成的可固化的有机基聚硅氧烷组合物。换句话说,表明包括下述有机基聚硅氧烷的粘合促进剂是已知的,所述有机基聚硅氧烷含有含环氧基的有机基团、烷氧基、烯基和烷基。

[0003] 然而,当所述可固化的有机基聚硅氧烷组合物用于通过热固化粘合剂连接部件到基底上,尤其是连接到由金属或有机树脂制成的基底上,和特别是连接到具有极性键的热塑性树脂上时,甚至在热循环的起始阶段,连接部件易于在与基底的界面处从基底上剥离。因此,使用这种可固化的有机基聚硅氧烷密封半导体元件可能降低各半导体器件的可靠度。

[0004] 本发明的目的是提供一种新型的粘合促进剂,含所述粘合促进剂的可固化的有机基聚硅氧烷组合物,所述有机基聚硅氧烷组合物对有机树脂基底或类似物具有优良的粘合性且适合于形成高折射率和高光学透射率的固化体。本发明的另一目的是提供使用所述组合物且特征在于可靠度高的半导体器件。

[0005] 发明公开

[0006] 本发明的粘合促进剂用下述平均式表示:

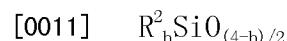
[0007]  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$

[0008] (其中  $R^1$  是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基,具有 2-20 个碳原子的烯基,具有 6-20 个碳原子的芳基,具有 1-10 个碳原子的烷氧基,或含环氧基的有机基团的基团;然而,在一个分子中,烯基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%;芳基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%;烷氧基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%;含环氧基的有机基团的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%;和 a 是满足

下述条件的数值： $1.0 \leq a < 4.0$ ）。

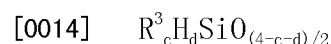
[0009] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物包含至少下述组分：

[0010] 100 重量份下述平均式的有机基聚硅氧烷 (A)：



[0012] { 其中  $R^2$  是具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基；然而，在一个分子中，至少两个  $R^2$  是具有不饱和脂族键的单价烃基；所有  $R^2$  的至少 20mol% 是芳基；和 b 是满足下述条件的数值： $0.5 \leq b \leq 2.2$  }；

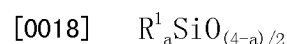
[0013] 下述平均式的有机基氢聚硅氧烷 (B)



[0015] ( 其中  $R^3$  是具有 1-10 个碳原子且不含不饱和脂族键的任选取代的单价烃基，和其中 c 和 d 是满足下述条件的数值： $1.0 < c < 2.2$ ； $0.002 < d < 1$ ；和  $1.0 < c+d < 3.0$ )

[0016] { 组分 (B) 的含量使得在这一组分内包含的与硅键合的氢原子与在组分 (A) 内包含的具有不饱和脂族键的单价烃基的摩尔比在 0.3-5 范围内 }；

[0017] 0.01-50 重量份用下述平均式表示的粘合促进剂 (C)：



[0019] ( 其中  $R^1$  是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基，具有 2-20 个碳原子的烯基，具有 6-20 个碳原子的芳基，具有 1-10 个碳原子的烷氧基，或含环氧基的有机基团的基团；然而，在一个分子中，烯基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；芳基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；烷氧基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；含环氧基的有机基团的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%；和 a 是满足下述条件的数值： $1.0 \leq a < 4.0$ )；和

[0020] 催化量的氢化硅烷化催化剂 (D)。

[0021] 本发明的半导体器件具有用前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体密封的半导体元件。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的粘合促进剂是一种新型化合物，和当本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物含有这一粘合促进剂时，它可形成固化体，所述固化体的特征在于从粘合的起始阶段起，对有机树脂基底具有优良的粘合性。前述固化体的特征还在于优良的粘合耐久性，高的折射率，和高的透光率。本发明的半导体器件的特征在于优良的可靠性，所述可靠性来自于使用前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体。

[0024] 附图简述

[0025] 图 1 是根据本发明的一个实施方案制备的表面安装的发光二极管 (LED) 的截面视图。

[0026] 参考标记

[0027] 1：树脂制造的外壳

[0028] 2：LED 芯片

[0029] 3：内部引线

[0030] 4：接合线

[0031] 5：可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体

[0032] 发明详述

[0033] 以下是本发明的粘合促进剂的详细说明。

[0034] 本发明的粘合促进剂用下述平均式表示：

[0035]  $R^1_a SiO_{(4-a)/2}$

[0036] 在这一式中， $R^1$  是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基，具有 2-20 个碳原子的烯基，具有 6-20 个碳原子的芳基，具有 1-10 个碳原子的烷氧基，或含环氧基的有机基团的基团。 $R^1$  表示的烷基可例举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基和 3,3,3-三氟丙基。这些中最优选是甲基和乙基。 $R^1$  表示的烯基可例举乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、庚烯基、己烯基和环己烯基。这些中最优选乙烯基、烯丙基和己烯基。 $R^1$  表示的芳基可例举苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基，其中最优选苯基。 $R^1$  表示的烷氧基可例举甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。最优选甲氧基和乙氧基。 $R^1$  表示的含环氧基的有机基团可例举：2-环氧丙氧乙基、3-环氧丙氧丙基、4-环氧丙氧丁基或类似的环氧丙氧烷基；2-(3,4-环氧基环己基)乙基、3-(3,4-环氧基环己基)丙基或类似的环氧基环己基烷基；4-环氧乙基丁基、8-环氧乙基辛基或类似的环氧乙基烷基。优选环氧丙氧烷基，和最优选 3-环氧丙氧丙基。

[0037] 在本发明的粘合促进剂内的前述烯基的含量占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%，优选 5-50mol%。在本发明的粘合促进剂内的前述芳基的含量占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%，优选至少 10mol%。在本发明的粘合促进剂内的前述烷氧基的含量占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%。在本发明的粘合促进剂内的前述含环氧基的有机基团的含量占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%，优选 5-50mol%。

[0038] 在上式中， $a$  是应当满足下述条件的数值： $1.0 \leq a < 4.0$ ，优选满足下述条件： $1.0 \leq a \leq 3.5$ ，最优选满足下述条件  $2.0 \leq a \leq 3.0$ ，和甚至进一步优选满足下述条件  $2.2 \leq a \leq 2.6$ 。若  $a$  的数值低于推荐下限，则这会损害该粘合促进剂的性能。另一方面，若  $a$  的数值超过推荐上限，则这会降低粘合促进剂的分子量并引起该试剂从含前述试剂的组合物中或者从该组合物的固化体中渗出。推荐粘合促进剂在室温下为液体。其质均分子量范围应当为 500-5000，优选 700-3000。粘合促进剂在 25℃ 下的粘度范围应当为 1-10,000mPa·s。

[0039] 推荐本发明的粘合促进剂包括由 1-20mol% 用下述通式  $R^4_e R^5_{(1-e)} SiO_{3/2}$  表示的硅氧烷单元，20-80mol% 用下述通式  $R^4_f R^5_g R^6_h SiO_{2/2}$  表示的硅氧烷单元和 20-80mol% 用下述通式  $R^4_i R^5_j R^6_k SiO_{1/2}$  表示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷。

[0040] 在上式中， $R^4$  是具有 2-20 个碳原子的烯基，且可以用下述具体实例表示：乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、庚烯基、己烯基和环己烯基。这些中最优选乙烯基、烯丙基和己烯基。 $R^5$  表示选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基，具有 6-20 个碳原子的芳基，或含环氧基的有机基团的基团。 $R^5$  表示的烷基可以例举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基和 3,3,3-三氟丙基。 $R^5$  表示的芳基可例举苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基。 $R^5$  表示的含环氧基的有机基团可例举：2-环氧丙氧乙基、3-环氧丙氧丙基、4-环氧丙氧丁基或类似的环氧丙氧烷基；2-(3,4-环氧基环己基)乙基、3-(3,4-环氧基环己基)丙基或类似的环氧基环己基烷基；4-环氧乙基丁基、8-环氧乙基辛基或类似的环氧乙基烷基。 $R^6$  表示具有 1-10 个碳原子

的烷氧基,其中可例举甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基。最优选甲氧基和乙氧基。从固化体的粘合性能的角度来看,最优选甲氧基。然而,在 $R^4$ 、 $R^5$ 和 $R^6$ 表示的所有基团之和当中,烯基应当占至少 5mol%;芳基应当占至少 5mol%,烷氧基应当占至少 5mol%,和含环氧基的有机基团也应当占至少 5mol%。在上式中,e 为 0 或 1,f 为 0 或 1,和 g 是范围为 0-2 的整数,h 为 0 或 1; $f+g+h=2$ ,i 为 0 或 1,j 是范围为 0-3 的整数;k 是范围为 0-2 的整数;和  $i+j+k=3$ 。

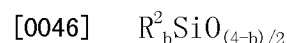
[0041] 可在氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化锂或类似的碱金属氢氧化物,二甲基聚硅氧烷或甲基苯基聚硅氧烷的碱金属醇盐或类似的碱金属醇盐,三乙胺或类似的胺,四甲基氢氧化铵或类似的氢氧化铵存在下,通过在具有烯基的硅氧烷低聚物、具有苯基的有机基聚硅氧烷和具有含环氧基的有机基团的烷氧基硅烷之间引起平衡反应,制备本发明的粘合促进剂。

[0042] 可包括前述粘合促进剂以供在可氢化硅烷化固化的有机基聚硅氧烷组合物、可缩合固化的有机基聚硅氧烷组合物、可过氧化物固化的有机基聚硅氧烷组合物或可 UV 固化的有机基聚硅氧烷组合物内实现其粘合促进功能。当结合该粘合促进剂与可氢化硅烷化固化的有机基聚硅氧烷组合物结合时,获得最好的结果。

[0043] 下述说明涉及本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物。

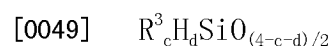
[0044] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物包含至少下述组分:

[0045] 100 重量份用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷 (A):



[0047] {其中 $R^2$ 是具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基;然而,在一个分子中,至少两个 $R^2$ 是具有不饱和脂族键的单价烃基;所有 $R^2$ 的至少 20mol%是芳基;和 b 是满足下述条件的数值: $0.5 \leq b \leq 2.2$ };

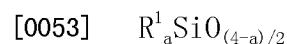
[0048] 下述平均式的有机基氢聚硅氧烷 (B)



[0050] (其中 $R^3$ 是具有 1-10 个碳原子且不含不饱和脂族键的任选取代的单价烃基,和其中 c 和 d 是满足下述条件的数值: $1.0 < c < 2.2$ ;  $0.002 < d < 1$ ;和  $1.0 < c+d < 3.0$ )

[0051] {组分 (B) 的含量使得在这一组分内包含的与硅键合的氢原子与在组分 (A) 内包含的具有不饱和脂族键的单价烃基的摩尔比在 0.3-5 范围内};

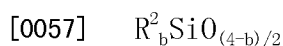
[0052] 0.01-50 重量份用下述平均式表示的粘合促进剂 (C):



[0054] (其中 $R^1$ 是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基,具有 2-20 个碳原子的烯基,具有 6-20 个碳原子的芳基,具有 1-10 个碳原子的烷氧基,或含环氧基的有机基团的基团;然而,在一个分子中,烯基的含量应当占 $R^1$ 表示的所有基团的至少 5mol%;芳基的含量应当占 $R^1$ 表示的所有基团的至少 5mol%;烷氧基的含量应当占 $R^1$ 表示的所有基团的至少 5mol%;含环氧基的有机基团的含量应当占 $R^1$ 表示的所有基团的至少 5mol%;和 a 是满足下述条件的数值: $1.0 \leq a < 4.0$ );和

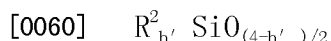
[0055] 催化量的氢化硅烷化催化剂 (D)。

[0056] 组分 (A) 是本发明组合物的主要组分之一,它是用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷:

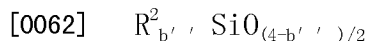


[0058] 对组分 (A) 的分子结构没有特别限制,和这一组分可具有直链、部分支化的直链、支化或网状分子结构。在上式中, $R^2$ 表示具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基。这种基团可例举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基或类似烷基;乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、戊烯基、庚烯基、己烯基和环己烯基或类似的烯基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或类似芳基;苄基、苯乙基或类似芳烷基;和 3-氯丙基、2-溴乙基、3,3,3-三氟丙基或类似卤代烷基。在一个分子中, $R^2$ 表示的至少两个基团是具有不饱和脂族键的单价烃基。上述基团最优选烯基,尤其是乙烯基、烯丙基和己烯基。在一个分子中, $R^2$ 表示的所有基团的至少 20mol% 是芳基,优选苯基。在上式中,b 是满足下述条件的数值: $0.5 \leq b \leq 2.2$ 。

[0059] 前述组分 (A) 可以用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷 ( $A_1$ ):

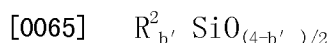


[0061] {其中  $R^2$  是具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基;然而,在一个分子中, $R^2$  表示的至少两个基团是具有不饱和脂族键的单价烃基;所有  $R^2$  的至少 20mol% 是芳基;和 b 是满足下述条件的数值: $1.9 \leq b' \leq 2.2$ };和下述平均式的有机基聚硅氧烷 ( $A_2$ ) 的混合物:



[0063] (其中  $R^2$  与以上定义一样,和  $b''$  是满足下述条件的数值: $0.5 \leq b'' \leq 1.7$ )。

[0064] 成分 ( $A_1$ ) 是下述平均式的有机基聚硅氧烷:

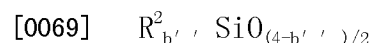


[0066] 它具有直链、部分支化的直链,或支化分子结构。在 25°C 的温度下,这一成分是液体或者为未固化橡胶形式。推荐这一成分在 25°C 下的粘度为 10-10,000,000mPa·s,优选 100-1,000,000mPa·s,最优选 100-100,000mPa·s。在上式中, $R^2$  可表示具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基。这一基团可例举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基或类似烷基;乙烯基、烯丙基、丙烯基、异丙烯基、丁烯基、异丁烯基、己烯基、环己烯基或类似烯基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或类似芳基;苄基、苯乙基或类似芳烷基;和 3-氯丙基、2-溴乙基、3,3,3-三氟丙基或类似卤代烷基。在一个分子中, $R^2$  表示的至少两个基团是具有不饱和脂族键的单价烃基。上述基团最优选烯基,尤其是乙烯基、烯丙基和己烯基。从固化体的改进的物理强度和高折射率的角度来看,推荐芳基占  $R^2$  表示的所有基团的至少 20mol%,和优选芳基占  $R^2$  表示的所有基团的至少 40mol%。

[0067] 前述成分 ( $A_1$ ) 可例举分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷,分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物,分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基硅氧烷和甲基苯基硅氧烷的共聚物,分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基硅氧烷和二苯基硅氧烷的共聚物,分子两端均用二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物,分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基硅氧烷和甲基苯基硅氧烷的共聚物,分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基乙烯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物。



[0068] 另一方面,成分 (A<sub>2</sub>) 是具有支化或网状分子结构且用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷:



[0070] 在 25℃ 下,这一成分可以是液体或固体形式。在上式中, R<sup>2</sup> 表示具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基。这些基团与以上的各实例所提及的相同。在一个分子中,至少两个 R<sup>2</sup> 是具有不饱和脂族键的单价烃基。优选烯基,特别是乙烯基、烯丙基和己烯基。从高折射率的角度考虑,推荐至少 20mol%, 优选 40mol% 的 R<sup>2</sup> 表示的所有基团是芳基; b 是满足下述条件的数值:  $0.5 \leq b'' \leq 1.7$ 。

[0071] 前述成分 (A<sub>2</sub>) 包括可由下述硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷:

[0072] 用式 R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub> 表示的硅氧烷单元 (所谓的 M 单元),

[0073] 用式 R<sup>2</sup><sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub> 表示的硅氧烷单元 (所谓的 D 单元),

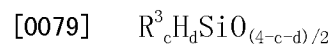
[0074] 用式 R<sup>2</sup>SiO<sub>3/2</sub> 表示的硅氧烷单元 (所谓的 T 单元), 和

[0075] 用式 SiO<sub>4/2</sub> 表示的硅氧烷单元 (所谓的 Q 单元)。

[0076] 这一成分可例举仅仅由前述 T 单元组成的有机基聚硅氧烷, 由 T 单元结合其他前述硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷, 或由 Q 单元结合其他前述硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷。在上述单元式中, R<sup>2</sup> 表示具有 1-10 个碳原子的任选取代的单价烃基, 其中可例举与以上这类相同的基团。然而, 在一个分子中, 至少两个 R<sup>2</sup> 表示的基团是具有不饱和脂族键的单价烃基; 所有 R<sup>2</sup> 的至少 20mol% 是芳基。其他基团可包括应当少量地包含的硅烷醇基和烷氧基。

[0077] 如上所述, 组分 (A) 是成分 (A<sub>1</sub>) 和 (A<sub>2</sub>) 的混合物。推荐使用用量为 30-99 质量%, 优选 40-90 质量% 的成分 (A<sub>1</sub>), 和使用量为 1-70 质量%, 优选 10-60 质量% 的成分 (A<sub>2</sub>)。

[0078] 组分 (B) 是组分 (A) 的交联剂, 它是用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷:



[0080] 在上式中, R<sup>3</sup> 是具有 1-10 个碳原子且不含不饱和脂族键的任选取代的单价烃基。前述单价烃基可例举: 甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基或类似烷基; 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或类似芳基; 苄基、苯乙基或类似芳烷基; 和 3- 氯丙基、2- 溴乙基、3, 3, 3- 三氟丙基或类似卤代烷基。在上式中, R<sup>3</sup> 可表示仅仅烷基, 尤其是仅仅甲基, 或烷基和芳基, 尤其是甲基和苯基。在一个分子中苯基的含量越大, 则折射率和透光率越高。因此, 推荐苯基的含量不小于 R<sup>3</sup> 表示的所有基团的 5mol%, 优选不小于 10mol%。在上式中, c 和 d 是满足下述条件的数值:  $1.0 < c < 2.2$ ;  $0.002 < d < 1$ ; 和  $1.0 < c+d < 3.0$ ; d 是满足下述条件的数值:  $0.002 < d < 1$ 。从与组分 (A) 较好的反应性的角度考虑, 可推荐下述条件:  $0.02 < d < 1$ 。

[0081] 对组分 (B) 的分子结构没有特别限制, 和这一组分可具有直链、部分支化的直链、支化、环状或网状分子结构。为了与组分 (A) 的混溶性更好, 推荐这一组分在 25℃ 下为液体形式。这一组分中与硅键合的氢原子可占据分子末端的位置, 在主链内, 或者可同时在这两个位置上。在一个分子内与硅键合的氢原子的数量范围可以是 3-500, 优选 3-10。

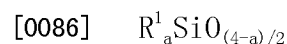
[0082] 对组分 (B) 的粘度没有特别限制, 但为了加速所得组合物的处理和改进通过固化该组合物获得的固化体的性能, 推荐在 25℃ 下粘度范围为 1-1, 000, 000mPa · s, 和优选 1-10, 000mPa · s。为了增加组分 (B) 的反应性, 甚至更优选提供在 25℃ 下范围为

1-500mPa·s 的粘度。

[0083] 前述组分 (B) 可例举下述化合物:分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷;分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物;分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苯基硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物;分子两端均用二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基苯基聚硅氧烷;分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢聚硅氧烷;分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和二甲基硅氧烷的共聚物;和分子两端均用三甲基甲硅烷氧基封端的甲基氢硅氧烷和甲基苯基硅氧烷的共聚物。

[0084] 在本发明组合物内组分 (B) 的包含量使得在这一组分内与硅键合的氢原子与在组分 (A) 内具有不饱和脂族键的单价烃基的摩尔比在 0.3-5 范围内,优选在 0.6-3 范围内。若组分 (B) 的含量小于推荐下限,则组合物固化不充分,和另一方面,若组分 (B) 的含量超过推荐上限,则这将降低由该组合物获得的固化体的耐热性。

[0085] 组分 (C) 是一种粘合促进剂,它用下述平均式表示:



[0087] 在这一式中,  $R^1$  是选自具有 1-10 个碳原子的任选取代的烷基,具有 2-20 个碳原子的烯基,具有 6-20 个碳原子的芳基,具有 1-10 个碳原子的烷氧基,或含环氧基的有机基团的基团。这些基团与以上例举的合适基团相同。在组分 (C) 的一个分子内包含的烯基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%, 优选 5-50mol%。芳基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%, 优选至少 10mol%。烷氧基的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%。含环氧基的有机基团的含量应当占  $R^1$  表示的所有基团的至少 5mol%, 优选 5-50mol%。在上式中,  $a$  是满足下述条件的数值:  $1.0 \leq a < 4$ 。由于与前面所述相同的理由, 推荐  $a$  的数值满足下述条件:  $1.0 \leq a \leq 3.5$ , 优选  $2.0 \leq a \leq 3.0$ , 和最优选  $2.2 \leq a \leq 2.6$ 。通过与以上所述相同的方法制备组分 (C)。

[0088] 以每 100 质量份组分 (A) 计,应当在本发明的组合物内使用用量为 0.01-50 质量份, 优选 0.05-10 质量份的组分 (C)。若组分 (C) 的用量小于推荐下限,则这将损害固化过程中所得组合物对基底的粘合性。另一方面,若组分 (C) 的含量超过推荐上限,则这将降低通过固化该组合物获得的产品的耐热性或物理强度。

[0089] 组分 (D) 是氢化硅烷化催化剂,所述催化剂用于固化组合物并加速组分 (B) 中与硅键合的氢原子和组分 (A) 内包含的具有不饱和脂族键的单价烃基之间的氢化硅烷化反应。组分 (D) 可用下述为代表:铂类催化剂、铑类催化剂和钯类催化剂。最优选铂类催化剂,它具有非常高的加速固化效果。以下是铂类催化剂的实例:铂黑、氯铂酸、醇改性的氯铂酸、铂的烯基络合物、铂的双(乙酰乙酸)铂络合物、铂的羰基络合物、铂的双(乙酰丙酮)络合物,氯铂酸的二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物,铂的烯基硅氧烷络合物,铂的二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物,和炔醇与氯铂酸的络合物。最优选铂的烯基硅氧烷络合物。前述烯基硅氧烷可例举 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷,其中一部分甲基被乙基、苯基等取代的前述烯基硅氧烷,其中乙烯基被烯丙基、己烯基或类似基团取代的前述烯基硅氧烷。从络合物的稳定性的角度考虑,最优选的铂的烯基硅氧烷络合物是 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。为了改进前述铂的烯基硅氧烷络合物的稳定性,它们可另外结合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二

硅氧烷、1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3-二乙炔基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷、1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷或类似的烯基硅氧烷或二甲基硅氧烷低聚物,或其他有机基硅氧烷低聚物。最优选的这类添加剂是烯基硅氧烷。

[0090] 将催化量的组分(D)加入到本发明的组合物中。例如,若组分(D)的催化剂是铂类催化剂,则应当以质量单位计,添加用量使得组合物内铂原子的含量范围为0.1-1000ppm,优选0.1-500ppm的铂类催化剂。若组分(D)的使用量小于推荐下限,则组合物固化不充分,和另一方面,若组分(D)的含量超过推荐上限,则通过固化该组合物获得的固化产物将被着色。

[0091] 在不与本发明目的冲突的范围内,可配混该组合物与用作氢化硅烷化反应抑制剂的任意化合物。这种抑制剂可例举:2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇或类似炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔或类似的烯炔化合物;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷、苯并三唑或类似的固化抑制剂。对其中可使用这些抑制剂的用量没有特别限制,但可推荐以每100质量份前述组分(A)-(D)之和计,添加0.001-6质量份的固化抑制剂。

[0092] 在不与本发明目的冲突的范围内,可配混该组合物与其他任意化合物,例如:热解法二氧化硅、烘烤二氧化硅、湿法二氧化硅、石英粉、二氧化钛、热解法氧化钛、碳酸钙、氧化铁、氧化锌、氢氧化铝或类似的无机填料;氧化铝、氮化硅、氮化硼、金刚石粉末或类似的导热填料;铜粉、金粉、银粉、镍粉、金涂布的铜粉、导电炭黑或类似的导电填料;炭黑、三氧化二铁、氧化铁或类似的颜料;甲苯、二甲苯、己烷、庚烷、甲乙酮、丙酮、乙醇、异丙醇或类似的有机溶剂;染料等。

[0093] 在室温下,本发明的组合物可以是液体或纯胶料形式。它在室温下或者当加热时可流动。当固化组合物时,它可转变为硬度是15-80的弹性体,其中硬度根据JIS K6253-1997(硫化橡胶和热塑性橡胶的硬度测试方法)通过A型硬度计来测量。由于组合物固化的结果是坚固地粘合到各种基底例如由具有极性键的热塑性树脂、热固性树脂或类似有机树脂、金属、无机半导体、陶瓷和玻璃制成的基底上,和由于组合物拥有优良的粘合耐久性,因此它可用作密封剂、粘合剂、粘结剂、保护性涂布剂、底层填料或类似物,用于电子仪器、电子器件、电学器件等上。特别地,由于本发明组合物的固化体具有高的折射率(在25°C下超过1.45和甚至1.50),和固化体的透射率超过90-100%,因此该组合物适合于用作光学半导体的透明密封剂、粘合剂、粘结剂、保护性涂布剂、底层填料等。

[0094] 以下是本发明的半导体器件的更详细说明。

[0095] 本发明的半导体器件的特征在于下述事实:用前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体密封其半导体元件。这种半导体元件可包括发光半导体元件或光接收半导体元件。这些半导体元件的典型实例是通过从液相中或者通过MOCVD方法生长,在各基底上形成的InN、AlN、GaN、ZnSe、SiC、GaP、GaAs、GaAlAs、GaAlN、AlInGaP、InGaN、AlInGaN等半导体元件形式的具有光生成层的发光二极管(LED)芯片。本发明的半导体器件可例如用作表面安装的LED。将这种LED置于由耐热有机树脂(例如,聚邻苯二甲酰胺树脂、聚苯硫醚树脂或聚醚腈树脂)制成的凹形外壳内,其中该外壳用前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物

填充,然后固化该组合物,从而前述光学半导体元件密封在透明的固化体内。适合于上述目的的可固化的有机基聚硅氧烷组合物是可形成硬度为 15-50 的弹性体的组合物,所述硬度根据 JIS K6253-1997(硫化橡胶和热塑性橡胶的硬度测试方法)通过 A 型硬度计来测量。当在固化的过程中上述组合物与耐热有机树脂、光学半导体元件(例如 LED)、内电极(例如内部引线)、接合线等接触时,则在固化之后,它坚固地粘合到前述元件上。包埋在密封材料内的 LED 可以为弹形。除了 LED 以外,该元件还可包括光耦合器或 CCD 元件。

[0096] 尽管 LED 可以是弹形或表面安装类型,但为了阐述目的,图 1 仅仅示出了表面类型的 LED。该器件具有在聚邻苯二甲酰胺(PPA)外壳 1 的底部上层铺,从壳侧壁延伸到壳中心的内部引线 3,和置于外壳中心处的引线 3 上的 LED 芯片 2。LED 芯片 2 和内部引线 3 通过接合线 4 电连接。PPA 外壳的内部用在随后的应用例中所述类型的可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充,通过加热固化该组合物并转化成透明的固化体 5。

[0097] 可通过将组合物首先固化成不完全硬化的凝胶状状态和然后通过加热到更高温度来完全固化的方法,在本发明的半导体器件内固化前述可固化的有机基聚硅氧烷组合物。换句话说,分两个阶段的工艺进行固化。推荐在可引起可固化的有机基聚硅氧烷起始固化的最低温度下进行上述工艺的第一阶段。为了降低固化操作过程中内应力的形成,推荐第一阶段的固化温度不超过 100℃。结果,可固化的有机基聚硅氧烷组合物固化成凝胶且形成不可流动的固化体。在第二阶段,升温,并使该工艺进行到完全固化。在这一阶段中,固化温度范围应当为 120-180℃。固化的第二阶段可降低在固化组合物过程中形成的内应力并使得可进一步改进粘合耐久性和提高在组合物的固化体与有机树脂之间的粘合强度。

[0098] 实施例

[0099] 参考应用例和对比例,进一步更详细地描述本发明的粘合促进剂、可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件。通过以下所述的方法测量可固化的有机基聚硅氧烷组合物和这些组合物的固化体的性能。通过使用前述可固化的有机基聚硅氧烷制备表面安装的 LED,并通过以下所述的方法评价剥离比率。

[0100] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的折射率]

[0101] 借助 Abbe 折射仪,在 25℃ 下测量可固化的有机基聚硅氧烷的折射率。光源发射 589nm 的可见光。

[0102] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体的透光率]

[0103] 将可固化的有机基聚硅氧烷组合物置于两个玻璃板之间,并通过在 150℃ 下保持 1 小时固化,然后在 25℃ 下,使用自动分光光度计(光程长度:0.2mm),在 400nm-700nm 范围内的任意可见光波长下测量透光率。以穿过玻璃和固化体的光以及仅仅穿过玻璃的光的透射率的测量值之差的形式测量组合物的固化体的透光率。表 1 中示出了在 450nm 的波长下的透光率值。

[0104] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体的硬度]

[0105] 通过在 150℃ 下压机模塑可固化的有机基聚硅氧烷组合物 1 小时,生产片状固化体。根据 JIS K6253-1997(硫化橡胶和热塑性橡胶的硬度测试方法)通过 A 型硬度计测量所得固化体的硬度。

[0106] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体的拉伸强度和伸长率]

[0107] 通过在 150℃ 下压机模塑可固化的有机基聚硅氧烷组合物 1 小时,制备哑铃 No. 3

样品形式的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体（根据 JIS K6251-1993：“硫化橡胶的拉伸强度的测试方法”）。根据 JIS K6251-1993 的规定，测量所得固化体的拉伸强度。

[0108] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体的撕裂强度]

[0109] 通过在 150°C 下压机模塑可固化的有机基聚硅氧烷组合物 1 小时，制备哑铃 No. 3 样品形式的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体（根据 JIS K6252-1993：“硫化橡胶的撕裂强度的测试方法”）。根据 JIS K6252-1993 的规定，测量所得固化体的撕裂强度。

[0110] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体对聚邻苯二甲酰胺 (PFA) 树脂板的粘合性]

[0111] 将聚四氟乙烯隔片（宽度：10mm；长度：20mm；厚度：1mm）夹在两块聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂板（宽度 25mm；长度 50mm；厚度 1mm）之间。在板之间留下的间隔用可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充，将板夹持在一起，并通过在热空气循环烘箱内在 150°C 下保持 1 小时，固化组合物。在冷却到室温之后，取出夹子和隔片，并将前述聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂板置于拉伸测试仪内，以相反的水平方向牵拉，并测量在断裂时刻的应力。

[0112] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化体对铝板的粘合强度]

[0113] 将聚四氟乙烯隔片（宽度：10mm；长度：20mm；厚度：1mm）夹在两块铝板（宽度 25mm；长度 75mm；厚度 1mm）之间。在板之间留下的间隔用可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充，将板夹持在一起，并通过在热空气循环烘箱内在 150°C 下保持 1 小时，固化组合物。在冷却到室温之后，取出夹子和隔片，并将前述铝树脂板置于拉伸测试仪内，以相反的水平方向牵拉，并测量在断裂时刻的应力。

[0114] [制造表面安装的发光二极管 (LED)]

[0115] 将 16 个 LED 芯片 2 置于 16 个圆柱形外壳 1（内径：2.0mm；深度 1.0mm）的密闭底部上，所述外壳由聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂制成且在底部上放置内部引线 3 并从侧壁向外壳中心延伸。在每一情况下，LED 芯片 2 和内部引线 3 通过接合线 4 电连接。使在随后的应用例和对比例中所使用的可固化的有机基聚硅氧烷脱气并通过分配器注射到前述半成品的外壳内，于是生产图 1 所示的 16 个表面安装类型的发光二极管 (LED)。

[0116] [固化体的起始剥离比率]

[0117] 针对所有 16 个表面安装的发光二极管 (LED)，在光学显微镜下观察在每一聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和前述组合物的固化体之间的界面的状况，并以剥离外壳的数量 [即，其中固化体与 PPA 外壳剥离开的情况] 与 16 之比的形式测定剥离比率。

[0118] [在恒温湿器内保持之后的剥离比率]

[0119] 在恒温器内，在 30°C /70% RH 空气中保持前述 16 个表面安装的发光二极管 (LED) 72 小时。之后使温度返回到 25°C，并针对所有 16 个表面安装的发光二极管 (LED)，在光学显微镜下观察在每一聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和前述组合物的固化体之间的界面的状况，并以剥离的数量 [即，其中固化体与 PPA 外壳剥离开的情况数量] 与 16 之比的形式测定剥离比率。

[0120] [在 280°C 下保持 30 秒之后的剥离比率]

[0121] 在烘箱内在 280°C 下保持前述 16 个表面安装的发光二极管 (LED) 30 秒。之后使温度返回到 25°C，并针对所有 16 个表面安装的发光二极管 (LED)，在光学显微镜下观察在聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和前述组合物的固化体之间的界面的状况，并以

剥离的数量 [ 即, 其中固化体与 PPA 外壳剥离开的情况数量 ] 与 16 之比的形式测定剥离比率。

[0122] [ 在热冲击循环之后的剥离比率 ]

[0123] 在烘箱内在 280℃ 下保持前述 16 个表面安装的发光二极管 (LED) 30 秒。之后在 -40℃ 下保持二极管 30 分钟, 然后在 100℃ 下保持 30 分钟。重复前述热循环 (-40℃ ↔ +100℃) 5 次。然后使温度返回到 25℃, 并针对所有 16 个表面安装的发光二极管 (LED), 在光学显微镜下观察在聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和前述组合物的固化体之间的界面的状况, 并以剥离的数量 [ 即, 其中固化体与 PPA 外壳剥离开的情况数量 ] 与 16 之比的形式测定剥离比率。

[0124] [ 应用例 1 ]

[0125] 用氩气填充配有温度计、搅拌器、迪安-斯达克管和回流冷却器的容量为 200ml 的烧瓶, 然后将下述组分装载到烧瓶内: 50.0g 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷; 25.0g 分子两端均用硅烷醇基封端且用下述平均式表示的甲基乙烯基聚硅氧烷:

[0126]  $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]_{10}\text{H}$ ;

[0127] 和 25.0g 1,3,5,7-四苯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷。在搅拌各组分的同时, 添加 0.02g 氢氧化钾, 加热混合物, 通过蒸馏除去一部分生成的甲醇, 同时使混合物进行回流, 并在 130℃ 下保持产物 1 小时。紧跟着, 冷却产物到室温, 逐滴添加 0.5g 10 质量% 三甲基氯代硅烷的甲苯溶液, 并搅拌混合物 1 小时。过滤反应溶液, 并通过减压加热滤液, 蒸出甲醇、甲苯和低沸点物质, 和结果获得 78g 粘度为 25mPa·s 的透明柠檬黄色液体。对这一透明的柠檬黄色液体进行凝胶渗透色谱分析, 表明所得产物的质均分子量为 1400。<sup>13</sup>C- 和 <sup>29</sup>Si-NMR 光谱分析证明产物是下述平均单元式的有机基聚硅氧烷:

[0128]  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}]_{0.15}[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}]_{0.24}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.19}(\text{CH}_3\text{O}_{1/2})_{0.42}$

[0129] (其中 Ep 表示 3-环氧丙氧丙基)。

[0130] 所得有机基聚硅氧烷可用下述平均式来表示:

[0131]  $\text{R}_{2.40}\text{SiO}_{0.80}$

[0132] 在 R 表示的所有基团当中, 11mol% 是苯基, 17mol% 是乙烯基, 14mol% 是 3-环氧丙氧丙基, 和 30mol% 是甲氧基。所得有机基聚硅氧烷包括粘合促进剂 (C-1)。

[0133] [ 应用例 2 ]

[0134] 用氩气填充配有温度计、搅拌器、迪安-斯达克管和回流冷却器的容量为 200ml 的烧瓶, 然后将下述组分装载到烧瓶内: 40.0g 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷; 20.0g 分子两端均用硅烷醇基封端且用下述平均式表示的甲基乙烯基聚硅氧烷:

[0135]  $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]_{10}\text{H}$ ;

[0136] 和 40.0g 1,3,5,7-四苯基-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷。在搅拌各组分的同时, 添加 0.02g 氢氧化钾, 加热混合物, 通过蒸馏除去一部分生成的甲醇, 同时使混合物进行回流, 并在 130℃ 下保持产物 1 小时。紧跟着, 冷却产物到室温, 添加 0.4g 合成硅酸铝, 并搅拌混合物 1 小时。过滤反应溶液, 并通过减压加热滤液, 蒸出甲醇、甲苯和低沸点物质, 和结果获得 87g 粘度为 33mPa·s 的透明柠檬黄色液体。对这一透明的柠檬黄色液体进行凝胶渗透色谱分析, 表明所得产物的质均分子量为 1150。<sup>13</sup>C- 和 <sup>29</sup>Si-NMR 光谱分析证明产物是下述平均单元式的有机基聚硅氧烷:

[0137]  $[\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}_{2/2}]_{0.28}[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}]_{0.18}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{CH}_3\text{O}_{1/2})_{0.37}$

[0138] (其中 Ep 表示 3-环氧丙氧丙基)。

[0139] 所得有机基聚硅氧烷可用下述平均式来表示：

[0140]  $\text{R}_{2.32}\text{SiO}_{0.84}$

[0141] 在 R 表示的所有基团当中, 19mol% 是苯基, 12mol% 是乙烯基, 12mol% 是 3-环氧丙氧丙基, 和 25mol% 是甲氧基。所得有机基聚硅氧烷包括粘合促进剂 (C-2)。

[0142] [应用例 3]

[0143] 用氩气填充配有温度计、搅拌器、迪安-斯达克管和回流冷却器的容量为 200ml 的烧瓶, 然后将下述组分装载到烧瓶内: 50.0g 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷; 25.0g 分子两端均用硅烷醇基封端且用下述平均式表示的甲基乙烯基聚硅氧烷:

[0144]  $\text{HO}[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}]_{10}\text{H}$ ;

[0145] 和 25.0g 八苯基环四硅氧烷。在搅拌各组分的同时, 添加 0.02g 氢氧化钾, 加热混合物, 通过蒸馏除去一部分生成的甲醇, 同时使混合物进行回流, 并在 130°C 下保持产物 1 小时。紧跟着, 冷却产物到室温, 逐滴添加 0.04g 乙酸, 并搅拌混合物 1 小时。过滤反应溶液, 并通过减压加热滤液, 蒸出甲醇、甲苯、乙酸和低沸点物质, 和结果获得 60g 粘度为 300mPa·s 的透明柠檬黄色液体。对这一透明的柠檬黄色液体进行凝胶渗透色谱分析, 表明所得产物的质均分子量为 1300。<sup>13</sup>C- 和 <sup>29</sup>Si-NMR 光谱分析证明产物是下述平均单元式的有机基聚硅氧烷:

[0146]  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}]_{0.28}[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}]_{0.18}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.17}(\text{CH}_3\text{O}_{1/2})_{0.37}$

[0147] (其中 Ep 表示 3-环氧丙氧丙基)。

[0148] 所得有机基聚硅氧烷可用下述平均式来表示:

[0149]  $\text{R}_{2.32}\text{SiO}_{0.84}$

[0150] 在 R 表示的所有基团当中, 38mol% 是苯基, 12mol% 是乙烯基, 12mol% 是 3-环氧丙氧丙基, 和 25mol% 是甲氧基。所得有机基聚硅氧烷包括粘合促进剂 (C-3)。

[0151] [对比例 1]

[0152] 用氩气填充配有温度计、搅拌器、迪安-斯达克管和回流冷却器的容量为 200ml 的烧瓶, 然后将下述组分装载到烧瓶内: 56.5g 3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷; 16.0g 分子两端均用硅烷醇基封端且用下述平均式表示的二甲基聚硅氧烷:

[0153]  $\text{HO}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_7\text{H}$ ;

[0154] 和 27.5g 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷。在搅拌各组分的同时, 添加 0.02g 氢氧化钾, 加热混合物, 通过蒸馏除去一部分生成的甲醇, 同时使混合物进行回流, 并在 130°C 下保持产物 1 小时。紧跟着, 冷却产物到室温, 逐滴添加 0.5g 10 质量% 三甲基氯代硅烷的甲苯溶液, 并搅拌混合物 1 小时。过滤反应溶液, 并通过减压加热滤液, 蒸出甲醇、甲苯和低沸点物质, 和结果获得 80g 粘度为 28mPa·s 的透明柠檬黄色液体。对这一透明的柠檬黄色液体进行凝胶渗透色谱分析, 表明所得产物的质均分子量为 1100。<sup>13</sup>C- 和 <sup>29</sup>Si-NMR 光谱分析证明产物是下述平均单元式的有机基聚硅氧烷:

[0155]  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}]_{0.15}[\text{CH}_3(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{2/2}]_{0.24}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.19}(\text{CH}_3\text{O}_{1/2})_{0.42}$

[0156] (其中 Bp 表示 3-环氧丙氧丙基)。

[0157] 所得有机基聚硅氧烷可用下述平均式来表示:

[0158]  $R_{2.40}SiO_{0.80}$

[0159] 在 R 表示的所有基团当中,17mol% 是乙烯基,14mol% 是 3-环氧丙氧丙基,和 30mol% 是甲氧基。所得有机基聚硅氧烷包括粘合促进剂 (C-4)。

[0160] [对比例 2]

[0161] 用氩气填充配有温度计、搅拌器、迪安-斯达克管和回流冷却器的容量为 200ml 的烧瓶,然后将下述组分装载到烧瓶内:49.0g3-环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷;27.5g 分子两端均用硅烷醇基封端且用下述平均式表示的二甲基乙烯基聚硅氧烷:

[0162]  $HO[(CH_3)_2SiO]_7H$ ;

[0163] 和 23.5g1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷。在搅拌各组分的同时,添加 0.02g 氢氧化钾,加热混合物,通过蒸馏除去一部分生成的甲醇,同时使混合物进行回流,并在 130℃ 下保持产物 1 小时。紧跟着,冷却产物到室温,添加 0.4g 合成硅酸铝,并搅拌混合物 1 小时。过滤反应溶液,并通过减压加热滤液,蒸出甲醇、甲苯和低沸点物质,和结果获得 75g 粘度为 22mPa·s 的透明柠檬黄色液体。对这一透明的柠檬黄色液体进行凝胶渗透色谱分析,表明所得产物的质均分子量为 950。 $^{13}C$ -和  $^{29}Si$ -NMR 光谱分析证明产物是下述平均单元式的有机基聚硅氧烷:

[0164]  $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]_{0.28}[CH_3(CH_2=CH)SiO_{2/2}]_{0.18}(EpSiO_{3/2})_{0.17}(CH_3O_{1/2})_{0.37}$

[0165] (其中 Ep 表示 3-环氧丙氧丙基)。

[0166] 所得有机基聚硅氧烷可用下述平均式来表示:

[0167]  $R_{2.32}SiO_{0.84}$

[0168] 在 R 表示的所有基团当中,12mol% 是乙烯基,12mol% 是 3-环氧丙氧丙基,和 25mol% 是甲氧基。所得有机基聚硅氧烷包括粘合促进剂 (C-5)。

[0169] [应用例 4-7,对比例 3-5]

[0170] 通过混合下表 1 所示并以该表中给出的质量份用量使用的组分,制备可固化的有机基聚硅氧烷组合物。针对由这些组合物获得的固化体的性能和通过使用前述组合物生产的表面安装二极管(LED)的特征,评价所得组合物。表 1 中示出了评价结果。

[0171] 表 1 中所使用的符号对应于下述化合物:

[0172] (A-1):在 25℃ 下粘度为 1000mPa·s 且用下述平均式表示的甲基苯基聚硅氧烷:

[0173]  $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]_{30}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$

[0174] (平均单元式: $R_{2.06}SiO_{0.96}$ ;R 表示的所有基团的 45mol% 是苯基);

[0175] (A-2):在 25℃ 下粘度为 15,000mPa·s 且用下述平均式表示的甲基苯基聚硅氧烷:

[0176]  $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO[CH_3(C_6H_5)SiO]_{120}Si(CH_3)_2(CH=CH_2)$

[0177] (平均单元式: $R_{2.02}SiO_{0.99}$ ;R 表示的所有基团的 49mol% 是苯基);

[0178] (A-3):质均分子量为 2400 的有机基聚硅氧烷,它是甲苯可溶的白色物质,在 25℃ 下为固体且用下述平均式表示:

[0179]  $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.75}[(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{1/2}]_{0.25}$

[0180] (平均单元式: $R_{1.5}SiO_{1.25}$ ;R 表示的所有基团的 50mol% 是苯基);

[0181] (A-4):质均分子量为 7700 且在 25℃ 下粘度为 100,000Pa·s 并用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷:



- [0182]  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_{0.75}[(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2 = \text{CH})\text{SiO}_{1/2}]_{0.10}[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}]_{0.15}$
- [0183] (平均单元式:  $\text{R}_{1.35}\text{SiO}_{1.325}$ ; R 表示的所有基团的 56mol% 是苯基);
- [0184] (B-1) 在 25°C 下粘度为 1.7mPa·s 且用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷:
- [0185]  $[(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}]_3\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)$
- [0186] (平均单元式:  $\text{R}_{1.75}\text{H}_{0.75}\text{SiO}_{0.75}$ ; R 表示的所有基团的 14mol% 是苯基);
- [0187] (B-2) 在 25°C 下粘度为 4.0mPa·s 且用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷:
- [0188]  $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$
- [0189] (平均单元式:  $\text{R}_{2.0}\text{H}_{0.67}\text{SiO}_{0.67}$ ; R 表示的所有基团的 33mol% 是苯基);
- [0190] (B-3) 质均分子量为 1000 和在 25°C 下粘度为 750mPa·s 且用下述平均式表示的有机基聚硅氧烷:
- [0191]  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{3/2})_{0.60}[\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}]_{0.40}$
- [0192] (平均单元式:  $\text{R}_{1.40}\text{H}_{0.40}\text{SiO}_{1.10}$ ; R 表示的所有基团的 43mol% 是苯基);
- [0193] (C-1): 应用例 1 制备的粘合促进剂
- [0194] (C-2): 应用例 2 制备的粘合促进剂
- [0195] (C-3): 应用例 3 制备的粘合促进剂
- [0196] (C-4): 对比例 1 制备的粘合促进剂
- [0197] (C-5): 对比例 2 制备的粘合促进剂
- [0198] (D-1): 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物
- [0199] (E-1): 2-苯基-3-丁炔-2-醇
- [0200] [表 1]
- [0201]

项目	实施例号	应用例				对比例		
		1	2	3	4	1	2	3
可固化的有机基聚硅氧烷组合物的含量	(A-1) 质量份	11.15	11.15	-	-	11.15	11.15	-
	(A-2) 质量份	41.25	41.25	52	52	41.25	41.25	52
	(A-3) 质量份	33.75	30.75	20	20	33.75	33.75	20
	(A-4) 质量份	-	3.00	-	-	-	-	-
	(B-1) 质量份	1.00	1.00	1	1	1.00	1.00	1
	(B-2) 质量份	11.75	13.0	4	4	11.75	11.75	4
	(B-3) 质量份	-	-	10	10	-	-	10
	(C-1) 质量份	0.10	0.50	-	-	-	-	-
	(C-2) 质量份	-	-	1	-	-	-	-
	(C-3) 质量份	-	-	-	1.5	-	-	-
	(C-4) 质量份	-	-	-	-	-	0.5	-
	(C-5) 质量份	-	-	-	-	0.1	-	1.5
	(D-1)	在所有组合物内,以质量单位计,这一成分含有 2.5ppm 铂原子						
	(E-1)	以质量单位计,在所有组合物内这一成分的含量为 50ppm						
SiH/Vi*		0.7	0.8	1.5	1.5	0.7	0.7	1.5
组合物	粘度 (mPa·s)	11000	12000	12000	10000	8500	8000	9000
	折射率	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
固化体	透射率 (%)	99	99	98	98	99	98	96
	硬度	24	25	35	40	28	28	47
	拉伸强度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	4.5	3.5	4.5	5.0	5.0	4.0	4.0
	伸长率 (%)	70	70	64	45	65	70	25
	抗粉碎 (kgf/cm <sup>2</sup> )	3.5	2.5	3.5	3.5	3.2	2.3	2.5
固化条件	第一固化温度 (°C)	60	60	60	60	110	80	110
	第二固化温度 (°C)	150	150	150	150	150	150	150
剥离比率	起始, 固化之后	0/16	0/16	0/16	0/16	8/16	5/16	0/16
	在高温和湿度下保持之后	0/16	0/16	0/16	0/16	10/16	7/16	0/16
	在 280°C 下 30 秒之后	0/16	0/16	0/16	0/16	14/16	13/16	3/16
	在热冲击循环之后	0/16	0/16	0/16	0/16	16/16	15/16	14/16

[0202] \*成分 (B-1)-(B-3) 中与硅键合的氢原子的总摩尔数与组分 (A-1)-(A-4) 内包含的总计 1mol 乙烯基

[0203] 本发明的粘合促进剂适合于与可固化的有机基聚硅氧烷组合物、特别是与可氢化硅烷化固化的有机基聚硅氧烷组合物一起使用。本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的特征在于优良的起始粘合性和粘合耐久性,因此可与电子仪器、电子部件、电学仪器、电子部件等结合作粘合剂、粘结剂、保护性涂布剂、底层填料等。特别地,由于该组合物的固化体的特征在于高的折射率和高的透光率,因此该组合物可用作密封剂、粘合剂、粘结剂、涂布剂、底层填料等用于光学半导体元件和光学半导体的其他部件。本发明的半导体器件适合于在 LED 显示器或类似物中使用。

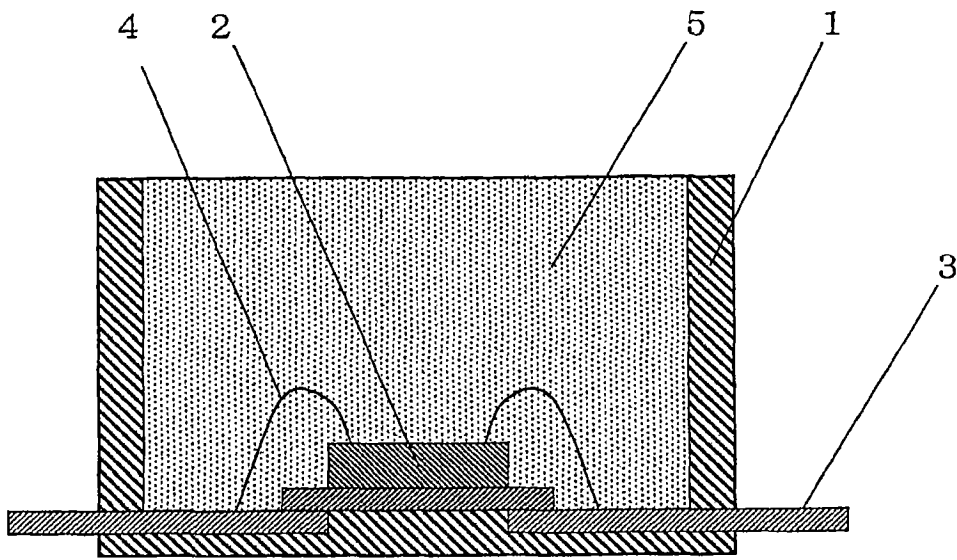


图 1