



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103827216 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201280046489. 5

(22) 申请日 2012. 07. 23

(30) 优先权数据

10-2011-0073097 2011. 07. 22 KR

10-2011-0073103 2011. 07. 22 KR

10-2012-0080009 2012. 07. 23 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/005875 2012. 07. 23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/015591 K0 2013. 01. 31

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 高敏鎔 文明善 郑宰昊 崔范圭

姜大昊 金珉均 赵炳奎

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司

11327

代理人 李静 黄丽娟

(51) Int. Cl.

C08L 83/04(2006. 01)

C08G 77/04(2006. 01)

C08K 3/00(2006. 01)

H01L 23/29(2006. 01)

C08K 5/5415(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2011140289 A1, 2011. 06. 16,

US 2011140289 A1, 2011. 06. 16,

CN 101356214 A, 2009. 01. 28,

审查员 肖鑫

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

可固化组合物

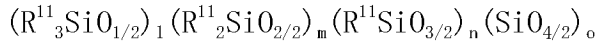
(57) 摘要

本申请涉及一种可固化组合物及其用途。本申请的组合物表现出优异的可加工性和可操作性,并且在固化时可以提供一种固化产物,该固化产物表现出优异的光提取效率、抗裂性、硬度、抗热震性与粘接性质,在苛刻条件下长期具有优异的可靠性,防止不透明性和在其表面上的粘性等。本申请可以提供一种可固化组合物,即使在该组合物中加入添加剂,如荧光材料或光转换材料时,该可固化组合物能够防止该添加剂沉淀并形成具有优异透明性的固化产物。

1. 一种可固化组合物,包含:

(A) 包含具有键合到硅原子上的芳基和不饱和脂族键的聚有机硅氧烷的聚合反应产物,所述聚有机硅氧烷由下式 4 的平均组成式所表示:

[式 4]



其中,在至少一个 R^{11} 是烯基和至少一个 R^{11} 是芳基的情况下, R^{11} 各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基; 1 、 m 、 n 和 o 的总和 $(1+m+n+o)$ 为 1 , n 为 0.01 至 0.30 , 并且 $m/(m+n+o)$ 为 0.7 至 1 ; 和

(B) 相对于 100 重量份的所述聚有机硅氧烷,含量为 0.1 至 30 重量份的满足下面等式 1 的粒子:

[等式 1]

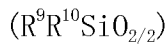
$$|A-B| \leq 0.1$$

其中 A 表示不包含所述粒子的可固化组合物或其固化产物的折射率, B 表示所述粒子的折射率。

2. 权利要求 1 的可固化组合物,其中在所述聚合反应产物 (A) 中键合到所述聚有机硅氧烷的硅原子上的芳基的总摩尔数相对于键合到该聚有机硅氧烷的硅原子上的所有官能团的摩尔数的摩尔百分比为 30% 至 60% 。

3. 权利要求 1 的可固化组合物,其中所述聚有机硅氧烷包含下式 3 所表示的硅氧烷单元,并且式 3 的硅氧烷单元的摩尔数相对于所述聚有机硅氧烷中双官能硅氧烷单元的总摩尔数的摩尔百分比为 30% 或更大:

[式 3]

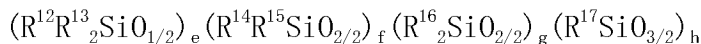


其中 R^9 是环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基, R^{10} 是芳基。

4. 权利要求 3 的可固化组合物,其中式 3 的硅氧烷单元中的 R^9 与 R^{10} 均为芳基。

5. 权利要求 1 的可固化组合物,其中所述聚有机硅氧烷由下式 5 的平均组成式所表示:

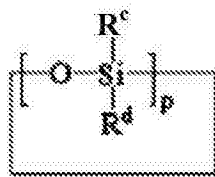
[式 5]



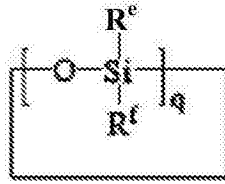
其中, R^{12} 是一价烃基, R^{13} 是具有 1 至 4 个碳原子的烷基, R^{14} 是烷基、烯基或芳基,或芳基, R^{15} 是芳基, R^{16} 是烷基, R^{17} 是一价烃基, e 、 f 、 g 和 h 的总和 $(e+f+g+h)$ 为 1 , e 为 0.01 至 0.15 , f 为 0 至 0.97 , g 为 0 至 0.97 , h 为 0 至 0.30 , 且 $(f+g)/(f+g+h)$ 为 0.7 至 1 。

6. 权利要求 1 的可固化组合物,其中所述聚合反应产物是包含下式 8 所表示的化合物与下式 9 所表示的化合物的混合物的聚合反应产物:

[式 8]



[式 9]



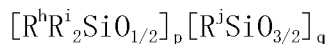
其中, R^e 和 R^d 各自独立地为烷基, R^e 和 R^f 各自独立地为芳基, p 为 3 至 6, 且 q 为 3 至 6。

7. 权利要求 6 的可固化组合物, 其中所述混合物进一步包含下式 10 所表示的化合物或具有下式 11 所表示的平均组成式的聚有机硅氧烷:

[式 10]



[式 11]



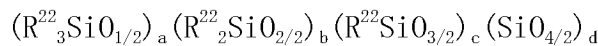
其中 R^g 、 R^h 和 R^j 各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基, R^i 是具有 1 至 4 个碳原子的烷基, p 是 1 至 3, 且 q 是 1 至 10。

8. 权利要求 1 的可固化组合物, 其中所述粒子的折射率为 1.45 或更大。

9. 权利要求 1 的可固化组合物, 其中所述粒子是二氧化硅、有机二氧化硅、氧化铝、硅铝酸、二氧化钛、氧化锆、氧化铈、氧化钪、五氧化二铌、五氧化钽、氧化铟、氧化锡、铟锡氧化物、氧化锌、硅、硫化锌、碳酸钙、硫酸钡、铝硅酸盐或氧化镁。

10. 权利要求 1 的可固化组合物, 进一步包含具有下式 13 所表示的平均组成式的交联聚有机硅氧烷 (C):

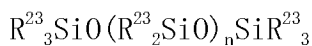
[式 13]



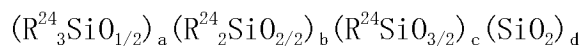
其中, 在至少一个 R^{22} 为烯基和至少一个 R^{22} 是芳基的情况下, R^{22} 各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基; a 、 b 、 c 和 d 的总和 ($a+b+c+d$) 为 1, a 为 0 至 0.5, b 为 0 至 0.3, c 为 0.3 至 0.95, d 为 0 至 0.2, 且 $b/(b+c+d)$ 小于或等于 0.3, 并且 $c/(c+d)$ 大于或等于 0.8。

11. 权利要求 1 的可固化组合物, 进一步包含下式 14 所表示的硅化合物 (D), 或进一步包含具有下式 15 所表示的平均组成式的硅化合物 (D):

[式 14]



[式 15]



其中, 在至少两个 R^{23} 是氢和至少一个 R^{23} 是芳基的情况下, R^{23} 各自独立地为氢或一价烃基, n 为 1 至 100; 在至少两个 R^{24} 是氢和至少一个 R^{24} 是芳基的情况下, R^{24} 各自独立地为氢或一价烃基, a 、 b 、 c 和 d 的总和 ($a+b+c+d$) 为 1, a 为 0.1 至 0.8, b 为 0 至 0.5, c 为 0.1 至 0.8, d 为 0 至 0.2, 且 c 和 d 不同时为 0。

12. 权利要求 1 的可固化组合物, 进一步包含光转换材料。

13. 一种光子半导体封装, 包括被权利要求 1 中限定的可固化组合物的固化产物封装的光子元件。

14. 一种液晶显示设备,包括如权利要求 13 中限定的光子半导体封装作为背光单元。
15. 一种照明设备,包括权利要求 13 中限定的光子半导体封装。

可固化组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及一种可固化组合物及其用途。

背景技术

[0002] 光子元件包括配置为在施加电流时发光的发光二极管 (LED), 以及配置为在施加光时产生电动势的光电转换元件。此类光子元件通常通过封装剂封装。

[0003] 具有高粘接性质和优异的动态耐久性的环氧树脂已经广泛用作 LED 封装剂 (例如, 专利文献 1 至 3)。但是, 环氧树脂的问题在于其相对于蓝色至紫外 (UV) 波长范围的光具有低透光率, 并表现出较低的耐光性。

[0004] 同样, 乙烯醋酸乙烯酯 (EVA) 材料常常被用作配置为封装光电转换元件的封装剂。但是, EVA 材料的问题在于其与模块中的其它部件具有较低的粘接性质, 由此当模块长期使用容易引发层间剥离, 这导致了劣化的效率或湿气渗透引起的腐蚀。此外, 由于 EVA 材料具有较低的对 UV 辐射的耐受性, 容易发生颜色改变或褪色, 这也会导致劣化的模块效率。此外, 该 EVA 材料的问题在于固化过程中产生的应力会导致元件损坏。

[0005] 同时, 荧光材料通常与用于 LED 的封装剂混合, 以便在使用该 LED 的背光单元 (BLU) 中或在使用该 LED 的照明灯中实现白光, 并且光转换材料可以与光电转换元件的封装剂混合。但是, 该荧光材料或该光转换材料会在封装剂充分固化之前在封装剂固化过程中沉淀。为了解决上述问题, 通常将预定量的无机粒子, 例如二氧化硅添加到该封装剂中。添加无机粒子会导致改善的封装剂物理性质, 如耐热性、抗裂性和抗热震性。

[0006] (现有技术文献)

[0007] (专利文献)

[0008] 专利文献 1 : 日本专利特许公开 No. Hei11-274571

[0009] 专利文献 2 : 日本专利特许公开 No. 2001-196151

[0010] 专利文献 3 : 日本专利特许公开 No. 2002-226551

发明内容

[0011] 技术目的

[0012] 本申请提供一种可固化组合物及其用途。

[0013] 技术方案

[0014] 示例性的可固化组合物包含可以通过氢化硅烷化反应, 如氢原子与烯基的不饱和脂族键的反应等固化的成分。

[0015] 例如, 除粒子之外, 该可固化组合物可以包括聚合反应产物, 所述聚合反应产物包括含有不饱和脂族键的聚有机硅氧烷 (下文中称为聚有机硅氧烷 (A))。

[0016] 在本申请中, 术语“单元 M”是指式 $[R_3SiO_{1/2}]$ 表示的单官能硅氧烷单元; 术语“单元 D”是指式 $[R_2SiO_{2/2}]$ 表示的双官能硅氧烷单元; 术语“单元 T”是指式 $[RSiO_{3/2}]$ 表示的三官能硅氧烷单元; 并且术语“单元 Q”是指式 $[SiO_{4/2}]$ 表示的四官能硅氧烷单元。照此, R

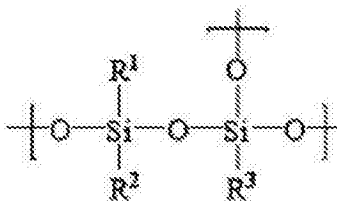
可以是键合到硅原子 (Si) 上的官能团,例如,官能团可以是氢、环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基。

[0017] 例如,该聚有机硅氧烷 (A) 可以具有直链或部分交联的结构。术语“直链结构”是指由单元 M 和 D 组成的聚有机硅氧烷的结构。此外,术语“部分交联结构”是指聚有机硅氧烷的充分长的直链结构,其衍生自 D 单元,并且 T 或 Q 单元,例如 T 单元部分引入到该结构上。根据一个示例性实施方案,具有部分交联结构的聚有机硅氧烷是指单元 D 对所有单元 D、T 和 Q 的比 ($D/(D+T+Q)$) 大于或等于 0.7 并小于 1 的聚有机硅氧烷。

[0018] 例如,具有部分交联结构的聚有机硅氧烷 (A) 可以包括下式 1 或 2 所表示的单元。

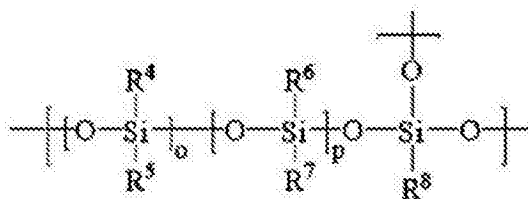
[0019] [式 1]

[0020]



[0021] [式 2]

[0022]



[0023] 在式 1 和 2 中, R^1 至 R^8 可以各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基或一价烃基; o 是 0 或正数, p 是 0 或正数, 并且 o 和 p 不同时为 0。 o 和 p 的具体范围可以选自一个范围, 例如, 满足下文中所述聚有机硅氧烷 (A) 的平均组成式中各硅氧烷单元的摩尔分数的范围, 或满足下文中所述比例 ($100 \times D_3/ArD$, $100 \times D_3/D$, $100 \times B/A$, Ar/Si 和 / 或 Ak/Si) 的范围。

[0024] 除另行特别规定外, 术语“环氧基”是指衍生自具有三个成环原子的环醚或包括该环醚的化合物的一价残基。可以在本文中使用的环氧基可以包括缩水甘油基、环氧烷基、缩水甘油氧基烷基或脂环族环氧基。该脂环族环氧基是指具有脂族环结构并衍生自具有其中用于形成该脂族环的两个碳原子也用于形成环氧基的结构的化合物的一价残基。该脂环族环氧基可以是具有 6 至 12 个碳原子的脂环族环氧基, 例如, 3, 4-环氧环己基乙基。

[0025] 在本申请中, 术语“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基或甲基丙烯酰基。

[0026] 除另行特别规定外, 术语“一价烃基”是指衍生自由碳和氢原子组成的化合物或其衍生物的一价残基。例如, 该一价烃基可以具有 1 至 25 个碳原子。可以在本文中使用的的一价烃基可以包括烷基、烯基、炔基或芳基。

[0027] 除另行特别规定外, 术语“烷基”是指具有 1 至 20 个碳原子、1 至 16 个碳原子、1 至 12 个碳原子、1 至 8 个碳原子或 1 至 4 个碳原子的烷基。该烷基可以是直链、支链或环状的。并且, 该烷基可以任选被一个或多个取代基取代。

[0028] 除另行特别规定外, 术语“烯基”是指具有 2 至 20 个碳原子、2 至 16 个碳原子、2

至 12 个碳原子、2 至 8 个碳原子或 2 至 4 个碳原子的烯基。该烯基可以是直链、支链或环状的,并且可以任选被一个或多个取代基取代。

[0029] 除另行特别规定外,术语“炔基”是指具有 2 至 20 个碳原子、2 至 16 个碳原子、2 至 12 个碳原子、2 至 8 个碳原子或 2 至 4 个碳原子的炔基。该炔基可以是直链、支链或环状的,并且可以任选被一个或多个取代基取代。

[0030] 除另行特别规定外,术语“芳基”是指衍生自化合物或其衍生物的一价残基,所述化合物或其衍生物含有苯环并具有其中两个或多个苯环稠合或连接的结构。通常,除了通常称为芳基的官能团之外,术语“芳基”的类别可以包括芳烷基或芳基烷基。例如,该芳基可以是具有 6 至 25 个碳原子、6 至 21 个碳原子、6 至 18 个碳原子或 6 至 12 个碳原子的芳基。芳基的实例可包括苯基、二氯苯基、氯苯基、苯乙基、苯丙基、苄基、甲苯基、二甲苯基或萘基。

[0031] 可以任选被环氧基或一价烃基取代的取代基可以包括卤素如氯或氟;环氧基如缩水甘油基、环氧烷基、缩水甘油氧基烷基或脂环族环氧基;丙烯酰基;甲基丙烯酰基;异氰酸酯基;硫醇基;或一价烃基,但是本申请不限于此。

[0032] 在式 1 中,根据另一个示例性实施方案, R^1 和 R^2 可以各自独立地为烷基、烯基或芳基,并且 R^3 可以是烷基或芳基。根据另一个示例性实施方案,式 2 中的 R^4 和 R^5 还可以是烷基,并且式 2 中的 R^6 、 R^7 和 R^8 可以是芳基。

[0033] 具有部分交联结构的聚有机硅氧烷 (A) 可以包括至少一个式 1 或 2 所表示的单元。式 1 或 2 的单元是指具有其中单元 D 的硅原子通过构成该聚有机硅氧烷 (A) 的硅氧烷单元中的氧原子直接键合到单元 T 的硅原子上的结构的单元。包括式 1 或 2 的单元的聚有机硅氧烷可以例如通过进行聚合来制备,例如下文中描述的在包含环状硅氧烷的混合物上进行的开环聚合。通过使用这种方法,能够制备包括式 1 或 2 的单元并同时在其结构中具有最少量的烷氧基或羟基键合到其上的硅原子的聚有机硅氧烷。

[0034] 该聚有机硅氧烷 (A) 可以含有至少一个不饱和脂族键或至少一个含有不饱和脂族键的官能团,例如,烯基。例如,键合到该聚有机硅氧烷 (A) 的硅原子上的所有不饱和脂族键或包括该不饱和脂族键的官能团(例如烯基)的摩尔数 (A_k) 相对于该聚有机硅氧烷 (A) 中包括的硅原子的总摩尔数 (S_i) 的摩尔比 (A_k/S_i) 可以等于或大于 0.01 或 0.02。同样,该摩尔比 (A_k/S_i) 可以等于或小于 0.2 或 0.15。当该摩尔比 (A_k/S_i) 调节至等于或大于 0.01 或 0.02 的值时,可以适当地保持反应性,并可以防止未反应的组分从固化产物表面渗出。当该摩尔比 (A_k/S_i) 调节至等于或小于 0.2 或 0.15 的值时,可以极好地保持固化产物的抗裂性。

[0035] 该聚有机硅氧烷 (A) 可以包括至少一个芳基,例如,键合到硅原子上的芳基。例如,键合到该聚有机硅氧烷 (A) 的硅原子上的芳基的总摩尔数 (B) 相对于键合到该聚有机硅氧烷 (A) 的硅原子上的所有官能团的摩尔数 (A) 的摩尔百分比 ($100 \times B/A$) 可以为大约 30% 至大约 60%。根据另一个示例性实施方案,键合到该聚有机硅氧烷 (A) 中包括的硅原子上的所有芳基的总摩尔数 (A_r) 相对于该聚有机硅氧烷 (A) 中包括的硅原子的总摩尔数 (S_i) 的摩尔比 (A_r/S_i) 可以等于或大于 0.3、0.4 或 0.6。同样,该摩尔比 (A_r/S_i) 可以等于或小于 1.3。在该摩尔数范围内,可以确保该组合物的优异的可加工性和可操作性,以及该固化产物的优异的防潮性、透光率、折射率、光提取效率和硬度特性。同样,当该摩尔百分

比 $(100 \times B/A)$ 等于或大于 30%，或该摩尔比 (Ar/Si) 等于或大于 0.3、0.4 或 0.6 时，可以确保机械强度和透气性。另一方面，当该摩尔百分比 $(100 \times B/A)$ 等于或小于 60%，或该摩尔比 (Ar/Si) 等于或小于 1.3 时，可以极好地保持该固化产物的抗裂性。

[0036] 该聚有机硅氧烷 (A) 可以包括单元 D，例如，下式 3 所表示的单元。

[0037] [式 3]

[0038] $(R^9R^{10}SiO_{2/2})$

[0039] 在式 3 中， R^9 是环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基，并且 R^{10} 是芳基。根据一个示例性实施方案，式 3 中的 R^9 和 R^{10} 均为芳基。

[0040] 该聚有机硅氧烷 (A) 中包括的式 3 的单元的总摩尔数 (D_3) 相对于该聚有机硅氧烷 (A) 中包括的单元 D 的总摩尔数 (D) 的摩尔百分比 $(100 \times D_3/D)$ 可以是例如等于或大于 30%，或为 30% 至 65%，或 30% 至 60%。在该摩尔百分比范围内，可以极好地保持机械强度，不会导致表面粘性，并可以控制透湿性和透气性，由此确保稳定的长期耐用性。

[0041] 同样，该聚有机硅氧烷 (A) 中包括的式 3 的单元的总摩尔数 (D_3) 相对于包括键合到该聚有机硅氧烷 (A) 中包括的单元 D 中的硅原子上的芳基的单元 D 的总摩尔数 (ArD) 的摩尔百分比 $(100 \times D_3/ArD)$ 可以是例如等于或大于 70% 或 80%。在该摩尔百分比范围内，可以适当地确保该组合物的可加工性和可操作性，以及该固化产物的机械强度、透气性、防潮性、透光率、折射率、光提取效率和硬度特性。

[0042] 根据一个示例性实施方案，该聚有机硅氧烷 (A) 可以具有下式 4 所表示的平均组成式。

[0043] [式 4]

[0044] $(R^{11}_3SiO_{1/2})_1(R^{11}_2SiO_{2/2})_m(R^{11}SiO_{3/2})_n(SiO_{4/2})_o$ 。

[0045] 在式 4 中， R^{11} 各自独立地环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基，条件是至少一个 R^{11} 是烯基，并且至少一个 R^{11} 是芳基，1、m、n 和 o 的和 $(1+m+n+o)$ 为 1，1 为 0 至 0.5，m 为 0 至 0.98，n 为 0 至 0.8，o 为 0 至 0.2，并且 $m/(m+n+o)$ 为 0.7 至 1。

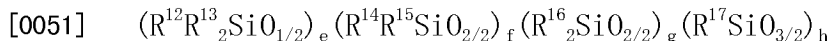
[0046] 在本申请中，预定平均组成式所表示的聚有机硅氧烷包括其中聚有机硅氧烷由预定平均组成式所表示的单一组分所组成的情况，以及其中该聚有机硅氧烷由至少两种组分的混合物组成并且这两种组分的平均组成由预定平均组成式所表示的情况。

[0047] 在式 4 中，至少一个 R^{11} 是烯基，并且至少一个 R^{11} 是芳基。例如可以包括该烯基和芳基，以使得该烯基和芳基能满足上述摩尔比 / 百分比，例如， $100 \times D_3/ArD$ 、 $100 \times D_3/D$ 、 $100 \times B/A$ 、 Ar/Si 和 / 或 Ak/Si 。

[0048] 在式 4 的平均组成式中，1、m、n 和 o 表示该聚有机硅氧烷 (A) 的硅氧烷单元的摩尔比。当 $(1+m+n+o)$ 的和为 1 时，1 可以为 0 至 0.5，或 0.01 至 0.15，m 可以为 0 至 0.98、0.5 至 0.98，或 0.65 至 0.97，n 可以为 0 至 0.8、0 至 0.2 或 0 至 0.30，并且 o 可以为 0 至 0.2 或 0 至 0.1。当该聚有机硅氧烷 (A) 具有部分交联结构时，n 可以为 0.01 至 0.30。同样， $m/(m+n+o)$ 可以为 0.7 至 1。当该聚有机硅氧烷 (A) 具有部分交联结构时， $m/(m+n+o)$ 可以等于或大于 0.7 并小于 1，或可以为 0.7 至 0.97 或 0.65 至 0.97。可以根据用途如上所述调节该硅氧烷单元的比以确保适当的物理性质。

[0049] 根据另一个示例性实施方案，该聚有机硅氧烷 (A) 可以具有下式 5 所表示的平均组成式。

[0050] [式 5]



[0052] 在式 5 中, R^{12} 是一价烃基, R^{13} 是具有 1 至 4 个碳原子的烷基, R^{14} 是烷基、烯基或芳基, 或芳基, R^{15} 是芳基, R^{16} 是烷基, R^{17} 是一价烃基, e 、 f 、 g 和 h 的和 ($e+f+g+h$) 为 1, e 为 0.01 至 0.15, f 为 0 至 0.97, g 为 0 至 0.97, h 为 0 至 0.30, 且 $(f+g)/(f+g+h)$ 为 0.7 至 1。

[0053] 在式 5 的平均组成式中, R^{12} 、 R^{14} 和 R^{17} 的至少一个可以是烯基, 并且 R^{12} 、 R^{14} 和 R^{17} 的至少一个可以是芳基。例如, 可以包括烯基和芳基以使得该烯基与该芳基可以满足上述摩尔比 / 百分比, 例如, $100 \times D_3 / ArD$ 、 $100 \times D_3 / D$ 、 $100 \times B / A$ 、 Ar / Si , 和 / 或 Ak / Si 。

[0054] 在式 5 的平均组成式中, e 、 f 、 g 和 h 表示该聚有机硅氧烷 (A) 的硅氧烷单元的摩尔比。当 $(e+f+g+h)$ 的和为 1 时, e 可以为 0.01 至 0.15, f 可以为 0 至 0.97 或 0.65 至 0.97, g 可以为 0 至 0.97 或 0.65 至 0.97, 且 h 可以为 0 至 0.30。当该聚有机硅氧烷 (A) 具有部分交联结构时, h 可以为 0.01 至 0.30。同样, $(f+g)/(f+g+h)$ 可以为 0.7 至 1。当该聚有机硅氧烷 (A) 具有部分交联结构时, $(f+g)/(f+g+h)$ 可以大于或等于 0.7 并且小于 1, 或可以为 0.7 至 0.97, 或 0.65 至 0.97。通过如上所述调节该硅氧烷单元的摩尔比可以根据用途确保适当的物理性质。

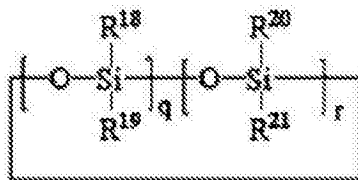
[0055] 根据一个示例性实施方案, 在式 5 的平均组成式中的 f 和 g 可以不同时为 0。当 f 和 g 不同时为 0 时, f/g 可以为 0.4 至 2.0、0.4 至 1.5 或 0.5 至 1。

[0056] 包括该聚有机硅氧烷 (A) 的聚合反应产物可以是, 例如包括环状聚有机硅氧烷的混合物的开环聚合反应产物。该聚合反应产物可以包括低分子量环状化合物。术语“低分子量环状化合物”是指具有 800 或更小、750 或更小、或 700 或更小的重均分子量 (M_w) 的环状化合物, 例如, 环状聚有机硅氧烷。例如, 该聚合反应产物可以以 7 重量%或更少、5 重量%或更少、或 3 重量%或更少的含量包含该环状化合物。该环状化合物含量的下限可以是例如 0 重量%, 或 1 重量%。由此, 可以提供具有优异的长期可靠性与抗裂性的固化产品。术语“重均分子量”是指通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测得的相对于聚苯乙烯标样换算的值。在本申请中除非另行特别限定, 术语“分子量”是指重均分子量。

[0057] 例如, 该低分子量环状化合物可以是下式 6 所表示的化合物。

[0058] [式 6]

[0059]



[0060] 在式 6 中, R^{18} 和 R^{19} 各自独立地为烷基, R^{20} 和 R^{21} 各自独立地为芳基, q 是 0 或正数, 且 r 是 0 或正数, 条件是 q 与 r 的和 ($q+r$) 可以为 2 至 10、3 至 10、3 至 9、3 至 8、3 至 7, 或 3 至 6。

[0061] 聚有机硅氧烷 (A) 或包括它的聚合反应产物, 在通过 1H NMR 测得的光谱中, 衍生自键合到硅原子上的烷氧基的峰面积相对于衍生自键合到硅原子上的含不饱和脂族键的官能团 (例如, 烯基, 如乙烯基) 的峰面积可以是小于或等于 0.01 或 0.005, 或可以是 0。在该峰面积范围内, 可以表现出适当的粘度特性, 并还能极好地保持其它物理性质。

[0062] 根据一个示例性实施方案,该聚有机硅氧烷 (A) 或包括它的聚合反应产物可以具有通过 KOH 滴定测得的 0.02 或更小、0.01 或更小、或 0 的酸值。在该酸值范围内,可以表现出适当的粘度特性,并还能极好地保持其它物理性质。

[0063] 根据一个示例性实施方案,该聚有机硅氧烷 (A) 或包括其的聚合反应产物在 25°C 下可以具有 2,000cP 或更大、5,000cP 或更大、或 7,000cP 或更大的粘度。在该粘度范围内,可以适当地保持可加工性和硬度特性。粘度的上限没有特殊限定。但是,该粘度可以是例如小于或等于 100,000cP、90,000cP、80,000cP、70,000cP 或 65,000cP。

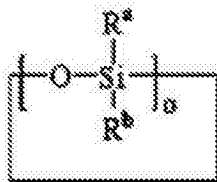
[0064] 该聚有机硅氧烷 (A) 或包括它的聚合反应产物可以具有 1,000 至 50,000 或 1,500 至 30,000 的分子量。在该分子量范围内,可以适当地保持可成形性、硬度和强度特性。

[0065] 包括该聚有机硅氧烷 (A) 的聚合反应产物可以是,例如包括环状聚有机硅氧烷的混合物的开环聚合反应产物。当该聚有机硅氧烷 (A) 具有部分交联结构时,该混合物可以例如具有笼状结构或部分笼状结构,或可以进一步包括含单元 T 的聚有机硅氧烷。

[0066] 例如,下式 7 所表示的化合物可以用作该环状聚有机硅氧烷化合物。

[0067] [式 7]

[0068]

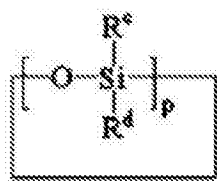


[0069] 在式 7 中, R^a 和 R^b 各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基,并且 \circ 为 3 至 6。

[0070] 该环状聚有机硅氧烷还可以包括下式 8 所表示的化合物与下式 9 所表示的化合物的混合物。

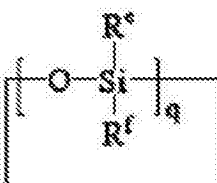
[0071] [式 8]

[0072]



[0073] [式 9]

[0074]



[0075] 在式 8 和 9 中, R^c 和 R^d 各自独立地为烷基, R^e 和 R^f 各自独立地为芳基, p 为 3 至 6,且 q 为 3 至 6。

[0076] 在式 7 至 9 中, R^a 至 R^f 的具体种类, \circ 、 p 和 q 的具体数值,以及混合物中各组分比例可以根据该聚有机硅氧烷 (A) 的所需结构来确定。

[0077] 当该聚有机硅氧烷 (A) 具有部分交联结构时,该混合物可以是具有笼状结构的聚有机硅氧烷,其可以例如包括具有下式 10 所表示的平均组成式的化合物,或单元 T,或者可以是具有部分笼状结构的聚有机硅氧烷,其可以进一步包括具有下式 11 所表示的平均组成式的化合物。

[0078] [式 10]

[0079] $[R^gSiO_{3/2}]_p$

[0080] [式 11]

[0081] $[R^hR^i_2SiO_{1/2}]_p[R^jSiO_{3/2}]_q$

[0082] 在式 10 和 11 中, R^g 、 R^h 和 R^j 可以各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基, R^i 可以是具有 1 至 4 个碳原子的烷基, p 可以是 1 至 3, 并且 q 可以是 1 至 10。当具有式 11 的平均组成式的聚有机硅氧烷具有部分笼状结构时, p 可以为 1 至 2, 并且 q 可以为 3 至 10。

[0083] 在式 10 和 11 中, R^g 至 R^j 的具体种类, p 和 q 的具体数值, 以及混合物中各组分的比例可以根据该聚有机硅氧烷 (A) 的所需结构来确定。

[0084] 当该环状聚有机硅氧烷与具有笼状结构和 / 或部分笼状结构的聚有机硅氧烷反应时, 可以合成具有所需部分交联结构的聚有机硅氧烷以具有足够的分子量。如上所述, 还可以通过最小化键合到该聚有机硅氧烷或包括它的聚合反应产物中的硅原子上的官能团, 如烷氧基或羟基的数量来制备具有优异的物理性质的目标化合物。

[0085] 根据一个示例性实施方案, 该混合物可以进一步包括下式 12 所表示的化合物。

[0086] [式 12]

[0087] $(R^kR^l_2Si)_2O$

[0088] 在式 12 中, R^k 和 R^l 各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基。

[0089] 在式 12 中, 该一价烃基的具体种类和混合物中的共混比可以根据该聚有机硅氧烷 (A) 的所需结构来确定。

[0090] 混合物中各组分的反应可以在适当的催化剂的存在下进行。因此, 该混合物可以进一步包括催化剂。例如, 碱催化剂可用作该催化剂。该碱催化剂的适当实例包括金属氢氧化物, 如 KOH、NaOH 或 CsOH; 以及季铵化合物, 如包括碱金属化合物和硅氧烷的金属硅烷醇盐, 四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵或四丙基氢氧化铵, 但是本申请不限于此。

[0091] 可以考虑所需反应性等等适当地选择混合物中催化剂的比。例如, 基于混合物中总计为 100 重量份的反应物, 可以为 0.01 重量份至 30 重量份, 或 0.03 重量份至 5 重量份的含量包含该催化剂。在本申请中除非另行特别规定, 单位“重量份”是指各组分之间的重量比。

[0092] 根据一个示例性实施方案, 该混合物的反应可以在适当溶剂的存在下进行。可以使用任何种类的溶剂, 只要催化剂可以适当地与混合物中的反应物, 即二硅氧烷或聚硅氧烷混合, 并且该溶剂不应对反应性具有大的影响。溶剂的实例可以包括脂族烃基溶剂, 如正戊烷、异戊烷、正己烷、异己烷、2, 2, 4-三甲基戊烷、环己烷或甲基环己烷; 芳族溶剂, 如苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯或甲基乙基苯; 酮基溶剂, 如甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二乙基酮、甲基正丙基酮、甲基正丁基酮、环己酮、甲基环己酮或乙酰丙酮; 醚基溶剂, 如四氢呋

喃、2-甲基四氢呋喃、乙醚、正丙醚、异丙醚、二甘醇二甲醚、二噁英、二甲基二噁英、乙二醇单甲醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇单甲醚或丙二醇二甲醚；酯基溶剂，如碳酸二乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乳酸乙酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯或乙二醇二乙酸酯；以及酰胺基溶剂，如 N-甲基吡咯烷酮、甲酰胺、N-甲基甲酰胺、N-乙基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N,N-二乙基乙酰胺，但是本申请不限于此。

[0093] 例如，该混合物的反应，例如开环聚合反应可以在添加催化剂后进行，并且例如可以在 0°C 至 150°C，或 30°C 至 130°C 的反应温度下进行。并且，可以在 1 小时至 3 天的范围内调节该反应时间。

[0094] 该可固化组合物可以包括粒子，例如无机粒子。该粒子可以满足下列等式 1。

[0095] [等式 1]

[0096] $|A-B| \leq 0.1$

[0097] 在等式 1 中，A 表示不包括该粒子的可固化组合物或其固化产物的折射率，并且 B 表示该粒子的折射率。该折射率是指相对于波长为 450nm 的光的折射率。根据另一示例性实施方案，A 与 B 之间差值的绝对值可以小于或等于 0.08、0.07 或 0.05。

[0098] 该粒子可用于防止在该可固化组合物中混入的荧光材料或光转换材料的沉淀，并改善耐热性、散热性和抗裂性，从而在整体上提高了可靠性。该粒子还可用于保持该组合物或其固化产物的透明性，以及提高设备的亮度。

[0099] 可以使用在相关技术中用作填料的各种类型的粒子，只要它们满足等式 1。根据一个示例性实施方案，具有 1.40 或更大、1.45 或更大、1.48 或更大、1.50 或更大、或 1.55 或更大的折射率 (B) 的粒子可用作该粒子。

[0100] 可以在本文中使用的粒子例如可以包括二氧化硅 (SiO₂)、有机二氧化硅、氧化铝、硅铝酸 (aluminosilica)、二氧化钛、氧化锆、氧化铈、氧化钪、五氧化二铌、五氧化钽、氧化铟、氧化锡、铟锡氧化物、氧化锌、硅、硫化锌、碳酸钙、硫酸钡、铝硅酸盐或氧化镁。在这种情况下，该粒子可以具有多孔形状，或中空粒子形状。

[0101] 例如，该粒子可以具有 1nm 至 50 μm、或 2nm 至 10 μm 的平均粒度。当平均粒度大于或等于 1nm 时，该粒子可以均匀分散在该组合物或其固化产物中。另一方面，当该平均粒度小于或等于 50 μm 时，该粒子可以有效地分散，并还可以防止该粒子的沉淀。

[0102] 相对于 100 重量份的聚有机硅氧烷 (A)，该粒子可以以 0.1 重量份至 30 重量份、0.1 重量份至 25 重量份、0.1 重量份至 20 重量份、0.1 重量份至 15 重量份，或 0.5 重量份至 15 重量份的含量包含在该组合物中。当该粒子的含量大于或等于 0.1 重量份时，该粒子可以在防止荧光材料或光转换材料的沉淀或改善设备可靠性方面具有优异的效果。另一方面，当粒子含量小于或等于 30 重量份时，可以极好地保持可加工性。

[0103] 该可固化组合物可以进一步包括交联聚有机硅氧烷（下文中称为聚有机硅氧烷 (C)）。术语“交联聚有机硅氧烷”是指基本上包括单元 T 或单元 Q 作为该硅氧烷单元，并且其中单元 D 相对于所有单元 D、T 和 Q 的比 (D/(D+T+Q)) 小于 0.7 的聚有机硅氧烷。

[0104] 例如，该交联聚有机硅氧烷 (C) 可以具有下式 13 所表示的平均组成式。

[0105] [式 13]

[0106] $(R^{22}_3SiO_{1/2})_a (R^{22}_2SiO_{2/2})_b (R^{22}SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d$

[0107] 在式 13 中，R²²各自独立地为环氧基、(甲基)丙烯酰基、异氰酸酯基或一价烃基，

条件是至少一个 R^{22} 为烯基, 并且至少一个 R^{22} 是芳基, a 、 b 、 c 和 d 的总和 ($a+b+c+d$) 为 1, a 为 0 至 0.5, b 为 0 至 0.3, c 为 0.3 至 0.95, d 为 0 至 0.2 且 $b/(b+c+d)$ 小于或等于 0.3, 并且 $c/(c+d)$ 大于或等于 0.8。

[0108] 在式 13 中, R^{22} 的至少一个或两个可以是烯基。根据一个示例性实施方案, 烯基的摩尔数 (A_k) 相对于该聚有机硅氧烷 (C) 中包括的硅原子的总摩尔数 (Si) 的摩尔比 (A_k/Si) 可以大于或等于 0.05 或 0.15。同样, 该摩尔比 (A_k/Si) 可以小于或等于 0.4、0.35 或 0.3。当该摩尔比 (A_k/Si) 调节至大于或等于 0.05 或 0.15 的值时, 可以适当地保持反应性, 并可以防止未反应组分从固化产物表面渗出。另一方面, 当该摩尔比 (A_k/Si) 调节至小于或等于 0.4、0.35 或 0.3 的值时, 可以极好地保持该固化产物的硬度特性、抗裂性和抗热震性。

[0109] 同样, 式 13 中的至少一个 R^{22} 可以是芳基。结果, 可以有效地控制该固化产物的折射率与硬度特性。例如, 芳基的摩尔数 (A_r) 相对于该聚有机硅氧烷 (C) 的硅原子的总摩尔数 (Si) 的摩尔比 (A_r/Si) 可以大于或等于 0.35 或 0.5。并且, 该摩尔比 (A_r/Si) 可以小于或等于 1.5、1.2 或 1.1。当该摩尔比 (A_r/Si) 调节至大于或等于 0.35 或 0.5 的值时, 可以最大化该固化产物的折射率与硬度特性。另一方面, 当该摩尔比 (A_r/Si) 调节至小于或等于 1.5、1.2 或 1.1 的值时, 可以适当地保持该组合物的粘度和抗热震性。

[0110] 在式 13 的平均组成式中, a 、 b 、 c 和 d 各自独立地表示各自硅氧烷单元的摩尔比。在本文中, a 、 b 、 c 和 d 的总和设定为 1, a 为 0 至 0.5, 或 0.05 至 0.5, b 为 0 至 0.3, c 为 0 至 0.95, 或 0.6 至 0.95, 并且 d 为 0 至 0.2。为了最大化该固化产物的强度、抗裂性和抗热震性, 可以调节该摩尔比 a 、 b 、 c 和 d , 以便 $(a+b)/(a+b+c+d)$ 可以为 0.2 至 0.7, 或可以是大于或等于 0.2 且小于 0.7。由此, 可以控制该聚有机硅氧烷 (C) 的结构, 以便 $b/(b+c+d)$ 可以小于或等于 0.3, 并且 $c/(c+d)$ 可以大于或等于 0.8。由此, $b/(b+c+d)$ 的下限没有特殊限制。例如, $b/(b+c+d)$ 可以大于 0。由此, $c/(c+d)$ 的上限没有特殊限制, 但是还可以是例如 1.0。

[0111] 该聚有机硅氧烷 (C) 在 25°C 下可以具有 5,000cP 或更大、或 1,000,000cP 或更大的粘度。因此, 可以适当地保持固化前的可加工性和固化后的硬度特性。同样, 该聚有机硅氧烷 (C) 可以例如具有 800 至 20,000 或 800 至 10,000 的分子量。当该聚有机硅氧烷 (C) 的分子量调节至大于或等于 800 的值时, 可以有效地保持固化前的可成形性和固化后的强度。另一方面, 当该分子量调节至小于或等于 20,000 或 10,000 的值时, 可以适当地保持粘度。

[0112] 该聚有机硅氧烷 (C) 可以例如使用相关领域中公知的制备聚硅氧烷的方法来制备, 或可以以与聚有机硅氧烷 (A) 基本相同的方式制备。

[0113] 例如, 可以包括该聚有机硅氧烷 (C), 以使得该聚有机硅氧烷 (A) 在聚有机硅氧烷 (A) 与该聚有机硅氧烷 (C) 的混合物中的重量比 ($A/(A+C)$) 为 10 至 50。根据另一个示例性实施方案, 相对于 100 重量份的聚有机硅氧烷 (A), 可以例如以为 50 重量份至 800 重量份的含量包括该聚有机硅氧烷 (C)。在该含量范围内, 可以极好地保持该固化产物的强度和抗热震性, 并可以防止其表面上的粘性。

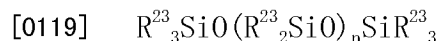
[0114] 该可固化组合物可以进一步包括含有键合到硅原子上的氢原子的硅化合物 (硅化合物 (D))。该硅化合物 (D) 可以具有一个或两个或多个氢原子。

[0115] 该硅化合物 (D) 可以充当交联剂, 该交联剂通过与该聚有机硅氧烷的含不饱和脂族键的官能团的反应交联组合物。例如, 可以通过该硅化合物 (D) 的氢原子与该聚有机硅氧烷 (A) 或 (C) 的不饱和脂族键, 如烯基的加成反应来进行交联或固化反应。

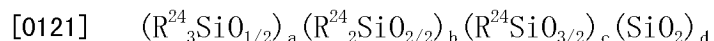
[0116] 各种类型的硅化合物可以用作该硅化合物 (D), 只要它们在分子中含有键合到硅原子上的氢原子 (Si-H)。例如, 该硅化合物 (D) 可以是直链、支链、环状或交联的聚有机硅氧烷。该硅化合物 (D) 可以是具有 2 至 1000 个硅原子或 3 至 300 个硅原子的化合物。

[0117] 例如, 该硅化合物 (D) 可以是下式 14 所表示的化合物, 或具有下式 15 所表示的平均组成式的化合物。

[0118] [式 14]



[0120] [式 15]



[0122] 在式 14 和 15 中, R^{23} 各自独立地为氢或一价烃基, 条件是至少两个 R^{23} 是氢, 并且至少一个 R^{23} 是芳基, n 为 1 至 100, R^{24} 各自独立地为氢或一价烃基, 条件是至少两个 R^{24} 是氢, 并且至少一个 R^{24} 是芳基, a 、 b 、 c 和 d 的总和 ($a+b+c+d$) 为 1, a 为 0.1 至 0.8, b 为 0 至 0.5, c 为 0.1 至 0.8, d 为 0 至 0.2, 且 c 和 d 不同时为 0。

[0123] 式 14 的化合物是具有至少两个键合到硅原子上的氢原子的直链硅氧烷化合物。在式 14 中, n 可以为 1 至 100、1 至 50、1 至 25、1 至 10 或 1 至 5。

[0124] 式 15 的平均组成式所表示的化合物可以是具有交联结构的聚硅氧烷。

[0125] 根据一个示例性实施方案, 键合到硅原子上的氢原子的摩尔数 (H) 相对于该硅化合物 (D) 中硅原子的总摩尔数 (Si) 的摩尔比 (H/Si) 可以大于或等于 0.2, 或 0.3。该摩尔比 (H/Si) 还可以小于或等于 0.8 或 0.75。当该摩尔比 (H/Si) 调节至大于或等于 0.2 或 0.3 的值时, 可以适当地保持该组合物的固化性质。另一方面, 当该摩尔比 (H/Si) 调节至小于或等于 0.8 或 0.75 的值时, 还可以极好地保持抗裂性与抗热震性。

[0126] 该硅化合物 (D) 可以包括至少一个芳基。结果, 式 14 中的至少一个 R^{23} 或式 15 中的至少一个 R^{24} 可以是芳基, 例如具有 6 至 21 个碳原子、6 至 18 个碳原子或 6 至 12 个碳原子的芳基, 或苯基。因此, 可以有效地控制该固化产物的折射率和硬度特性。例如, 芳基的摩尔数 (Ar) 相对于该硅化合物 (D) 中包括的硅原子的总摩尔数 (Si) 的摩尔比 (Ar/Si) 可以大于或等于 0.3、0.4 或 0.5。同样, 该摩尔比 (Ar/Si) 可以小于或等于 1.5、1.3、1.0 或 0.8。当该摩尔比 (Ar/Si) 调节至大于或等于 0.3、0.4 或 0.5 的值时, 可以最大化该固化产物的折射率和硬度特性。另一方面, 当该摩尔比 (Ar/Si) 调节至小于或等于 1.5、1.3、1.0 或 0.8 的值时, 可以适当地保持该组合物的粘度和抗裂性特性。

[0127] 该硅化合物 (D) 在 25°C 下可以具有 0.1cP 至 100,000cP、0.1cP 至 10,000cP、0.1cP 至 1,000cP 或 0.1cP 至 300cP 的粘度。在该粘度范围内, 可以极好地保持该组合物的可加工性与该固化产物的硬度特性。

[0128] 同样, 该硅化合物 (D) 可以具有例如小于 2,000、小于 1,000 或小于 800 的分子量。当该硅化合物 (D) 具有 1,000 或更大的分子量时, 该固化产物的强度会劣化。该硅化合物 (D) 的分子量的下限没有特殊限制。例如, 该硅化合物 (D) 的分子量可以是 250。该硅化合物 (D) 的分子量是指化合物的重均分子量或典型分子量。

[0129] 制备该硅化合物 (D) 的方法没有特殊限制。例如,该硅化合物 (D) 可以使用相关领域公知用于制备聚有机硅氧烷的方法来制备,或可以以与聚有机硅氧烷 (A) 中基本相同的方式来制备。

[0130] 可以调节该硅化合物 (D) 的含量,以使得键合到该硅化合物 (D) 中包括的硅原子上的氢原子的摩尔数 (H) 相对于该可固化组合物中包括的含不饱和脂族键的官能团(例如,该聚有机硅氧烷 (A) 和 / 或 (B) 中包括的含不饱和脂族键的官能团,如烯基) 的总摩尔数 (Ak) 的摩尔比 (H/Ak) 大于或等于 0.5 或 0.7。可以调节该硅化合物 (D) 的含量以使得该摩尔比 (H/Ak) 可以调节至小于或等于 2.0 或 1.5 的值。结果,可以提供一种组合物,该组合物在其固化前表现出优异的可加工性和可操作性,并在该组合物固化后表现出优异的抗裂性、硬度特性、抗热震性和粘接性质,并防止其不透明性和在其表面上的粘性。

[0131] 该可固化组合物可以进一步包括氢化硅烷化催化剂。该氢化硅烷化催化剂可用于促进氢化硅烷化反应。相关领域中已知的所有种类的典型组分可用作该氢化硅烷化催化剂。该氢化硅烷化催化剂的实例可以包括铂基、钯基和铑基催化剂。在本申请中,考虑到催化效率,可以使用铂基催化剂。该铂基催化剂的实例可以包括氯铂酸、四氯化铂、铂的烯烃络合物、铂的烯基硅氧烷络合物或铂的碳基络合物,但本申请不限于此。

[0132] 该氢化硅烷化催化剂的含量没有特殊限制,只要该氢化硅烷化催化剂可以以催化量使用,即适于充当催化剂的量。通常,基于铂、钯或铑的总原子重量,该氢化硅烷化催化剂可以以 0.1ppm 至 500ppm 或 0.2ppm 至 100ppm 的含量使用。

[0133] 同样,该可固化组合物可以进一步包括增粘剂以改善对各种基底的粘接性质。该增粘剂可以是改善该可固化组合物或其固化产物的自粘合性质的组分,特别是可以改善对金属和有机树脂的自粘合性质的组分。

[0134] 可以在本文中使用的增粘剂可包括含有一个或多个选自烯基(即乙烯基)、(甲基)丙烯酰氧基、氢化甲硅烷基 (SiH)、环氧基、烷氧基和烷氧基甲硅烷基、羰基和苯基的官能团的硅烷化合物;或有机硅化合物,如具有 2 至 30 个硅原子或 4 至 20 个硅原子的环状或直链硅氧烷化合物,但是本申请不限于此。在本申请中,可以进一步混合并使用一种或两种增粘剂。

[0135] 当该可固化组合物中包括该增粘剂时,例如可以基于该可固化组合物中包括的其它化合物,例如聚有机硅氧烷 (A)、聚有机硅氧烷 (C) 和 / 或硅化合物 (D) 的总和(即 100 重量份),以 0.1 重量份至 20 重量份的含量包括该增粘剂。但是,考虑到改善所需粘接性质的效果,可以适当地改变该增粘剂的含量。

[0136] 该可固化组合物可以进一步包括选自以下的至少一种:反应抑制剂,如 2-甲基-3-丁炔-2-醇、2-苯基-3-1-丁炔-2-醇、3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷或乙炔基环己烷;无机填料,如二氧化硅、氧化铝、氧化锆或二氧化钛;具有环氧基和 / 或烷氧基甲硅烷基的碳官能硅烷,或部分水解的缩合产物或其硅氧烷化合物;触变剂,如锻制二氧化硅,其可以以聚醚一起使用;抗静电导电剂,如金属粉末(例如,银、铜或铝),或各种碳材料;以及必要的颜色控制剂,如颜料或染料。

[0137] 该可固化组合物可以进一步包括荧光材料。可以在本文中使用的的荧光材料的种类没有特殊限制。例如,应用于 LED 封装的一类常规荧光材料可用于实现白光。

[0138] 例如,当该可固化组合物用于光电转换元件时,该可固化组合物可以在必要时进一步包括光转换材料。例如,能吸收 UV 光并发射可见光或近红外光的材料可以用作该光转换材料。

[0139] 根据一个示例性实施方案,该光转换材料可以是下式 16 所表示的材料。

[0140] [式 16]

[0141] $\text{Eu}_w\text{Y}_x\text{O}_y\text{S}_z$

[0142] 在式 16 中, w 为 0.01 至 0.2, x 为 2 至 3, y 为 2 至 3, 且 z 为 0 至 1。

[0143] 在该可固化组合物中,相对于 100 重量份的聚有机硅氧烷 (A) 或聚有机硅氧烷 (A) 和聚有机硅氧烷 (B) 的混合物,可以以 0.1 重量份至 10 重量份、或 0.2 重量份至 5 重量份的含量包括该光转换材料。通过如上所述调节该光转换材料的含量,可以防止散射导致的发光效率的劣化,并最大化光转换效果。

[0144] 根据一个示例性实施方案,如对于固化该可固化组合物而制备的厚度为 1 毫米的平面试样在厚度方向上测得的那样,该可固化组合物可以具有 85% 或更大、或 90% 或更大的透光率。例如,该透光率可以是在该可固化组合物以平面形状涂布,并在 60°C 的恒定温度下固化 30 分钟,并随后在 150°C 的恒定温度下固化 1 小时之后使用 UV-VIS 分光计相对于波长为 450nm 的光测得的透光率。

[0145] 本发明的另一方面提供一种半导体,例如光子半导体封装。根据一个示例性实施方案,该光子半导体封装可以包括通过该可固化组合物的固化产物封装的光子元件。

[0146] 被该封装剂封装的半导体元件的实例可以包括二极管、晶体管、闸流晶体管、光电耦合器、电荷耦合设备 (CCD)、固相图像拾取设备、整体集成电路 (IC)、混合集成电路、大规模集成电路 (LSI)、极大规模集成电路 (VLSI) 和 LED。

[0147] 例如,该光子元件可以是在对该光子元件施加电流时发光的 LED 或有机发光二极管 (OLED),或在对该光子元件施加光时产生电动势的光电转换元件。

[0148] 例如,可以在本文中使用的 LED 可以包括通过在衬底上堆叠半导体材料形成的发光二极管。该半导体材料的实例可以包括 GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaAlN 或 SiC,但是本申请不限于此。同样,衬底的实例可以包括单晶材料,如蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO 或 GaN。

[0149] 在 LED 的制造中,如果必要的话,在衬底与半导体材料之间还可以形成缓冲层。GaN 或 AlN 可用于该缓冲层。在衬底上堆叠半导体材料的方法没有特殊限制。例如,可以使用诸如金属有机化学气相沉积 (MOCVD)、氢化物气相外延 (HDVPE) 或全等熔体生长的方法堆叠该半导体材料。此外,该 LED 的结构可以是例如单结、异质结或双异质结,如 MIS 结、PN 结或 PIN 结。另外,该 LED 可以以单个或多个量子阱结构形成。

[0150] 根据一个示例性实施方案,该 LED 的发射波长可以例如为 250nm 至 550nm、优选 300nm 至 500nm、更优选 330nm 至 470nm。该发射波长是指主要发射峰波长。当该 LED 的发射波长设定在该波长范围内时,可以获得具有高能量效率与优异的色彩再现性的具有较长寿命的白色 LED。

[0151] 可以使用该可固化组合物封装该 LED。同样,可以仅通过该可固化组合物封装该 LED,或者另一封装剂可以任选地与该可固化组合物一起使用。当两种类型的封装剂一起使用时,可以通过用该可固化组合物封装该 LED 并用另一封装剂封装该可固化组合物,或通

过用另一封装剂封装该 LED 并用该可固化组合物封装该封装剂,由此进行 LED 的封装。另一封装剂可以包括环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸树脂、脲醛树脂、酰亚胺树脂或玻璃。

[0152] 作为用可固化组合物封装 LED 的方法,可以采用例如,预先将可固化组合物注入到模具型铸件 (mold-type cast) 中,在该可固化组合物中浸渍固定有 LED 的引线框并固化该可固化组合物的方法,或将固化组合物注入到其中插入 LED 的铸件并固化该固化组合物的方法。注入组合物的方法包括使用分配器注入、传递模塑或注入模塑。作为另一种封装方法,还可以使用以下方法:采用如滴注、模板印刷或丝网印刷的方法或掩模在 LED 上涂布组合物并固化该组合物的方法,或使用分配器将组合物注入到杯中,在该杯的下部安置 LED,并固化该组合物的方法。

[0153] 此外,该可固化组合物可以用作在引线末端或封装中固定 LED 的芯片焊接材料,或在必要时用于在 LED 上形成钝化膜或封装基底。

[0154] 当需要固化该组合物时,该固化方法没有特殊限制。例如,该组合物可以在 60°C 至 200°C 的恒定温度下固化 10 分钟至 5 小时,或可以通过在适当温度下以适当的时间实施两次或多次操作来进行一系列固化过程。

[0155] 该封装剂的形状没有特殊限制。例如,该封装剂可以以壳形透镜形状、平面形状或薄膜形状成形。

[0156] 此外,可以使用现有技术中已知的方法进一步改善该 LED 的性能。例如,改善 LED 性能的方法可以包括在 LED 背面中安装光反射层或聚光层的方法,在 LED 底面处形成互补色着色单元的方法,在 LED 上安装用于吸收波长比主要发射峰更短的光的层的方法,封装 LED 并用硬质材料进一步模塑该 LED 的方法,通过通孔固定 LED 的方法,或采用诸如倒装焊接的方法使 LED 与引线元件接触并朝向衬底提取光的方法。

[0157] 例如,该光子半导体如 LED 可以有效地应用于 LCD 的背光、照明设备、各种传感器、打印机或复印机的光源、用于车辆仪表板的光源、交通灯、指示灯、用于显示设备或平面发光体的光源、显示器、装饰或各种灯。

[0158] 效果

[0159] 本申请提供了一种固化产品,该固化产品表现出优异的可加工性与可操作性,并在固化时表现出优异的光提取效率、抗裂性、硬度、抗热震性和粘接性质,并且其在苛刻条件下长期具有优异的可靠性,并防止不透明性和表面上的粘性。此外,本申请可以提供一种可固化组合物,在将添加剂如荧光材料或光转换材料添加到该可固化组合物中时,该可固化组合物能够防止添加剂的沉淀,并能够成形为具有极好的透明性的固化产物。

具体实施方式

[0160] 下面将参照实施例和对比例更详细地描述该可固化组合物。但是,要理解的是下列实施例并非意在限制该可固化组合物的范围。

[0161] 在实施例上下文中,符号 Vi、Ph、Me 和 Ep 分别表示乙烯基、苯基、甲基和环氧基。

[0162] 1. 设备性能的评价

[0163] 使用由聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 制备的 6030LED 封装评价设备性能。更特别地,将可固化组合物分配到 PPA 杯中,在 70°C 的恒温下固化 30 分钟并随后在 15°C 的恒温下固化 1 小时以制造表面贴装 LED。随后,按如下方式进行热冲击试验和长期可靠性试验:

[0164] (1) 热冲击试验

[0165] 将一个周期（其中，将表面贴装的 LED 在 -40°C 的恒温下保持 30 分钟并随后在 100°C 的恒温下保持 30 分钟）重复 10 次（即总计 10 个周期）。随后将该表面贴装的 LED 保持在室温下，并评价剥离状态以确定抗热震性。在评价过程中，对采用相同的可固化组合物制备的总计 10 块表面贴装 LED 施以该热震试验，并对剥离的 LED 数量进行计数，该数量列示在下表 1 中。

[0166] (2) 长期可靠性试验

[0167] 令表面贴装的 LED 运行 200 小时，同时在温度为 85°C ，相对湿度为 85% 的恒定条件下允许 30 毫安的电流流入该表面贴装的 LED。随后测量 LED 运行后最终亮度相对于 LED 运行前的初始亮度的降低，并根据以下标准进行评价。

[0168] < 评价标准 >

[0169] ○ : 最终亮度相对于初始亮度的降低小于或等于 10%

[0170] × : 最终亮度相对于初始亮度的降低大于 10%

[0171] 2. 透光率的测量

[0172] 二氧化硅以 2 重量% 的含量与实施例和对比例中制备的各可固化组合物混合，并涂布到衬底上。所得组合物在 60°C 的恒温下固化 30 分钟并随后在 150°C 的恒温下固化 1 小时以制备厚度为 1 毫米的平面试样。随后，使用 UV-VIS 分光计对波长为 450nm 的光在试样厚度方向下测量该平面试样的透光率，并根据下列标准进行评价。

[0173] < 透光率的评价标准 >

[0174] ○ : 透光率大于或等于 85%

[0175] × : 透光率小于 85%

[0176] 3. 设备亮度特性的评价

[0177] 使用由聚邻苯二甲酰胺 (PPA) 制备的 5630LED 封装评价设备特性。更特别地，将包含荧光材料的可固化组合物分配到 PPA 杯中，在 60°C 的恒温下固化 30 分钟并随后在 15°C 的恒温下固化 1 小时以制造表面贴装 LED。随后，在允许 20 毫安的电流流入该表面贴装 LED 的同时测量设备的亮度。

[0178] < 亮度的评价标准 >

[0179] ○ : 亮度大于或等于 60ml

[0180] × : 亮度小于 60ml

[0181] 4. 折射率的评价

[0182] 使用阿贝折射计（购自 ATAGO Co., Ltd. 的 4T）根据制造商手册对波长为 450nm 的光测量包括可固化组合物或其固化产品中除粒子之外的所有组分的组合物的折射率。此外，采用测量折射率用的参比溶液根据制造商手册（商品名：购自 Cargille LABS 的 Refractive Index Liquids RF-1）对波长为 450nm 的光测量粒子的折射率。

[0183] 实施例 1

[0184] 将下式 1 至 4 所表示的化合物共混以制备能够通过氢化硅烷化反应固化的可固化组合物（分别以 100 克、10 克、200 克和 60 克的含量混入式 1 至 4 的化合物）。随后，混合催化剂（铂 (0)-1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷），以使得 Pt (0) 的含量达到大约 10ppm，并随后均匀混合。随后，进一步混合 2 克平均粒度为大约 20nm 且折射率为 1.50

的铝硅酸盐粒子,并随后均匀混合以制备可固化组合物。由包括制备的可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53。

[0185] [式 1]

[0186] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{ViMeSiO}_{2/2})_2(\text{PhMeSiO}_{2/2})_{40}$

[0187] [式 2]

[0188] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{EpSiO}_{3/2})_3(\text{MePhSiO}_{2/2})_{20}$

[0189] [式 3]

[0190] $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_3(\text{Ph}_0\text{SiO}_{2/2})_{0.5}(\text{PhSiO}_{3/2})_6(\text{SiO}_{4/2})_1$

[0191] [式 4]

[0192] $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{1.5}$

[0193] 实施例 2

[0194] 以与实施例 1 相同的方式测量可固化组合物,除了共混下式 5 至 8 所表示的化合物以制备能够通过氢化硅烷化反应固化的可固化组合物(分别以 100 克、50 克、20.7 克和 3.5 克的含量混入式 5 至 8 的化合物)。由包括制备的可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0195] [式 5]

[0196] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_9[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{10}[\text{PhMeSiO}_{2/2}]_4$

[0197] [式 6]

[0198] $[\text{ViMeSiO}_{2/2}][\text{PhMeSiO}_{2/2}][\text{PhSiO}_{3/2}]_{10}[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]$

[0199] [式 7]

[0200] $[\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]$

[0201] [式 8]

[0202] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{EpSiO}_{3/2}]_2[\text{PhMeSiO}_{2/2}]_{10}$

[0203] 实施例 3

[0204] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、100 克、31.2 克和 4.7 克的含量混合式 5 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0205] 实施例 4

[0206] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、300 克、73.3 克和 9.7 克的含量混合式 5 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0207] 实施例 5

[0208] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、700 克、157.2 克和 19.6 克的含量混合式 5 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0209] 实施例 6

[0210] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、50 克、13.5 克和 3.4 克的含量混合下式 9 所表示的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0211] [式 9]

[0212] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}]_{40}[\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}]_{30}[\text{PhMeSiO}_{2/2}]_{28}$

[0213] 实施例 7

[0214] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、100 克、23.9 克和 4.6 克的含量混合式 9 的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0215] 实施例 8

[0216] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、300 克、64.1 克和 9.5 克的含量混合式 9 的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0217] 实施例 9

[0218] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、700 克、145.2 克和 19.2 克的含量混合式 9 的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0219] 实施例 10

[0220] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、50 克、37.2 克和 3.9 克的含量混合式 10 所表示的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0221] [式 10]

[0222] $[\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{ViMeSiO}_{2/2}]_3[\text{PhMeSiO}_{2/2}]_{20}$

[0223] 实施例 11

[0224] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、100 克、47.8 克和 5.1 克的含量混合式 10 的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0225] 实施例 12

[0226] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、300 克、89.7 克和 10.0 克的含量混合式 10 的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0227] 实施例 13

[0228] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了分别以 100 克、700 克、173.6 克和 19.8 克的含量混合式 10 的化合物与式 6 至 8 的化合物。由包括该可固化组合物中除铝硅酸盐粒子外所有组分的组合物制备的固化产物的折射率大约为 1.53 至 1.55。

[0229] 实施例 14

[0230] 以与实施例 1 相同的方式制备可固化组合物,除了使用平均粒度为 20nm 且折射率为 1.43 的二氧化硅粒子取代该铝硅酸盐粒子。

[0231] 实施例 15

[0232] 以与实施例 1 相同的方式制备可固化组合物,除了该铝硅酸盐粒子以大约 10 克的含量共混。

[0233] 对比例 1

[0234] 以与实施例 2 相同的方式制备可固化组合物,除了使用平均粒度为 20nm 且折射率为 2.1 的氧化锆粒子取代该铝硅酸盐粒子。

[0235] 对比例 2

[0236] 以与实施例 1 相同的方式制备可固化组合物,除了不使用该铝硅酸盐粒子。

[0237] 对比例 3

[0238] 以与实施例 1 相同的方式制备可固化组合物,除了使用平均粒度为 20nm 且折射率为 1.41 的二氧化硅粒子取代该铝硅酸盐粒子。

[0239] 对比例 4

[0240] 以与实施例 1 相同的方式制备可固化组合物,除了以大约 35 克的含量使用该铝硅酸盐粒子。

[0241] 制备的可固化组合物的评价结果总结并列示在下表 1 中。

[0242] [表 1]

[0243]

		热冲击特性	可靠性	透光率	设备亮度
实施例	1	0/10	○	○	○
	2	0/10	○	○	○
	3	0/10	○	○	○
	4	0/10	○	○	○
	5	0/10	○	○	○
	6	0/10	○	○	○
	7	0/10	○	○	○
	8	0/10	○	○	○
	9	0/10	○	○	○
	10	0/10	○	○	○
	11	0/10	○	○	○
	12	0/10	○	○	○

[0244]

	13	0/10	○	○	○
	14	0/10	○	○	○
	15	0/10	○	○	○
对比例	1	0/10	×	×	×
	2	9/10	×	○	○
	3	0/10	○		
	4	9/10	×	×	×