



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102190890 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201110028152.9

C08K 5/07(2006.01)

(22) 申请日 2011.01.26

C08K 5/55(2006.01)

H01L 33/56(2010.01)

(30) 优先权数据

014300/2010 2010.01.26 JP

024924/2010 2010.02.07 JP

239781/2010 2010.10.26 JP

(56) 对比文件

CN 1553937 A, 2004.12.08, 说明书第3页第3段-第4页第6段, 第8页第2段, 第9页第3段, 第11页第4段, 第12页第2段.

(73) 专利权人 横滨橡胶株式会社

地址 日本东京都

审查员 孙兴春

(72) 发明人 武井吉仁 斋木文章 石川和宪

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 段承恩 田欣

(51) Int. Cl.

C08L 83/07(2006.01)

C08L 83/05(2006.01)

C08K 5/098(2006.01)

C08K 5/521(2006.01)

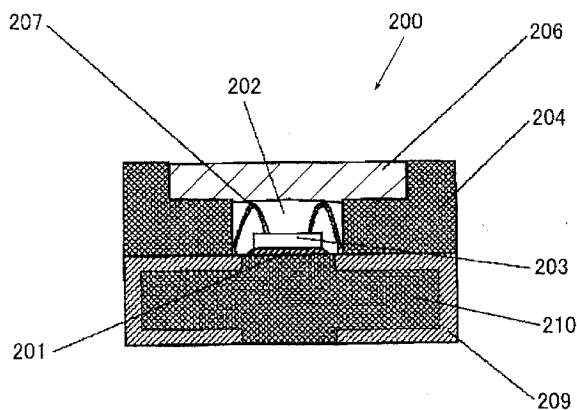
权利要求书1页 说明书22页 附图5页

(54) 发明名称

有机硅树脂组合物及其使用方法、有机硅树脂、含有其的结构体、和光半导体元件密封体

(57) 摘要

本发明的课题是提供可以维持透明性、并且耐硫化性优异的有机硅树脂组合物及其使用方法、有机硅树脂、含有有机硅树脂的结构体、以及光半导体元件密封体。本发明通过提供下述组合物而解决了上述课题,即,一种有机硅树脂组合物,包含:(A)成分:具有至少2个与硅原子结合了的链烯基的聚硅氧烷,(B)成分:具有至少2个由硅原子与氢原子结合而成的SiH基的聚硅氧烷交联剂,(C)成分:氢化硅烷化反应催化剂,(D)成分:锌化合物;相对于上述(A)成分和上述(B)成分的合计100质量份,含有0.1~5质量份的上述(D)成分。



1. 一种有机硅树脂组合物,其包含:
 - (A) 成分:具有至少 2 个与硅原子结合了的链烯基的聚硅氧烷,
 - (B) 成分:具有至少 2 个由硅原子与氢原子结合而成的 SiH 基的聚硅氧烷交联剂,
 - (C) 成分:氢化硅烷化反应催化剂,
 - (D) 成分:锌化合物,和
 - (E) 成分:硼络合物、硼酸酯,相对于所述 (A) 成分和所述 (B) 成分的合计 100 质量份,含有 0.1 ~ 5 质量份的所述 (D) 成分,并且,
相对于所述 (A) 成分 100 质量份,含有 0.01 ~ 5 质量份的所述 (E) 成分。
2. 根据权利要求 1 所述的有机硅树脂组合物,其实质上不包含具有硅烷醇基的硅化合物。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,其中,所述 (D) 成分是含有锌的络合物和 / 或金属盐。
4. 根据权利要求 3 所述的有机硅树脂组合物,其中,所述 (D) 成分是双乙酰丙酮锌和 / 或羧酸锌盐。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,其中,所述链烯基是乙烯基或(甲基)丙烯酰基。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,其用于密封光半导体元件。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,其在银的存在下使用。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,其中,还包含 (F) 成分:磷酸酯。
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,其中,还包含双(烷氧基)烷烃和 / 或异氰脲酸酯衍生物。
10. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,
在使用第 11 族的金属而获得的金属层上涂布厚度为 1mm 的所述有机硅树脂组合物并使其固化,从而形成具有所述金属层和有机硅树脂层的叠层体,
将所述叠层体在 23°C 的条件下放置在 560ppm 的硫化氢气体中,进行耐硫化试验,在所述耐硫化试验前和所述耐硫化试验开始 24 小时后,使用分光反射率计测定所述叠层体的分光反射率,将所述分光反射率代入式 [分光反射率维持率 = (耐硫化试验后的分光反射率 / 耐硫化试验前的分光反射率) × 100] 而计算得到的分光反射率维持率为 80% 以上。
11. 一种有机硅树脂,其是通过使权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的有机硅树脂组合物固化而获得的。
12. 一种含有有机硅树脂的结构体,其包含权利要求 11 所述的有机硅树脂和含银的部件。
13. 一种光半导体元件密封体,其中,LED 芯片被权利要求 11 所述的有机硅树脂密封。
14. 根据权利要求 13 所述的光半导体元件密封体,其还含有含银的部件。
15. 一种有机硅树脂组合物的使用方法,其包括以下工序:在银的存在下使权利要求 1 ~ 9 的任一项所述的有机硅树脂组合物固化。

有机硅树脂组合物及其使用方法、有机硅树脂、含有其的结构体、和光半导体元件密封体

技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅树脂组合物及其使用方法、有机硅树脂、含有有机硅树脂的结构体、以及光半导体元件密封体。

背景技术

[0002] 以往,提出了在用于密封光半导体的组合物中使用环氧树脂作为树脂(例如专利文献 1)。然而,由含有环氧树脂的组合物获得的密封体存在由于白色 LED 元件的发热而颜色变黄等问题。

[0003] 此外,提出了一种室温固化性有机聚硅氧烷组合物,含有:具有 2 个硅烷醇基的有机聚硅氧烷、1 分子中具有 2 个以上与硅原子结合了的可水解基团的硅烷化合物等、和有机锆化合物(例如专利文献 2、3)。

[0004] 此外,提出了在具有 2 个硅烷醇基的二有机聚硅氧烷等和具有 3 个以上烷氧基的硅烷等中混合缩合催化剂并进行加热(例如专利文献 4、5)。

[0005] 专利文献 1:日本特开平 10-228249 号公报

[0006] 专利文献 2:日本特开 2001-200161 号公报

[0007] 专利文献 3:日本特开平 2-196860 号公报

[0008] 专利文献 4:日本特开 2007-224089 号公报

[0009] 专利文献 5:日本特开 2006-206700 号公报

发明内容

[0010] 然而,在硅氧烷系树脂的情况下,与环氧树脂相比,气体透过性较高、空气容易通过,因此空气中的硫化氢使光半导体封装的镀银容易随时间推移而变色,结果亮度倾向于降低。

[0011] 此外,对于硅氧烷系树脂,为了提高耐硫化性,一般使树脂变硬,但是在该情况下,可能会发生固化收缩和/或由此引起的从 LED 封装(package)剥离和/或线(wire)断线。

[0012] 本发明者们发现,通过在有机硅树脂组合物中添加锌化合物,可以表现耐硫化性、抑制银的变色,从而完成了本发明。即,本发明提供可以维持透明性、并且耐硫化性优异的有机硅树脂组合物及其使用方法、有机硅树脂、含有有机硅树脂的结构体、以及光半导体元件密封体。

[0013] 此外,本发明者们明确了,如果在有机硅树脂组合物中添加锌化合物,则有时观察到高温下的长期可靠性会降低,进而发现,通过添加规定成分可使高温下的长期可靠性优异。

[0014] 即,本发明提供下述 1~14。

[0015] 1. 一种有机硅树脂组合物,包含:

[0016] (A) 成分:具有至少 2 个与硅原子结合了的链烯基的聚硅氧烷,

- [0017] (B) 成分 :具有至少 2 个由硅原子与氢原子结合而成的 SiH 基的聚硅氧烷交联剂,
- [0018] (C) 成分 :氢化硅烷化反应催化剂,
- [0019] (D) 成分 :锌化合物,
- [0020] 相对于所述 (A) 成分和所述 (B) 成分的合计 100 质量份,含有 0.1 ~ 5 质量份的所述 (D) 成分。
- [0021] 2. 根据上述 1 所述的有机硅树脂组合物,实质上不包含具有硅烷醇基的硅化合物。另外,在本发明中,“实质上不包含具有硅烷醇基的硅化合物”是指,在本发明的有机硅树脂组合物中,具有硅烷醇基(与硅原子结合的羟基)的硅化合物的含量小于 0.1 质量%。
- [0022] 3. 根据上述 1 或 2 所述的有机硅树脂组合物,所述 (D) 成分是含有锌的络合物和 / 或金属盐。
- [0023] 4. 根据上述 1 ~ 3 的任一项所述的有机硅树脂组合物,所述链烯基是乙烯基或(甲基)丙烯酰基。
- [0024] 5. 根据上述 1 ~ 4 的任一项所述的有机硅树脂组合物,用于密封光半导体元件。
- [0025] 6. 根据上述 1 ~ 5 的任一项所述的有机硅树脂组合物,在银的存在下使用。
- [0026] 7. 根据上述 1 ~ 6 的任一项所述的有机硅树脂组合物,还包含 (E) 成分 :硼化合物和 / 或 (F) 成分 :磷酸酯。
- [0027] 8. 根据上述 1 ~ 7 的任一项所述的有机硅树脂组合物,还包含双(烷氧基)烷烃和 / 或异氰脲酸酯衍生物。
- [0028] 9. 根据上述 1 ~ 8 的任一项所述的有机硅树脂组合物,
- [0029] 在使用第 11 族的金属而获得的金属层上涂布厚度为 1mm 的所述有机硅树脂组合物并使其固化,从而形成具有所述金属层和有机硅树脂层的叠层体,
- [0030] 将所述叠层体在 23℃ 的条件下放置在 560ppm 的硫化氢气体中,进行耐硫化试验,在所述耐硫化试验前和所述耐硫化试验开始 24 小时后,使用分光反射率计测定所述叠层体的分光反射率,将所述分光反射率代入式 [分光反射率维持率 = (耐硫化试验后的分光反射率 / 耐硫化试验前的分光反射率) × 100] 而计算得到的分光反射率维持率为 80% 以上。
- [0031] 10. 一种有机硅树脂,是通过使上述 1 ~ 9 的任一项所述的有机硅树脂组合物固化而获得的。
- [0032] 11. 一种含有有机硅树脂的结构体,包含上述 10 所述的有机硅树脂和含银的部件。
- [0033] 12. 一种光半导体元件密封体,LED 芯片被上述 10 所述的有机硅树脂密封。
- [0034] 13. 根据上述 12 所述的光半导体元件密封体,还含有含银的部件。
- [0035] 14. 一种有机硅树脂组合物的使用方法,包括以下工序 :在银的存在下使上述 1 ~ 8 的任一项所述的有机硅树脂组合物固化。
- [0036] 本发明的有机硅树脂组合物由于相对于上述 (A) 成分和上述 (B) 成分的合计 100 质量份,含有 0.1 ~ 5 质量份的作为 (D) 成分的锌化合物,因而使用该组合物,可以向硅烷系树脂固化物赋予耐硫化性,从而可以制造可以维持透明性、并且耐硫化性优异的光半导体密封体。

[0037] 由于本发明的有机硅树脂和光半导体密封体是使用上述组合物而形成的,因此不易产生裂缝、并且耐硫化性和透明性优异。

附图说明

[0038] 图 1 是示意性示出本发明的一例光半导体密封体的俯视图。

[0039] 图 2 是示意性示出图 1 所示光半导体密封体的 A-A 剖面的剖面图。

[0040] 图 3 是示意性示出本发明的一例光半导体密封体的剖面图。

[0041] 图 4 是示意性示出本发明的一例光半导体密封体的剖面图。

[0042] 图 5 是示意性示出使用了本发明的光半导体密封体的一例 LED 显示器的图。

[0043] 图 6 是使用了图 5 所示 LED 显示器的 LED 显示装置的框图。

[0044] 图 7 是示意性示出实施例中为了使本发明的组合物固化而使用的模具的剖面的剖面图。

具体实施方式

[0045] 以下,详细地说明本发明的有机硅树脂组合物及其使用方法、有机硅树脂、含有有机硅树脂的结构体、以及光半导体元件密封体。

[0046] 1. 有机硅树脂组合物

[0047] 本发明的有机硅树脂组合物包含:

[0048] (A) 成分:具有至少 2 个与硅原子结合了的链烯基的聚硅氧烷,

[0049] (B) 成分:具有至少 2 个由硅原子与氢原子结合而成的 SiH 基的聚硅氧烷交联剂,

[0050] (C) 成分:氢化硅烷化反应催化剂,

[0051] (D) 成分:锌化合物,

[0052] 相对于 (A) 成分和 (B) 成分的合计 100 质量份,含有 0.1 ~ 5 质量份的 (D) 成分。

[0053] 1.1. (A) 成分

[0054] (A) 成分只要是 1 分子中具有至少 2 个与硅原子结合了的链烯基、具有聚硅氧烷结构作为主链的有机聚硅氧烷即可,没有特别限制。

[0055] (A) 成分是本发明的有机硅树脂组合物的主剂(基础聚合物)。从韧性、拉伸性优异的观点出发,(A) 成分优选 1 分子中具有 2 个以上与硅原子结合了的链烯基,更优选具有 2 ~ 20 个、进一步优选具有 2 ~ 10 个左右的与硅原子结合了的链烯基。

[0056] 此外,从组合物的粘度较低的观点出发,(A) 成分可以是 1 分子中具有 1 个乙烯基和 / 或氢化甲硅烷基 (hydrosilyl) 的聚硅氧烷。

[0057] 链烯基可以介由有机基团与硅原子结合。对有机基团没有特别限制,可以具有例如氧原子、氮原子、硫原子等杂原子。

[0058] 作为链烯基,可列举例如,乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基等碳原子数 2 ~ 8 的不饱和烃基;(甲基)丙烯酰基。其中,从固化性优异的观点出发,链烯基优选为乙烯基或(甲基)丙烯酰基,更优选为乙烯基。

[0059] 另外,本发明中的(甲基)丙烯酰基是指丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的任一者或两者。

[0060] 作为链烯基的结合位置,可列举例如,聚硅氧烷的分子链末端和分子链侧链中的

任一者或两者。此外,链烯基可以结合在聚硅氧烷分子链的一末端或两末端。

[0061] 在(A)成分中,作为除链烯基以外的与硅原子结合了的有机基团,可列举例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基;环戊基、环己基等环烷基等。此外,作为(A)成分的聚硅氧烷可以具有氢化甲硅烷基。

[0062] 其中,从耐热性优异的观点出发,优选为甲基、苯基。

[0063] 在(A)成分中,作为其主链,可列举例如,有机聚硅氧烷。具体可列举聚二甲基硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、二苯基聚硅氧烷。其中,从耐热性、耐光性优异的观点出发,优选为聚二甲基硅氧烷。另外,在本发明中,耐光性是指对LED的发光的耐久性(例如不易发生变色、燃烧)。

[0064] 对(A)成分的分子结构没有特别限制。可列举例如,直链状、具有部分支链的直链状、环状、支链状、三维网状等。可列举直链状作为优选形态之一。

[0065] 作为(A)成分的分子结构,可列举主链包含二有机硅氧烷重复单元作为优选的形态之一。

[0066] 作为(A)成分,在使用含有乙烯基的聚硅氧烷和/或含有氢化甲硅烷基的聚硅氧烷的情况下,在(A)成分的结构中可以具有亚烷基和/或亚苯基骨架。

[0067] 此外,(A)成分的分子末端可以被硅烷醇基(结合了硅原子的羟基)、烷氧基甲硅烷基封端,或者被三甲基甲硅烷氧基等三有机甲硅烷氧基或乙烯基封端。

[0068] 作为(A)成分,可列举例如,下述式(I)所示的化合物。

[0069]



[0070] (式中, R^1 、 R^2 、 R^3 各自独立地为链烯基, R^4 各自独立地为除链烯基以外的一价烷基、羟基、烷氧基, R 各自独立地为有机基团, $a+b+n$ 为2以上, a 、 b 为0~3的整数, m 、 n 为0以上的整数)。

[0071] 在聚硅氧烷是具有不饱和烃基作为链烯基的聚硅氧烷的情况下,固化性更优异。

[0072] 聚硅氧烷是具有不饱和烃基作为链烯基的聚硅氧烷,作为该聚硅氧烷,可列举例如,包含式: $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元、式: $(\text{R}^1)_2\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元、式: $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元和式: $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元的有机硅氧烷共聚物;包含式: $(\text{R}^1)_3\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元、式: $(\text{R}^1)_2\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元和式: $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元的有机硅氧烷共聚物;包含式: $(\text{R}^1)_2\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元、式: $(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{2/2}$ 所示的硅氧烷单元和式: $\text{SiO}_{4/2}$ 所示的硅氧烷单元的有机硅氧烷共聚物;包含式: $(\text{R}^1)_2\text{R}^2\text{SiO}_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元、式: $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元或式: $\text{R}^2\text{SiO}_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元的有机硅氧烷共聚物。

[0073] 在聚硅氧烷是具有不饱和烃基作为链烯基的聚硅氧烷的情况下,在聚硅氧烷的结构中可以具有亚烷基和/或亚苯基骨架。

[0074] 此处,上述式中的 R^1 是除链烯基以外的一价烷基。

[0075] 作为除链烯基以外的一价烷基,可列举例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、

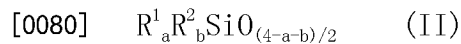
庚基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基等。

[0076] 此外,上述式中的 R^2 为不饱和烃基。作为不饱和烃基,可列举例如,乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基。

[0077] 在(A)成分具有乙烯基作为链烯基的情况下,固化性更优异。另外,以下有时将具有乙烯基作为链烯基的聚硅氧烷称为“含有乙烯基的聚硅氧烷”。

[0078] 在(A)成分是具有(甲基)丙烯酰基作为链烯基的聚硅氧烷的情况下,固化性更优异。另外,以下有时将具有(甲基)丙烯酰基作为链烯基的聚硅氧烷称为“含有(甲基)丙烯酰基的聚硅氧烷”。

[0079] 作为含有(甲基)丙烯酰基的聚硅氧烷,可列举例如,下述平均组成式(II)所示的化合物。



[0081] (式中, R^1 表示氢原子、羟基、碳原子数 1~10 的烷基或芳基, R^2 表示 $CH_2=CR^3-CO-O-(CH_2)_c-$ 所示的(甲基)丙烯酰氧基烷基 ($CH_2=CR^3-CO-O-(CH_2)_c-$ 中的 R^3 是氢原子或甲基, c 是 2~6 的整数,优选为 2、3 或 4), a 是 0.8~2.4, 优选为 1~1.8, b 是 0.1~1.2, 优选为 0.2~1, 更优选为 0.4~1, $a+b$ 为 2~2.5, 优选为 2~2.2)。

[0082] 式中,作为 R^1 的烷基、芳基,可列举例如,甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基。其中,优选为甲基、乙基、丙基、苯基,特别优选为甲基。

[0083] 从固化性更优异,韧性、拉伸性、操作性优异的观点出发,(A)成分的分子量(重均分子量)优选为 500~100,000,更优选为 1,000~100,000,进一步优选为 5,000~50,000。另外,在本申请说明书中,重均分子量是通过 GPC(凝胶渗透色谱)测定的聚苯乙烯换算值。

[0084] 从所得的有机硅树脂的物理特性良好,有机硅树脂组合物的操作作业性良好出发,(A)成分在 23℃ 下的粘度优选为 5~10,000mPa·s,更优选为 10~1,000mPa·s。另外,本发明中的粘度是使用 E 型粘度计在 23℃ 的条件下测定得到的。

[0085] (A)成分可以分别单独使用或 2 种以上组合使用。对(A)成分的制造方法没有特别限制。可列举例如,以往公知的制造方法。

[0086] 1.2. (B) 成分

[0087] 作为(B)成分的聚硅氧烷交联剂只要是 1 分子中具有至少 2 个由硅原子与氢原子结合而成的基团(即, SiH 基)、具有聚硅氧烷结构作为主链的有机含氢聚硅氧烷(Hydrogen polysiloxane)即可,没有特别的限制。

[0088] (B)成分优选为 1 分子中具有 2~300 个左右、更优选具有 3 个以上(例如 3~150 个左右) SiH 基。作为(B)成分分子结构,可列举例如,直链状、支链状、环状、三维网状结构。

[0089] 在(B)成分中,作为 SiH 基的结合位置,可列举例如,聚硅氧烷的分子链末端和分子链侧链中的任一者或两者。此外, SiH 基可以结合在聚硅氧烷的分子链的一末端或两末端。

[0090] 作为(B)成分,可列举例如,下述平均组成式(III)所示的有机含氢聚硅氧烷。

[0091] $H_aR^3_bSiO_{(4-a-b)/2}$ (III)

[0092] (式中, R^3 独立地为不含有脂肪族不饱和键的未取代或取代的 1 价烃基, a 和 b 是满足 $0 < a < 2, 0.8 \leq b \leq 2$ 且 $0.8 < a+b \leq 3$ 的数, 优选为满足 $0.05 \leq a \leq 1, 0.9 \leq b \leq 2$ 且 $1.0 \leq a+b \leq 2.7$ 的数。此外, 一分子中的硅原子个数为 2 ~ 300 个, 优选为 3 ~ 200 个)。

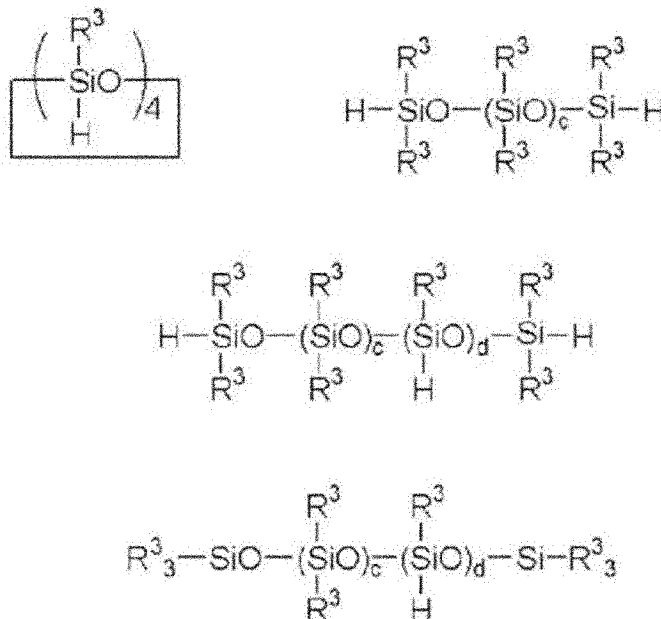
[0093] 式中, 作为 R^3 的不含有脂肪族不饱和键的未取代或取代的 1 价烃基, 可列举例如, 甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基; 苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基; 苄基、苯乙基等芳烷基; 氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等卤代烷基等。

[0094] 其中, 从耐热性、耐光性优异的观点出发, 优选为甲基等碳原子数 1 ~ 3 的低级烷基、苯基、3,3,3-三氟丙基。

[0095] 作为 (B) 成分, 可列举例如, 分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的甲基含氢聚硅氧烷 (methyl hydrogen polysiloxane)、分子链两末端被三甲基甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷 (methyl hydrogensiloxane) 共聚物、分子链两末端被硅烷醇基封端的甲基含氢聚硅氧烷、分子链两末端被硅烷醇基封端的二甲基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷共聚物、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基聚硅氧烷、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的甲基含氢聚硅氧烷、分子链两末端被二甲基氢甲硅烷氧基封端的二甲基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷共聚物等; 包含 $(R^3)_2HSiO_{1/2}$ 单元和 $SiO_{4/2}$ 单元的有机硅树脂、可任意包含 $(R^3)_3SiO_{1/2}$ 单元、 $(R^3)_2SiO_{2/2}$ 单元、 $R^3HSiO_{2/2}$ 单元、 $(H)SiO_{3/2}$ 单元或 $R^3SiO_{3/2}$ 单元的有机硅树脂 (其中, 式中 R^3 与上述不含有脂肪族不饱和键的未取代或取代的 1 价烃基相同) 等, 此外还可以列举出在这些例示化合物中部分或全部甲基被乙基、丙基等其它烷基和 / 或苯基、氢化甲硅烷基取代而得的化合物等。

[0096] 此外, 可列举下述式所示的化合物:

[0097]



[0098] (其中, 式中, R^3 与上述 R^3 的不含有脂肪族不饱和键的未取代或取代的 1 价烃基相同, c 是 0 或 1 以上的整数, d 是 1 以上的整数)。

[0099] (B) 成分可以分别单独使用或 2 种以上组合使用。

[0100] 对 (B) 成分的制造方法没有特别限制。可列举例如以往公知的制造方法。具体可如下获得：例如，将选自下述通式： R^3SiHCl_2 和 $(R^3)_2SiHCl$ （式中， R^3 与上述不含有脂肪族不饱和键的未取代或取代的 1 价烃基相同）中的至少 1 种氯硅烷进行共水解，或将该氯硅烷与选自下述通式： $(R^3)_3SiCl$ 和 $(R^3)_2SiCl_2$ （式中， R^3 与上述不含有脂肪族不饱和键的未取代或取代的 1 价烃基相同）中的至少 1 种氯硅烷组合进行共水解，从而获得的。此外，作为 (B) 成分，可以使用将共水解而获得的聚硅氧烷平衡化后的化合物。

[0101] 从固化后的橡胶物性（韧性、拉伸性）优异的观点出发，优选以相对于 (A) 成分中的每 1 摩尔链烯基，(B) 成分所具有的与硅原子结合了的氢原子（SiH 基）为 0.1 ~ 5 摩尔的量来使用 (B) 成分，更优选以 0.5 ~ 2.5 摩尔、进一步优选以 1.0 ~ 2.0 摩尔的量来使用。

[0102] 在 SiH 基量为 0.1 摩尔以上的情况下，可获得固化充分、具有强度的橡胶固化物（有机硅树脂）。

[0103] 在 SiH 基量为 5 摩尔以下的情况下，可获得固化物不会变脆等具有强度的橡胶固化物。

[0104] 在本发明中，(A) 成分和 (B) 成分可以以 (A) 成分与 (B) 成分的混合物的形式使用。

[0105] 1.3. (C) 成分

[0106] 作为 (C) 成分的氢化硅烷化反应催化剂（聚硅氧烷催化剂）是用于促进 (A) 成分所具有的链烯基与 (B) 成分所具有的与硅原子结合了的氢原子（即，SiH 基）的加成反应的催化剂。本发明的有机硅树脂组合物由于包含 (C) 成分因而固化性优异。

[0107] 对 (C) 成分没有特别限制。可列举例如以往公知化合物。作为具体例，可列举例如，铂（包含铂黑）、铑、钯等铂族金属单质； $H_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $H_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $NaHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $KHPtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $Na_2PtCl_6 \cdot nH_2O$ 、 $K_2PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_4 \cdot nH_2O$ 、 $PtCl_2$ 、 $Na_2HPtCl_4 \cdot nH_2O$ （其中，式中，n 为 0 ~ 6 的整数，优选为 0 或 6）等氯化铂、氯铂酸和氯铂酸盐；醇改性氯铂酸（参照美国专利第 3,220,972 号说明书）；氯铂酸与烯烃的络合物（参照美国专利第 3,159,601 号说明书，美国专利第 3,159,662 号说明书，美国专利第 3,775,452 号说明书）；使铂黑、钯等铂族金属担载在氧化铝、二氧化硅、碳等载体上而得的催化剂；铑-烯烃络合物；氯代三（三苯基膦）铑（Wilkinson 催化剂）；氯化铂、氯铂酸或氯铂酸盐与含有乙烯基的硅氧烷、特别是含有乙烯基的环状硅氧烷的络合物等铂族金属系催化剂。

[0108] (C) 成分可以在催化剂量的范围使用。从可以发挥优异固化性的观点出发，相对于 (A) 成分和 (B) 成分的合计量，(C) 成分以铂族金属的质量换算可以为 0.1 ~ 500ppm（优选为 10 ~ 100ppm）。

[0109] 1.4. (D) 成分

[0110] 作为 (D) 成分的锌化合物是含有锌的化合物，例如为含有锌的络合物和 / 或金属盐。由于本发明的组合物相对于 (A) 成分和 (B) 成分的合计 100 质量份含有 0.1 ~ 5 质量份的作为 (D) 成分的锌化合物，因而该锌化合物与硫结合，从而可以向固化物赋予耐硫化性。由此，可以防止银的变色（腐蚀），保持透明性。此外，使用本发明的组合物而获得的固化物即使不使树脂硬化也有充分耐硫化性。因此，上述固化物可以是不易产生裂缝的有机硅树脂。因此，在使用固化物作为光半导体密封体的情况下，可以防止该密封体中包含的线的断线。

[0111] 作为 (D) 成分的含有锌的络合物和金属盐,可列举例如,以双乙酰丙酮锌、双(2-乙基己酸)锌(Zinc bis(2-ethylhexanoate))、(甲基)丙烯酸锌、新癸酸锌等羧酸盐为代表的有机锌化合物,以氧化锌、锡酸锌等锌氧化物为代表的无机锌化合物。

[0112] 例如,在要求使用本发明的组合物而形成的固化物具有透明性的情况下,(D)成分优选是如下锌化合物:在将(D)成分添加到树脂中的情况下的树脂的透射率例如波长400nm的光的透射率为70%以上。

[0113] 从可以抑制热引起的着色、切实地表现透明性和耐硫化性的观点出发,本发明的有机硅树脂组合物优选相对于(A)成分和(B)成分的合计100质量份含有0.1~1质量份的(D)成分,更优选为0.1~0.5质量份,进一步优选为0.12~0.5质量份。此处,如果(D)成分相对于(A)成分和(B)成分的合计100质量份大于5质量份,则有时容易发生热引起的着色、透明性会降低,另一方面,如果小于0.1质量份,则有时不会充分表现耐硫化性。

[0114] (D)成分可以分别单独使用或2种以上组合使用。

[0115] 作为(D)成分的制造方法,可列举例如,使1摩尔氧化锌和/或碳酸锌与1.5摩尔以上且小于3摩尔的无机酸和/或有机酸反应的方法。

[0116] 此时,作为无机酸,可列举例如磷酸,作为有机酸,可列举例如,硬脂酸、棕榈酸、月桂酸、2-乙基己酸、(甲基)丙烯酸、新癸酸等。

[0117] 1.5. (E)成分

[0118] 本发明的有机硅树脂组合物由于含有(E)成分:硼化合物,因而高温下的长期可靠性优异。

[0119] 作为(E)成分,只要是作为含有硼的化合物的硼化合物即可,没有特别限制,可列举例如,硼络合物、硼酸酯。

[0120] 硼络合物是指具有硼原子的络合物,可列举例如,三氟化硼络合物。

[0121] 三氟化硼络合物是指三氟化硼与水、醇、羧酸、酸酐、酯、醚、酮、醛等化合物形成的络合物。

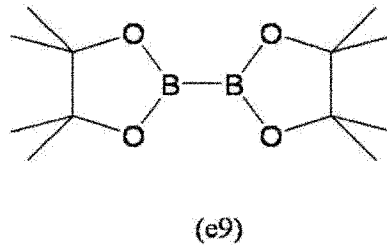
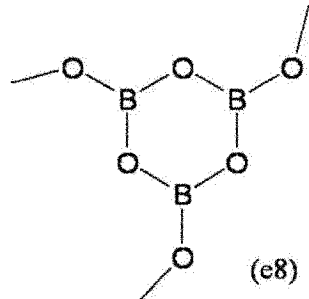
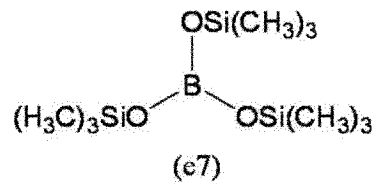
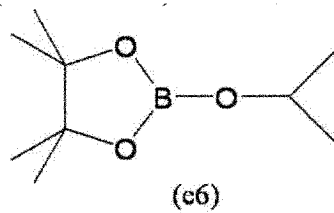
[0122] 作为形成三氟化硼络合物的醇,可列举甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、正癸醇等碳原子数1~10的伯醇;异丙醇、仲丁醇等碳原子数3~10的仲醇;等等。作为羧酸,可列举乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、琥珀酸等碳原子数2~10的脂肪族羧酸;苯甲酸、邻苯二甲酸等芳香族羧酸;等等。作为酸酐,可列举例如,上述羧酸的酸酐。作为酯,可列举例如,上述羧酸的甲基、乙基、正丙基、正丁基等碳原子数1~6的烷基酯。作为醚,可列举二甲醚、乙醚、二丁醚等。作为酮,可列举丙酮、甲基乙基酮等。作为醛,可列举乙醛、苯甲醛等。

[0123] 作为这样的三氟化硼络合物,优选为例如三氟化硼醚络合物,更优选为三氟化硼乙醚、三氟化硼丁醚。

[0124] 硼酸酯是指通过原硼酸、偏硼酸、连二硼酸等硼酸与具有羟基(-OH)的化合物发生缩合反应而获得的化合物。

[0125] 作为硼酸酯,可列举例如,下述式(e1)~(e5)的任一者所示的化合物。

[0126]



[0136] 其中,从高温下的长期可靠性更优异的理由出发,优选为2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂戊硼烷,三(三甲基甲硅烷基)硼酸酯、2,4,6-三甲氧基环硼氧烷、双(频那醇合)二硼。

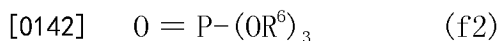
[0137] (E)成分可以分别单独使用或2种以上组合使用。

[0138] 从高温下的长期可靠性更优异的理由出发,优选(E)成分的量相对于上述(A)成分100质量份为0.01~5质量份,更优选为0.1~3质量份。

[0139] 1.6.(F)成分

[0140] 本发明的有机硅树脂组合物由于含有(F)成分:磷酸酯,因而高温下的长期可靠性优异。

[0141] 作为磷酸酯,可列举例如,下述式(f2)所示的化合物。



[0143] 式(f2)中, R^6 各自独立地表示碳原子数1~18的烷基、芳基或甲硅烷基,与上述式(f1)中的 R^6 所示的碳原子数1~18的烷基、芳基或甲硅烷基含义相同。

[0144] 作为式(f2)中的 R^6 ,从对(A)成分的相容性优异的理由出发,优选为碳原子数1~18的烷基,更优选为碳原子数1~6的烷基。

[0145] 作为磷酸酯,可列举例如,磷酸丙酯、磷酸丁酯、磷酸己酯等单酯;磷酸二丙酯、磷酸二丁酯、磷酸二己酯等二酯;磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三丁酯、磷酸三己酯、磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯等三酯;聚氧化乙烯十二烷基醚磷酸酯等聚氧化乙烯烷基醚磷酸酯;等等。

[0146] 其中,从高温下的长期可靠性更优异的理由出发,优选为三酯,更优选为磷酸三乙酯、磷酸三(三甲基甲硅烷基)酯。

[0147] 作为(F)成分,从不易阻碍氢化硅烷化反应的理由出发,优选为磷原子不直接具有孤对电子的正磷酸酯。

[0148] (F)成分可以单独使用1种,也可以2种以上合并使用。

[0149] 从高温下的长期可靠性更优异的理由出发,(F)成分的量(在合并使用上述(E)成分的情况下,(E)成分和(F)成分的合计量)相对于上述(A)成分100质量份优选为0.01~5质量份,更优选为0.1~3质量份。

[0150] 本发明的有机硅树脂组合物中除了包含(A)成分、(B)成分、(C)成分和(D)成分、

以及 (E) 成分和 / 或 (F) 成分以外,在不破坏本发明的目的和效果的范围内还可以根据需要含有添加剂。

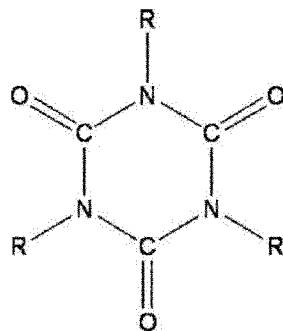
[0151] 作为添加剂,可列举例如,无机填料、抗氧化剂、润滑剂、紫外线吸收剂、热光稳定剂、分散剂、抗静电剂、阻聚剂、消泡剂、固化促进剂、溶剂、无机荧光体、抗老化剂、自由基抑制剂、粘结增进剂、阻燃剂、表面活性剂、保存稳定性改良剂、抗臭氧老化剂、增稠剂、增塑剂、放射线阻断剂、成核剂、偶联剂、导电剂、磷系过氧化物分解剂、颜料、金属钝化剂、物性调节剂、粘结增进剂、粘结辅助剂。对各种添加剂没有特别限制。可列举例如以往公知的添加剂。

[0152] 作为粘结增进剂或粘结辅助剂,可列举例如,公知的环氧系硅烷偶联剂、双(烷氧基)烷烃、异氰脲酸酯衍生物等,其中,优选为双(烷氧基)烷烃和 / 或异氰脲酸酯衍生物。

[0153] 作为双(烷氧基)烷烃,优选为选自例如 1,2-双(三乙氧基甲硅烷基)乙烷、1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷、1,7-双(三甲氧基甲硅烷基)庚烷、1,8-双(三甲氧基甲硅烷基)辛烷、1,9-双(三甲氧基甲硅烷基)壬烷和 1,10-双(三甲氧基甲硅烷基)癸烷中的至少 1 种,更优选为 1,6-双(三甲氧基甲硅烷基)己烷。

[0154] 作为异氰脲酸酯衍生物,优选为下述式所示的化合物。

[0155]



[0156] 上述式中,R各自独立地表示有机基团或具有脂肪族不饱和键的一价烃基,可以具有环氧基、环氧丙氧基、烷氧基甲硅烷基、(甲基)丙烯酰基等取代基。

[0157] 作为上述式中的 R 所示的有机基团,没有特别限制,可列举例如,甲基、乙基、丙基、丁基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基;环戊基、环己基等环烷基;卤代烷基;等等。

[0158] 此外,作为上述式中的 R 所示的具有脂肪族不饱和键的一价烃基,没有特别限制,可列举例如,乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基等碳原子数 2~8 的不饱和烃基。

[0159] 作为上述式所示的异氰脲酸酯衍生物,可列举例如,三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰脲酸酯。

[0160] 这些粘结增进剂或粘结辅助剂可以单独使用或 2 种以上组合使用。

[0161] 作为无机填料,没有特别限制,可列举不降低光学特性的微粒状无机填料。具体可列举例如,氧化铝、氢氧化铝、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、超微粉无定形二氧化硅、疏水性超微粉二氧化硅、滑石、碳酸钙、硫酸钡。

[0162] 作为无机荧光体,可列举例如,LED 中广泛利用的钇、铝、石榴子石系的 YAG 系荧光体、ZnS 系荧光体、Y₂O₃S 系荧光体、红色发光荧光体、蓝色发光荧光体、绿色发光荧光体。

[0163] 对本发明的有机硅树脂组合物的制造方法没有特别限制。例如可以通过将 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分和 (D) 成分、优选添加的 (E) 成分和 / 或 (F) 成分、根据需要可以使用的氢化硅烷化反应催化剂、添加剂进行混合来制造。此外,本发明的有机硅树脂组合物可以为单组分型或双组分型。

[0164] 在本发明的有机硅树脂组合物为双组分型的情况下,可以分成含有 (B) 成分和 (C) 成分的第 1 组分与含有 (A) 成分和 (D) 成分的第 2 组分来制造。可以将 (E) 成分和 / 或 (F) 成分、以及添加剂添加到第 1 组分和第 2 组分中的一者或两者中。

[0165] 从可使用时间的长度适当的观点出发,本发明的有机硅树脂组合物优选为,在将包含除 (B) 成分以外成分的液体与 (B) 成分混合后,在 23℃ 的条件下放置 24 小时后的粘度为 5 ~ 10,000mPa · s,更优选为 5 ~ 5000mPa · s。

[0166] 另外,在本发明中,对将本发明的有机硅树脂组合物混合并在 23℃ 的条件下放置、从混合开始 24 小时后的组合物,其粘度的测定使用 E 型粘度计在 23℃、湿度为 55% 的条件下进行。

[0167] 作为本发明的有机硅树脂组合物的使用方法,可列举例如,在基材(例如,光半导体元件)上涂布本发明的组合物使其固化。

[0168] 对涂布本发明的有机硅树脂组合物使其固化的方法没有特别限制。可列举例如,使用分配器(dispenser)的方法、浇注法、丝网印刷、传递成型、注射成型。

[0169] 本发明的有机硅树脂组合物可以通过加热来固化。

[0170] 将本发明的有机硅树脂组合物加热使其固化时的加热温度通常为 100℃ 以上,从固化性更优异的观点出发,优选为 120℃ 以上,更优选为 120 ~ 200℃,进一步优选为 120 ~ 180℃。

[0171] 对本发明的有机硅树脂组合物的用途没有特别限制。可列举例如,电子材料用的密封材料组合物、建筑用密封材料组合物、汽车用密封材料组合物、粘结剂组合物。

[0172] 作为电子材料,可列举例如,引线框、配线完成的带载(Tape Carrier)、配线板、玻璃、硅晶片等支持部件;光半导体元件;半导体芯片、晶体管、二极管、晶闸管等有源元件;电容器、电阻体、线圈等无源元件。

[0173] 此外,本发明的有机硅树脂组合物可以用于例如,显示材料、光记录介质材料、光学设备材料、光部件材料、光纤材料、光·电子功能有机材料、半导体集成电路周边材料等用途中。

[0174] 从储存稳定性的观点出发,本发明的有机硅树脂组合物可以是实质上不包含具有硅烷醇基的硅化合物。

[0175] 此外,本发明的有机硅树脂组合物可以在银的存在下使用。通过在银的存在下使本发明的有机硅树脂组合物固化来制造有机硅树脂,可以防止银的变色(腐蚀)、并可以保持所得有机硅树脂的透明性。

[0176] 此外,在本发明中,可以按照如下方法来计算分光反射率维持率。

[0177] 首先,在使用第 11 族的金属(例如,银)而获得的金属层上涂布厚度为 1mm 的本发明的有机硅树脂组合物并使其固化,从而形成具有上述金属层和有机硅树脂层的叠层体。

[0178] 接下来,将上述叠层体在 23℃ 的条件下放置在 560ppm 的硫化氢气体中,进行耐硫化试验,在上述耐硫化试验前和上述耐硫化试验开始 24 小时后,使用分光反射率计测定上

述叠层体的分光反射率。

[0179] 然后,将上述分光反射率代入式 [分光反射率维持率 = (耐硫化试验后的分光反射率 / 耐硫化试验前的分光反射率) × 100] 来计算分光反射率维持率。

[0180] 在本发明中,从耐硫化性的观点出发,优选分光反射率维持率为 80% 以上。

[0181] 2. 有机硅树脂

[0182] 本发明的有机硅树脂是使本发明的有机硅树脂组合物固化而获得的。可以通过使用本发明的有机硅树脂组合物来获得例如耐硫化性优异的有机硅树脂。

[0183] 以下对固化进行说明。本发明的有机硅树脂可以通过将本发明的有机硅树脂组合物加热使其固化来获得。

[0184] 在将有机硅树脂组合物通过加热使其固化的情况下,从固化性优异、可以使固化时间、可使用时间为适当长度、可以抑制发泡、可以抑制有机硅树脂开裂、有机硅树脂的平滑性、成型性、物性优异的观点出发,优选将有机硅树脂组合物在 120 ~ 180℃ (优选为 150℃) 下固化 20 小时 (优选为 12 小时) 以内的方法。

[0185] 本发明的有机硅树脂可以作为 LED 芯片的密封材料使用。对 LED 芯片的发光色没有特别限制。可列举例如,蓝色、红色、黄色、绿色、白色。LED 芯片可以分别单独使用或 2 种以上组合使用。

[0186] 3. 光半导体元件密封体

[0187] 以下对本发明的光半导体元件密封体进行说明。本发明的光半导体元件密封体是 LED 芯片被本发明的有机硅树脂密封而得的。

[0188] 本发明的光半导体元件密封体中使用的有机硅树脂只要是本发明的有机硅树脂即可,没有特别限制。

[0189] 对于本发明的光半导体元件密封体,由于使用本发明的有机硅树脂组合物作为有机硅树脂组合物,因而所得的光半导体元件密封体的耐硫化性优异,并且橡胶弹性和可挠性优异。

[0190] 此外,对本发明的光半导体元件密封体中使用的 LED 芯片的发光色没有特别限制。例如,使用在本发明的有机硅树脂组合物中含有钇·铝·石榴子石等荧光物质而得的组合物来涂覆蓝色 LED 芯片,则可以形成白色 LED。

[0191] 此外,在使用红色、绿色和蓝色的 LED 芯片使发光色为白色的情况下,例如,可以用本发明的有机硅树脂组合物密封各个 LED 芯片,使用这 3 色 LED 芯片的密封体;或可以集合 3 色 LED 芯片用本发明的有机硅树脂组合物来密封,从而形成 1 个光源。

[0192] 对 LED 芯片的大小、形状没有特别限制。

[0193] 对 LED 芯片的种类没有特别限制,可列举例如,大功率 LED、高亮度 LED、普通亮度 LED、白色 LED、蓝色 LED。

[0194] 作为本发明的光半导体元件密封体中使用的光半导体元件,除了 LED 以外,可列举例如,有机电致发光元件 (有机 EL)、激光二极管、LED 阵列。

[0195] 作为本发明的光半导体元件密封体中使用的光半导体元件,可以使用例如,光半导体元件通过管芯接合 (die bonding) 被粘结在引线框等基板上,通过芯片接合 (chip bonding)、线接合 (wire bonding)、无线接合 (wireless bonding) 等与基板等连接的状态的光半导体元件。

[0196] 本发明的光半导体元件密封体中使用的固化物只要可密封光半导体元件即可。作为本发明的光半导体元件密封体,可列举例如,固化物直接密封光半导体元件的情况、为炮弹型的情况、为表面安装型的情况、填充多种光半导体元件密封体之间的情况。

[0197] 作为本发明的光半导体元件密封体的制造方法,可列举具有如下工序的方法:在LED芯片上涂布本发明的有机硅树脂组合物的涂布工序;将涂布了上述有机硅树脂组合物的LED芯片加热,使上述有机硅树脂组合物固化而形成固化物,并且使上述锌化合物渗出到上述固化物表面的固化工序。

[0198] 在涂布工序中,在LED芯片上涂布本发明的有机硅树脂组合物,来获得涂布了上述有机硅树脂组合物的LED芯片。在涂布工序中使用的LED芯片与上述含义相同。对涂布的方法没有特别限制。可列举例如,浇注法、传递成型、注射成型、丝网印刷法。

[0199] 接下来,在固化工序中,将涂布了上述有机硅树脂组合物的LED芯片加热,使上述有机硅树脂组合物固化来获得固化物。此处,加热上述有机硅树脂组合物的温度与制造本发明的有机硅树脂的工序中所示温度的含义相同。

[0200] 以下使用附图对本发明的光半导体元件密封体进行说明。另外,本发明的光半导体元件密封体不限于附图。

[0201] 图1是示意性示出本发明的一例光半导体元件密封体的俯视图,图2是示意性示出图1所示的光半导体元件密封体的A-A剖面的剖面图。

[0202] 在图1中,600是本发明的光半导体元件密封体,光半导体元件密封体600具备LED芯片601和用于密封LED芯片601的有机硅树脂603。本发明的组合物可用于有机硅树脂603。另外,在图1中,省略了引线、线、基板609。

[0203] 在图2中,LED芯片601通过例如粘结剂、焊料(图中未示出)接合于基板609。作为基板,可列举例如陶瓷、多层陶瓷、多层印刷、引线框。另外,在图2中,省略了线。此外,在基板609上设置有银膜602作为含银的部件。银膜602通过例如镀敷而在基板609上成膜。虽然在图2所示的光半导体元件密封体中,显示了银膜602与有机硅树脂603接触的例子,但是也可以不与有机硅树脂603接触。例如,可以在设置在银膜602上的其它层(图中未示出)上配置有机硅树脂。

[0204] 此外,图2中的T表示有机硅树脂603的厚度。即,T是从LED芯片601的表面上的任意点605、沿着相对于点605所属的面607垂直的方向测定有机硅树脂603的厚度时得到的值。

[0205] 从确保透明性、密闭性优异的观点出发,本发明的光半导体元件密封体的厚度(图2中的T)优选为0.1mm以上,更优选为0.5~1mm。

[0206] 以下使用附图对使用白色LED作为本发明的一例光半导体元件密封体的情况进行说明。图3是示意性示出本发明的光半导体元件密封体的剖面图。图4是示意性示出本发明的光半导体元件密封体的剖面图。另外,本发明的光半导体元件密封体不限于附图。

[0207] 在图3中,白色LED200在基板210上具有陶瓷的封装204。封装204在内部设置有靠下一段的空腔(图中未示出)。在空腔内配置有蓝色LED芯片203和有机硅树脂202。有机硅树脂202是使本发明的有机硅树脂组合物固化而得的,可以含有铈活化的钇·铝·石榴子石作为荧光物质。

[0208] 蓝色LED芯片203被安装部件201固定在基板210上。蓝色LED芯片203的各电

极（图中未示出）与设置在封装 204 上的外部电极 209 通过导电性线 207 进行线接合。

[0209] 在封装 204 的空腔（图中未示出）中，可以用本发明的有机硅树脂组合物填充直至斜线部 206。在用本发明的有机硅树脂组合物填充直至斜线部 206 的情况下，有机硅树脂 202 与斜线部 206 合并。如图 3 所示，有机硅树脂 202 可以以 1 层密封 LED 芯片。

[0210] 在图 4 中，白色 LED300，在具有灯功能的有机硅树脂 306 的内部具有基板 310、蓝色 LED 芯片 303 和内引线 305。在基板 310 中，头部设置有靠下一段的空腔（图中未示出）。在空腔内配置有蓝色 LED 芯片 303 和有机硅树脂 302。有机硅树脂 302 是使本发明的有机硅树脂组合物固化而得的，可以含有钨活化的钇·铝·石榴子石作为荧光物质。此外，可以使用本发明的有机硅树脂组合物形成有机硅树脂 306。

[0211] 蓝色 LED 芯片 303 被安装部件 301 固定在基板 310 上。蓝色 LED 芯片 303 的各电极（图中未示出）与基板 310 和内引线 305 分别通过导电性线 307 进行线接合。

[0212] 另外，在图 3、图 4 中，以蓝色 LED 芯片来说明 LED 芯片，但是可以在空腔内配置红色、绿色和蓝色这 3 色 LED 芯片。使用本发明的有机硅树脂组合物通过例如浇注法来密封有机硅树脂 202、302 的部分，从而可以制成光半导体元件密封体。

[0213] 本发明的光半导体元件密封体，除了使用本发明的有机硅树脂（本发明的有机硅树脂的原料是本发明的有机硅树脂组合物）作为有机硅树脂以外，对其制造方法没有特别限制。可列举例如，以往公知的方法。此外，制造本发明的光半导体元件密封体时的加热温度，从可以发挥优异的固化性的观点出发，优选与使本发明的有机硅树脂组合物固化时的加热温度相同。

[0214] 使用附图对将本发明的光半导体元件密封体用于 LED 显示器的情况进行说明。图 5 是示意性示出使用了本发明的光半导体元件密封体的一例 LED 显示器的图。图 6 是使用了图 5 所示 LED 显示器的 LED 显示装置的框图。另外，使用了本发明的光半导体元件密封体的 LED 显示器、LED 显示装置不限于附图。

[0215] 在图 5 中，LED 显示器 400 构成为：在壳体 404 的内部矩阵状地配置白色 LED401，用填充剂 406 固定白色 LED401，遮光部件 405 配置于壳体 404 的一部分。本发明的有机硅树脂组合物可以作为填充剂 406 使用。

[0216] 在图 6 中，LED 显示装置 500 具备使用白色 LED 密封体的 LED 显示器 501。LED 显示器 501 与作为驱动电路的点灯电路等进行电连接。可以通过来自驱动电路的输出脉冲来制成可显示各种图像的显示器等。作为驱动电路，具备：暂时存储输入的显示数据的 RAM(Random Access Memory) 504、由存储在 RAM504 中的数据来演算用于使各个白色 LED 点灯至规定亮度的灰度等级信号的灰度等级控制电路 (CPU) 503、被灰度等级控制电路 (CPU) 503 的输出信号切换而使白色 LED 点灯的驱动器 502。灰度等级控制电路 (CPU) 503 由存储在 RAM504 中的数据来演算白色 LED 的点灯时间，并输出脉冲信号。另外，本发明的光半导体元件密封体可以彩色显示，可以在 LED 显示器和 / 或 LED 显示装置中使用。

[0217] 作为本发明的光半导体元件密封体的用途，可列举例如，汽车用灯（头灯、尾灯、方向灯等）、家庭用照明器具、工业用照明器具、舞台用照明器具、显示器、信号、投影机。

[0218] 4. 实施例

[0219] 以下，显示实施例来具体说明本发明。然而，本发明不限于这些实施例。

[0220] 4.1. 评价

[0221] 如下所示,对透射率、耐热着色稳定性、耐硫化性、固化状态、粘结性和高温下的长期可靠性进行评价。结果示于第 1 表。

[0222] 4.1.1. 透射率评价试验

[0223] 在透射率评价试验中,对于使由如下方式获得的有机硅树脂组合物在 150℃ 的条件下固化 12 小时而获得的初始固化物、和耐热试验(再将初始固化物在 150℃ 的条件下加热 10 天的试验)后的固化物(厚度都为 2mm),分别使用紫外·可见吸收光谱测定装置(岛津制作所社制)按照 JIS K0115:2004 测定波长 400nm 下的透射率。此外,通过下述计算式求出耐热试验后的透射率相对于初始透射率的保持率。

[0224] 透射率保持率(%) = (耐热试验后的透射率) / (初始透射率) × 100

[0225] 4.1.2. 耐热着色稳定性评价试验

[0226] 对于使由如下方式获得的有机硅树脂组合物在 150℃ 的条件下固化 4 小时而获得的初始固化物、和耐热试验(将初始固化物在 150℃ 的条件下加热 10 天的试验)后的固化物(厚度都是 2mm),目视观察耐热试验后的固化物与初始固化物相比是否变黄。

[0227] 4.1.3. 耐硫化性

[0228] 固化样品制作:在镀银上涂布各实施例和比较例的有机硅树脂组合物,使其厚度为 1mm 左右,在 150℃ 下加热 3 小时使其固化,从而制作叠层体(也称为“固化样品”)。

[0229] 耐硫化试验:在 10L 的干燥器的底部放置 10g 左右(相对于 0.5 毫摩尔盐酸大量过剩)粉碎成粉状的硫化铁,在该硫化铁的上方,在干燥器内以不与硫化铁接触的方式安装滤盘(具有贯通孔),在该滤盘上放置固化样品。接下来,通过在大量过剩的硫化铁中滴加 0.5 毫摩尔盐酸而产生 0.25 毫摩尔的硫化氢(浓度的理论值:560ppm)(反应式: $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$)。

[0230] 接下来,如下所述,进行分光反射率的测定,计算分光反射率维持率。

[0231] 分光反射率的测定:在上述耐硫化试验前和上述耐硫化试验开始(开始产生硫化氢)24 小时后,使用分光反射率计(ウシオ电机社制的 URE-30)在 475nm 的条件下测定上述叠层体的分光反射率。

[0232] 评价方法:将所得的耐硫化试验后的分光反射率和耐硫化试验前的分光反射率代入式[分光反射率维持率 = (耐硫化试验后的分光反射率 / 耐硫化试验前的分光反射率) × 100]来计算分光反射率维持率。

[0233] 在第 1 表中,将计算得到的分光反射率维持率为 80% 以上的情况作为耐硫化性优异而评价为“○”,将小于 80% 的情况作为耐硫化性差而评价为“×”。

[0234] 进而,每隔 1 小时目视确认银的变色。在第 1 表中,将通过目视未确认变色的情况记为“○”,将通过目视确认了变色的情况记为“×”。

[0235] 4.1.4. 粘结性

[0236] 将由如下方式获得的有机硅树脂组合物倒入 LED 用封装(エノモト社制)中,在 150℃、3 小时的条件下使其固化,从而获得了评价用样品。

[0237] 接下来,对于所得的评价用样品,目视确认固化物是否剥离,在未确认剥离的情况下,使用刮刀来评价固化物的粘结性。

[0238] 将目视未确认固化物剥离的情况作为粘结性稍微优异而评价为“△”,将即使进而使用刮刀固化物也不容易剥离的情况作为粘结性优异而评价为“○”,将使用刮刀剥离时

会伴随固化物凝聚破坏的情况作为粘结性更优异而评价为“◎”。

[0239] 与此相对,将目视确认了固化物剥离的情况或通过使用刮刀而容易剥离固化物的情况作为粘结性差而评价为“×”。

[0240] 4.1.5. 高温下的长期可靠性

[0241] 将由下述方式获得的有机硅树脂组合物倒入 LED 用封装(エノモト社制)中,在 150℃、3 小时的条件下使其固化,从而获得评价用样品。接下来,将所得的评价用样品在 150℃的条件下暴露 500 小时,然后,目视确认固化物是否开裂、剥离,在未确认剥离的情况下,使用刮刀来评价固化物的粘结性。

[0242] 将目视未确认裂缝、剥离的情况作为高温下的长期可靠性稍微优异而评价为“△”,此外将即使使用刮刀固化物也不容易剥离的情况作为高温下的长期可靠性优异而评价为“○”,将在使用刮刀使其剥离时伴随固化物凝聚破坏的情况作为高温下的长期可靠性更优异而评价为“◎”。

[0243] 与此相对,将目视确认了裂缝、剥离的情况作为高温下的长期可靠性差而评价为“×”。

[0244] 4.2. 样品的制作(用于评价透射率、耐热着色稳定性和固化状态)

[0245] 以下使用附图对样品的制作进行说明。

[0246] 图 7 是示意性示出实施例 1 中为了使本发明的有机硅树脂组合物固化而使用的模具的剖面图。

[0247] 在图 7 中,模具 8 为,在玻璃 3(玻璃 3 的大小是,长为 10cm、宽为 10cm、厚度为 4mm)上配置有 PET 膜 5,在 PET 膜 5 上配置有硅模具的衬垫 1(长为 5cm、宽为 5cm、高为 2mm)的模具 8。

[0248] 使用模具 8 在衬垫 1 的内部 6 中倒入组合物 6,如下进行样品的固化。

[0249] 将填充了组合物 6 的模具 8 放入电烘箱中,在上述评价条件下加热使组合物 6 固化,从而制造了厚度为 2mm 的固化物 6(初始固化物)。使用所得的固化物 6 作为用于评价透射率、耐热着色稳定性和固化状态的样品。

[0250] 4.3. 有机硅树脂组合物的制造

[0251] 使用真空搅拌机将下述第 1 表所示成分按照同表所示量(单位:质量份)均匀地混合来制造有机硅树脂组合物。

[0252] 第 1 表的实施例 1~8 的组合物中含有(D)成分。实施例 9~21 的组合物中含有(E)成分和/或(F)成分。另一方面,第 1 表的比较例 1~6 和 9 的组合物中不含有(D)成分。此外,第 1 表的比较例 7 和 8 的组合物,(D)成分的含量相对于(A)成分和(B)成分的合计 100 质量份在 0.1~5 质量份的范围之外。在比较例 1 中,除了不含有(D)成分以外,含有与实施例 1 同样的成分;在比较例 2~6 中,分别含有铝化合物、镁化合物、铁化合物、钴化合物或锰化合物代替(D)成分。比较例 9 是使用了环氧树脂的例子。

[0253] 表 1

[0254]

| 第1表(之1) | 实施例 | | | | | | | | |
|----------------|----------|-----|------|-----|------|------|-----|------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| (A)(B)(C)混合物 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | 100 | | |
| (A)聚硅氧烷2 | | | | | 100 | 100 | | 100 | |
| (B)聚硅氧烷交联剂2 | | | | | 2 | | | 2 | |
| (C)氯化硅烷化反应催化剂2 | | | | | 0.05 | 0.05 | | 0.05 | |
| (D)锌化合物1 | 0.15 | | | | | 0.2 | 0.2 | | |
| (D)锌化合物2 | | 0.3 | 0.15 | 0.3 | 0.3 | | | 0.6 | |
| 粘结增进剂1 | | | | | | 1 | | | |
| 粘结增进剂2 | | | | | | | 1 | | |
| 粘结增进剂3 | | | | | | | | 1 | |
| 透射率(%) | 初始 | 88 | 88 | 88 | 88 | 89 | 89 | 89 | 89 |
| | 耐热试验后 | 87 | 87 | 87 | 80 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| 透射率保持率(%) | | 99 | 99 | 99 | 91 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| 耐热着色稳定性 | | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 |
| 耐硫化性 | 分光反射率维持率 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 目视 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 粘结性 | | △ | △ | △ | △ | △ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 高温下的长期可靠性 | | △ | △ | △ | △ | △ | △ | △ | △ |

[0255]

| 第1表(之2) | 实施例 | | | | | | | |
|--------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | |
| (A)(B)(C)混合物 | 100 | 100 | 100 | | | 100 | | |
| (A)聚硅氧烷2 | | | | 100 | 100 | | 100 | |
| (B)聚硅氧烷交联剂2 | | | | 3 | 3 | | 3 | |
| (D)锌化合物1 | 0.3 | | 0.6 | 0.3 | | | 0.4 | |
| (D)锌化合物2 | | 0.3 | | | 0.3 | 0.6 | | |
| (E)硼化合物1 | 1 | | | | | | | |
| (E)硼化合物2 | | 1 | | | | | | |
| (E)硼化合物3 | | | 1 | | | | | |
| (E)硼化合物4 | | | | 1 | | | | |
| (E)硼化合物5 | | | | | 1 | | | |
| (F)磷酸酯1 | | | | | | 1 | | |
| (F)磷酸酯2 | | | | | | | 1 | |
| 透射率(%) | 初始 | 89 | 90 | 89 | 89 | 90 | 90 | 89 |
| | 耐热试验后 | 86 | 87 | 87 | 88 | 89 | 89 | 88 |
| 透射率保持率(%) | | 99 | 97 | 98 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| 耐热着色稳定性 | | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 |
| 耐硫化性 | 分光反射率维持率 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 目视 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 粘结性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 高温下的长期可靠性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0256]

第 1 表 (之 3)

| | 实施例 | | | | | | |
|--------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | |
| {A}{B}{C}混合物 | 100 | 100 | | | 100 | | |
| (A)聚硅氧烷 2 | | | 100 | 100 | | 100 | |
| {B}聚硅氧烷交联剂 2 | | | 3 | 3 | | 3 | |
| (D) 锌化合物 1 | | 0.3 | 0.3 | | 0.6 | | |
| (D) 锌化合物 2 | 0.3 | | | 0.4 | | 0.3 | |
| 粘结增进剂 1 | 1 | | | 1 | | 1 | |
| 粘结增进剂 2 | | 3 | | | 2 | 1 | |
| 粘结增进剂 3 | | | 2 | 1 | 3 | 2 | |
| (E) 硼化合物 1 | 1 | | | 1 | | 1 | |
| (E) 硼化合物 2 | | 1 | | | | | |
| (F) 磷酸酯 1 | | | 1 | | 1 | | |
| (F) 磷酸酯 2 | | | | | | 1 | |
| 透射率(%) | 初始 | 90 | 90 | 89 | 89 | 89 | 89 |
| | 耐热试验后 | 89 | 89 | 88 | 88 | 88 | 88 |
| 透射率保持率(%) | | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| 耐热着色稳定性 | | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 |
| 耐硫化性 | 分光反射率维持率 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 目视 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 粘结性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 高温下的长期可靠性 | | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

[0257] 表 4

[0258]

第 1 表 (之 4)

| | 比较例 | | | | | | | | | |
|--------------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | |
| {A}{B}{C}混合物 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | |
| 环氧树脂组合物 | | | | | | | | | 100 | |
| (D) 锌化合物 1 | | | | | | | 6 | | | |
| (D) 锌化合物 2 | | | | | | | | 0.05 | | |
| 铝化合物 | | 0.1 | | | | | | | | |
| 镁化合物 | | | 0.1 | | | | | | | |
| 铁化合物 | | | | 0.3 | | | | | | |
| 钴化合物 | | | | | 0.3 | | | | | |
| 锰化合物 | | | | | | 0.3 | | | | |
| 阳离子聚合催化剂 | | | | | | | | | 0.1 | |
| 透射率(%) | 初始 | 88 | 88 | 88 | 着色 | 着色 | 着色 | 白浊 | 90 | 91 |
| | 耐热试验后 | 87 | 87 | 87 | - | - | - | - | 89 | 30 |
| 透射率保持率(%) | | 99 | 99 | 99 | - | - | - | - | 99 | 33 |
| 耐热着色稳定性 | | 未变黄 | 未变黄 | 未变黄 | - | - | - | - | 未变黄 | 变黄 |
| 耐硫化性 | 分光反射率维持率 | × | × | × | - | - | - | - | × | ○ |
| | 目视 | × | × | × | - | - | - | - | × | ○ |
| 粘结性 | | △ | △ | △ | - | - | - | - | △ | ○ |
| 高温下的长期可靠性 | | △ | × | △ | - | - | - | - | △ | × |

[0259] 第 1 表所示的各成分如下所述。

[0260] • (A) (B) (C) 混合物 :作为主剂的乙烯基聚硅氧烷 ((A) 成分) 与作为交联剂的含氢聚硅氧烷 ((B) 成分) 的混合液 (A 液)、与、乙烯基聚硅氧烷 ((B) 成分) 与氢化硅烷化反应催化剂 ((C) 成分) 的混合液 (B 液 :CAT-RG) 的混合物 (商品名 KE106,CATRAG 信越化学工业社制)

[0261] • (A) 聚硅氧烷 2 :两末端被乙烯基封端的二甲基聚硅氧烷 (商品名 :DMS-V31,

Gelest 社制)

- [0262] • (B) 聚硅氧烷交联剂 2 : 含氢聚硅氧烷 (商品名 : KF-9901, 信越化学社制)
- [0263] • (C) 氢化硅烷化反应催化剂 2 : 铂 - 环乙烷基甲基硅氧烷络合物 (商品名 : SIP6832. 2, Gelest 社制)
- [0264] • 环氧树脂 : 双酚 A 二缩水甘油醚环氧液体树脂 (商品名 : EP4100, 东都化成制)
- [0265] • (D) 锌化合物 1 : 双乙酰丙酮锌, 关东化学制
- [0266] • (D) 锌化合物 2 : 双 (2- 乙基己酸) 锌, ホープ制药制
- [0267] • 铝化合物 : 乙酸乙基铝二异丙酯 (Ethyl acetate aluminum diisopropylate) (商品名 : AL-CH, 川研フアインケミカル社制)
- [0268] • 镁化合物 : 双 (2- 乙基己酸) 镁 (商品名 : ニツカオクチックスマグネシウム, 日本化学产业社制)
- [0269] • 铁化合物 : 乙酰丙酮铁 (III) (Gelest 社制)
- [0270] • 钴化合物 : 乙酰丙酮钴 (III) (マツモト交商社制)
- [0271] • 锰化合物 : 乙酰丙酮锰 (III) (东京化成工业社制)
- [0272] • 阳离子聚合催化剂 : $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (BF_3 乙醚络合物, 东京化成工业社制)
- [0273] • 粘结增进剂 1 : 环氧硅烷低聚物 (商品名 : X-41-1053, 信越化学工业社制)
- [0274] • 粘结增进剂 2 : 1, 6- 双 (三甲氧基甲硅烷基) 己烷 (商品名 : Z-6830, 東レ・ダウコーニング社制)
- [0275] • 粘结增进剂 3 : 三 (3- 三甲氧基甲硅烷基丙基) 异氰脲酸酯 (商品名 : X-12-965, 信越化学工业社制)
- [0276] • (E) 硼化合物 1 : 2- 异丙氧基 -4, 4, 5, 5- 四甲基 -1, 3, 2- 二氧杂戊硼烷 (东京化成工业社制)
- [0277] • (E) 硼化合物 2 : 三 (三甲基甲硅烷基) 硼酸酯 (东京化成工业社制)
- [0278] • (E) 硼化合物 3 : 2, 4, 6- 三甲氧基环硼氧烷 (东京化成工业社制)
- [0279] • (E) 硼化合物 4 : 双 (频那醇合) 二硼 (东京化成工业社制)
- [0280] • (E) 硼化合物 5 : 三氟化硼乙醚 (东京化成工业社制)
- [0281] • (F) 磷酸酯 1 : 磷酸三乙酯 (东京化成工业)
- [0282] • (F) 磷酸酯 2 : 磷酸三 (三甲基甲硅烷基) 酯 (Gelest 社制)

[0283] 4. 4. 结果

[0284] 由第 1 表所示结果明确了, 使用不含有 (D) 成分、或相对于 (A) 成分和 (B) 成分的合计 100 质量份、(D) 成分的含量小于 0. 1 质量份的比较例 1 和 8 的组合物而获得的固化物的耐硫化性较差。此外, 使用相对于 (A) 成分和 (B) 成分的合计 100 质量份、(D) 成分的含量大于 5 质量份的比较例 7 的组合物而获得的固化物发生白浊。此外, 使用了分别使用了铝化合物或镁化合物 代替 (D) 成分的比较例 2 和 3 的组合物而获得的固化物的耐硫化性较差, 此外, 使用了分别使用了铁化合物、钴化合物或锰化合物代替 (D) 成分的比较例 4 ~ 6 的组合物而获得的固化物发生着色, 不适合作为密封材料 (各化合物本身会着色)。此外, 使用含有环氧树脂的比较例 9 的组合物而获得的固化物发生着色而透射率差。

[0285] 与此相对, 使用实施例 1 ~ 7 的组合物而获得的固化物的耐硫化性优异, 而且透射率和透射率保持率较高, 因此可以保持透明性, 混合后的增稠较低, 并且储存稳定性优异。

[0286] 此外,由第 1 表所示结果可知,含有 (E) 成分和 / 或 (F) 成分的实施例 9 ~ 21 与不含有 (E) 成分和 / 或 (F) 成分的实施例 1 ~ 8 相比,高温下的长期可靠性更优异。

[0287] 附图标记说明

[0288] 1 衬垫

[0289] 3 玻璃

[0290] 5 PET 膜

[0291] 6 有机硅树脂组合物 (固化后变成有机硅树脂 6、固化物 6)

[0292] 8 模具

[0293] 10 表面

[0294] 12 背面

[0295] 14 覆膜

[0296] 16 边界

[0297] 18 有机硅树脂部分

[0298] 200、300 白色 LED

[0299] 201、301 安装部件

[0300] 202、302 有机硅树脂

[0301] 203、303 蓝色 LED 芯片

[0302] 204 封装

[0303] 206 斜线部

[0304] 306 有机硅树脂

[0305] 207、307 导电性线

[0306] 209 外部电极

[0307] 210、310 基板

[0308] 305 内引线

[0309] 400、501 LED 显示器

[0310] 401 白色 LED

[0311] 404 壳体

[0312] 405 遮光部件

[0313] 406 填充剂

[0314] 500 LED 显示装置

[0315] 501 LED 显示器

[0316] 502 驱动器

[0317] 503 灰度等级控制单元 (CPU)

[0318] 504 图像数据存储单元 (RAM)

[0319] 600 本发明的光半导体元件密封体

[0320] 601 LED 芯片

[0321] 602 银膜

[0322] 603 有机硅树脂

[0323] 605 点

-
- [0324] 607 点 605 所属的面
 - [0325] 609 基板
 - [0326] 611 斜线部
 - [0327] T 有机硅树脂 603 的厚度

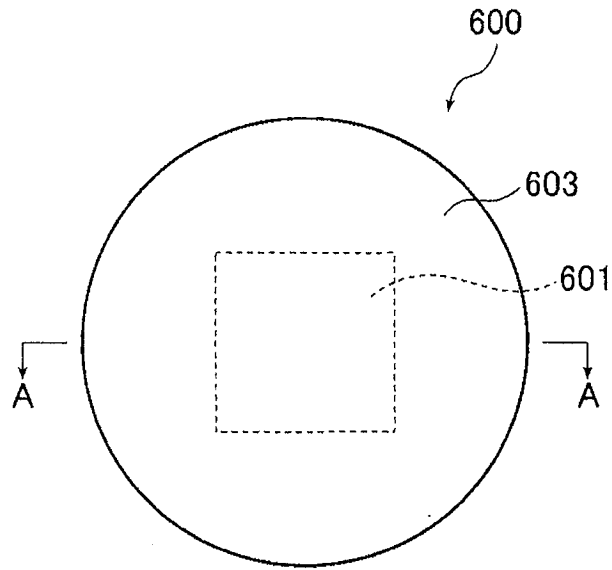


图 1

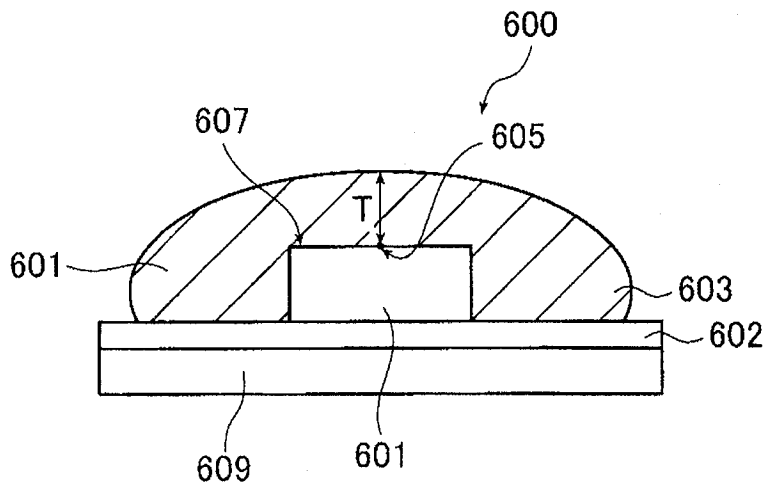


图 2

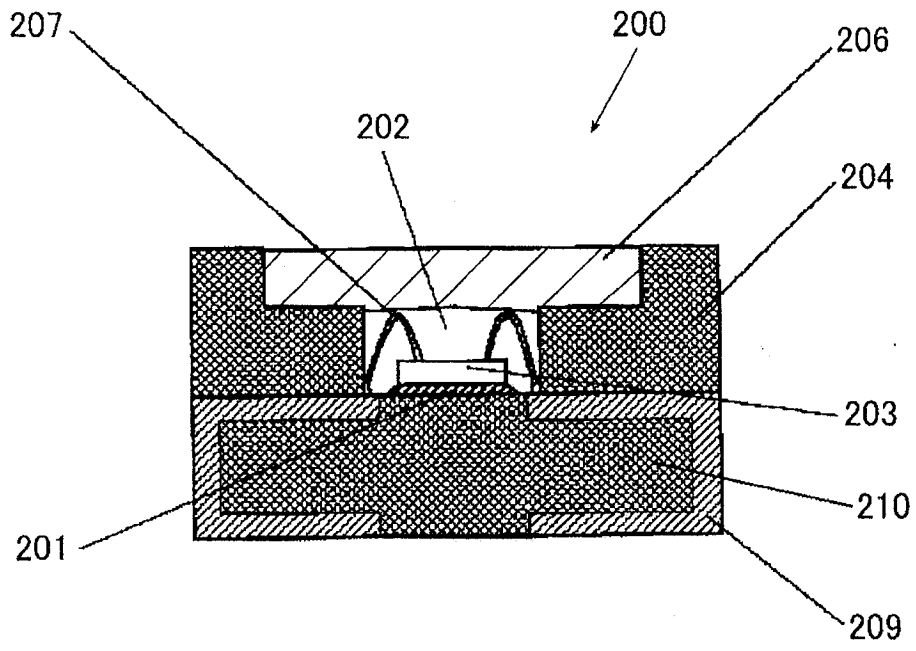


图 3

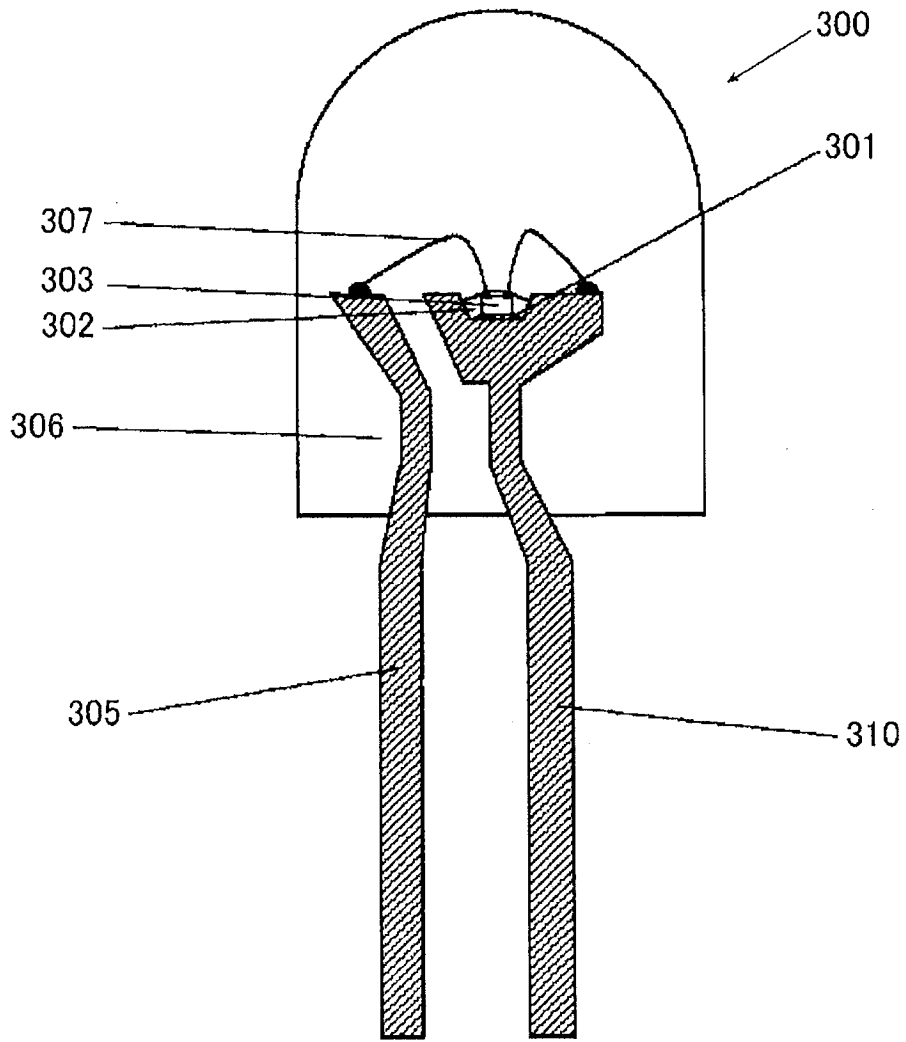


图 4

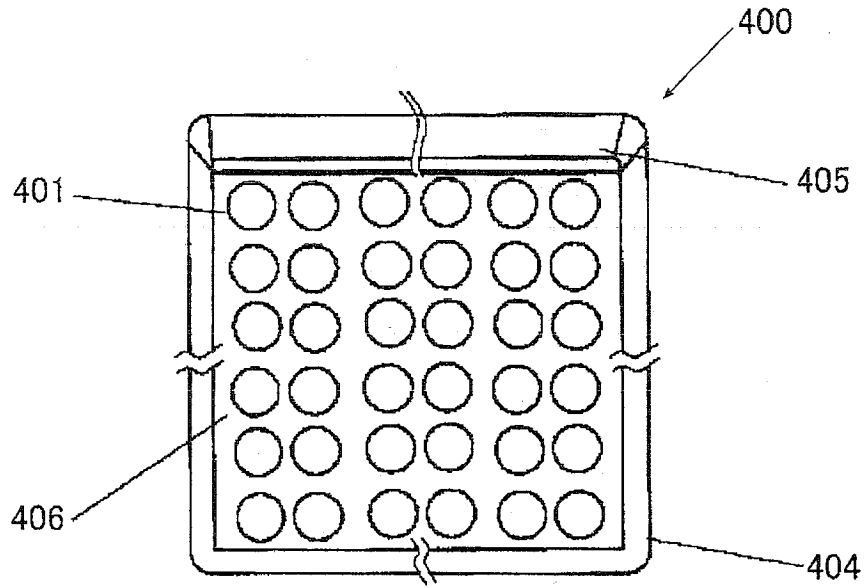


图 5

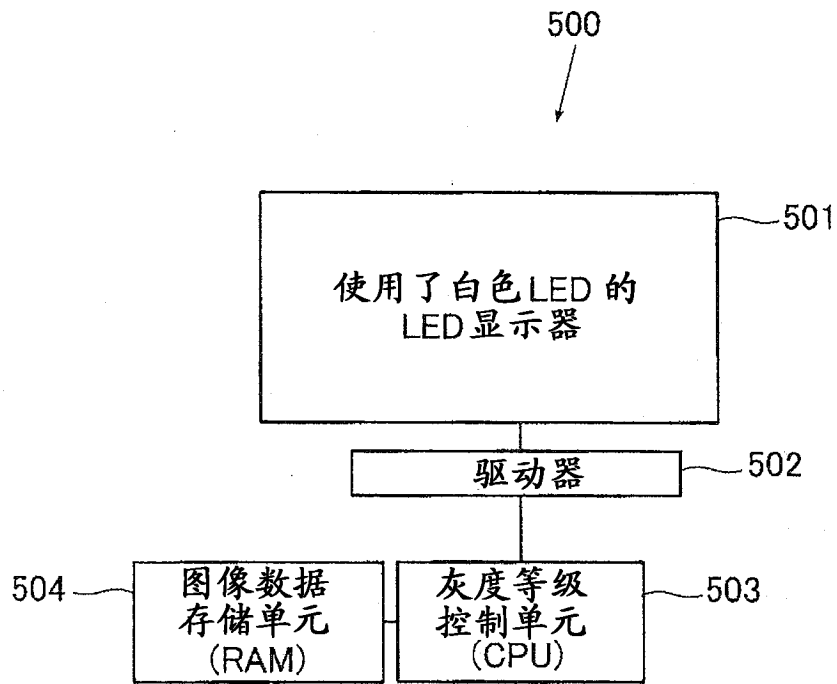


图 6

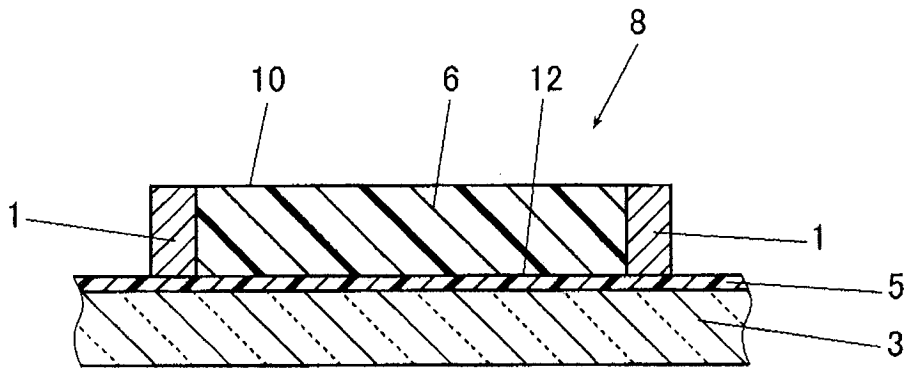


图 7