

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03809388. X

[51] Int. Cl.

C08L 83/05 (2006.01)

C08K 5/541 (2006.01)

H01L 33/00 (2006.01)

C08L 63/00 (2006.01)

C08K 5/057 (2006.01)

H01L 23/29 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 9 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100338141C

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/55 (2006.01)

[22] 申请日 2003.4.23 [21] 申请号 03809388. X

[30] 优先权

[32] 2002. 4. 26 [33] JP [31] 125947/2002

[32] 2002. 5. 9 [33] JP [31] 133412/2002

[32] 2002. 5. 10 [33] JP [31] 135022/2002

[32] 2002. 8. 1 [33] JP [31] 225189/2002

[32] 2003. 2. 4 [33] JP [31] 26649/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/005142 2003.4.23

[87] 国际公布 WO2003/091338 日 2003.11.6

[85] 进入国家阶段日期 2004.10.26

[73] 专利权人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

[72] 发明人 津村学 井手正仁 大内克哉

藏本雅史 三木伦英 新居育也

[56] 参考文献

JP9 - 316293A 1997.9.12

审查员 皋 锋

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 8 页 说明书 109 页

[54] 发明名称

硬化性组合物、硬化物及其制造方法以及由此硬化物密封的发光二极管

[57] 摘要

本发明提供一种硬化性组合物，该硬化性组合物赋予优异粘合性、并提供具有高透明性的硬化物，或赋予具有高韧性、高透明性的硬化物。此硬化性组合物含有(A)一个分子中至少含有2个与SiH基团有反应性的碳碳双键的有机化合物、(B)一个分子中至少含有2个SiH基团的硅化合物、(C)氢化硅烷化试剂、(D)硅烷偶合剂和/或含环氧基团的化合物以及(E)硅醇缩合催化剂的硬化性组合物。通过使此硬化性组合物硬化构成的硬化物密封的发光二极管。

1. 一种硬化性组合物，其特征在于，该硬化性组合物含有：

(A) 一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物、

(C) 氢化硅烷化催化剂、

(D) 硅烷偶合剂和/或含有环氧基团的化合物、以及

(E) 硅醇缩合催化剂、

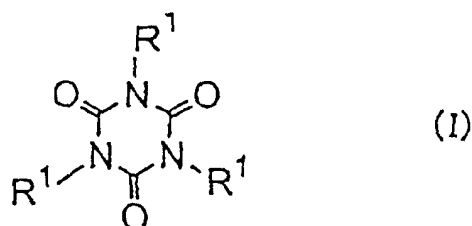
其中成分(E)是硼酸酯。

2. 权利要求 1 所述的硬化性组合物，其中成分(D)是分子中含有选自环氧基团、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、乙烯基和氨基甲酸酯基中的至少 1 个官能团以及水解性硅基的硅烷偶合剂。

3. 权利要求 1 所述的硬化性组合物，其中成分(D)是分子中含有环氧基团和水解性硅基的硅烷偶合剂。

4. 权利要求 1~3 中任何 1 项所述的硬化性组合物，其中成分(E)是选自硼酸三正十八烷酯、硼酸三正辛酯、硼酸三正丁酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三乙酯和硼酸三甲酯中的至少一种。

5. 权利要求 1~3 中任何 1 项所述的硬化性组合物，其中成分(A)是以下述通式(I)：

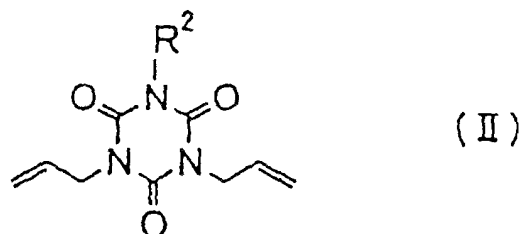


(式中的 R¹ 表示碳原子数为 1~50 的一价有机基团，各个 R¹ 可以不同或相同)表示的化合物。

6. 权利要求 1~3 中任何 1 项所述的硬化性组合物，其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯、成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物。

7. 权利要求 1~3 中任何 1 项所述的硬化性组合物，其中成分(A)包含以

下述通式(II)：



(式中的 R^2 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物。

8. 权利要求 7 所述的硬化性组合物，其中成分(A)还含有三烯丙基异氰脲酸酯。

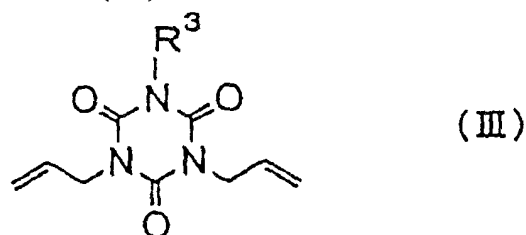
9. 权利要求 7 或 8 所述的硬化性组合物，其中 R^2 是氢原子或碳原子数为 1~50 的一价有机基团。

10. 权利要求 7~9 中任何 1 项所述硬化性组合物，其中以通式(II)表示的化合物占成分(A)的 20wt%或 20wt%以上。

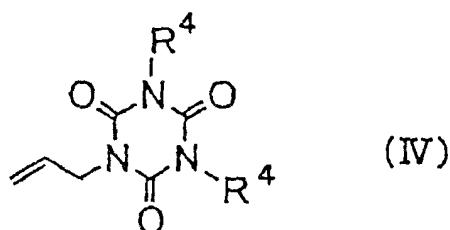
11. 权利要求 8~10 中任何 1 项所述硬化性组合物，其中通式(II)表示的化合物是二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯。

12. 权利要求 11 所述的硬化性组合物，其中成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物。

13. 权利要求 1~12 中任何 1 项所述的硬化性组合物，其中成分(B)包含以下述通式(III):



(式中的 R^3 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物和 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应能得到的化合物，和/或由下述通式(IV):



(式中的 R^4 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团, 各个 R^4 相同或不同均可)表示的化合物和 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应能得到的化合物。

14. 权利要求 13 所述的硬化性组合物, 其中 R^3 和 R^4 是氢原子或碳原子数为 1~50 的一价有机基团。

15. 权利要求 13 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物。

16. 权利要求 13 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)只包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物。

17. 权利要求 13~16 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯。

18. 权利要求 13~16 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的混合物。

19. 一种硬化物, 其是把权利要求 1~18 中任何 1 项所述的硬化性组合物硬化构成的。

20. 一种硬化物的制造方法, 其特征在于, 使权利要求 1~18 中任何 1 项所述的硬化性组合物进行硬化。

21. 一种发光二极管, 其是用权利要求 19 所述的硬化物密封的。

22. 一种硬化性组合物, 该硬化性组合物是包含:

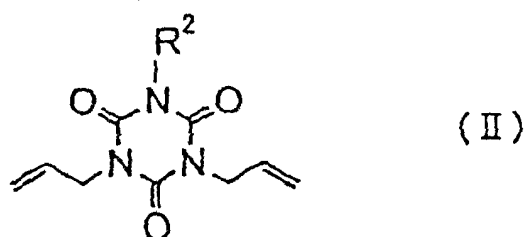
(A) 一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物, 以及

(C) 氢化硅烷化催化剂

的硬化性组合物, 其特征在于,

作为成分(A)含有以下述通式(II):



(式中的 R^2 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物, 并且以通式(II)表示的化合物占成分(A)的 20wt% 或 20wt%以上。

23. 权利要求 22 所述的硬化性组合物, 其中作为成分(A)还含有三烯丙基异氰脲酸酯。

24. 权利要求 22 或 23 所述的硬化性组合物, 其中 R^2 是氢原子或碳原子数为 1~50 的一价有机基团。

25. 权利要求 23~24 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中通式(II)表示的化合物是二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯。

26. 权利要求 25 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物。

27. 一种硬化物, 其是把权利要求 22~26 中任何 1 项所述的硬化性组合物硬化构成的。

28. 一种硬化物的制造方法, 其特征在于, 该方法是把权利要求 22~26 中任何 1 项所述的硬化性组合物加以硬化。

29. 一种硬化性组合物, 该硬化性组合物是包含:

(A) 一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物, 以及

(C) 氢化硅烷化催化剂、

的硬化性组合物, 其中成分(B)包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物。

30. 权利要求 29 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)只包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物。

31. 权利要求 29~30 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯。

32. 权利要求 29~30 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的混合物。

33. 一种硬化物, 其是把权利要求 29~32 中任何 1 项所述的硬化性组合

物硬化构成的。

34. 一种硬化物的制造方法，其特征在于，该方法是把权利要求 29~32 中任何 1 项所述的硬化性组合物加以硬化。

35. 一种发光二极管，该发光二极管是备有发光元件、在上面形成了配置此发光元件的外部电极的衬底、和与此衬底连接设置的模塑部材的发光二极管、其特征在于，

在所述衬底与所述模塑部材的接触面为 100 % 时，所述外部电极与所述模塑部材的接触面为 50 % ~ 90 %、同时

所述模塑部材是含有：

(A) 一个分子中至少有 2 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物、

(C) 氢化硅烷化催化剂、

(D) 硅烷偶合剂和/或含环氧基团的化合物，以及

(E) 硅醇缩合催化剂

的硬化性组合物的硬化物，

其中成分(E)是硼酸酯。

36. 权利要求 35 所述的发光二极管，其中所述衬底是由含有半结晶性聚合物树脂的组合物形成的。

37. 一种发光二极管，该发光二极管是备有发光元件、和具有由配置此发光元件的底面和侧面所构成的开口部分的组件、和把所述开口部分密封起来的模塑部材的发光二极管，其特征在于，

所述组件是在所述开口部分的底面露出外部电极的一端那样地用成形树脂整体成形构成的，

以所述开口部分底面的面积为 100 % 时，露出在所述开口部分底面的外部电极的占有面积为 50~90 %，同时

所述模塑部材是含有：

(A) 一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基的化合物、

(C) 氢化硅烷化催化剂、

(D) 硅烷偶合剂和/或含有环氧基团的化合物, 以及

(E) 硅醇缩合催化剂的硬化性组合物的硬化物,

其中成分(E)是硼酸酯。

38. 权利要求 37 所述的发光二极管, 其中所述组件是由成形树脂按照在所述开口部分的底面上正的外部电极与负的外部电极的各个端部间隔成规定间隔地隔开而露出那样地整体成形构成的,

在所述开口部分底面上露出的各个外部电极, 是具有由露出组件的成形树脂所构成的至少一对树脂露出部分。

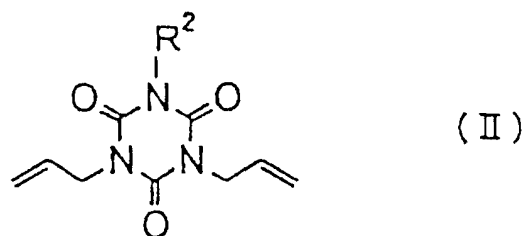
39. 权利要求 37 或 38 所记述的发光二极管, 其中所述组件的成形树脂是含有半结晶性聚合物树脂的组合物。

40. 权利要求 35~39 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(D)是分子中含有选自环氧基团、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、乙烯基和氨基甲酸酯基中的至少 1 个官能团以及水解性硅基的硅烷偶合剂。

41. 权利要求 35~40 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(E)是选自硼酸三正十八烷酯、硼酸三正辛酯、硼酸三正丁酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三乙酯以及硼酸三甲酯中的至少一种。

42. 权利要求 35~41 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯、成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物。

43. 权利要求 35~41 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中硬化性组合物, 作为成分(A), 含有以下述通式(II):



(式中的 R^2 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物。

44. 权利要求 43 所述的发光二极管, 硬化性组合物, 作为成分(A)还含有三烯丙基异氰脲酸酯。

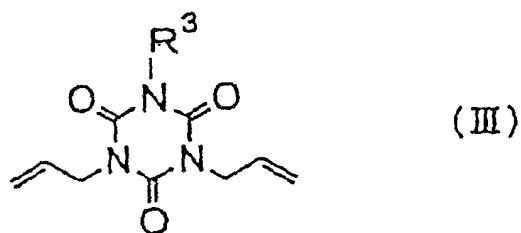
45. 权利要求 43 或 44 所述的发光二极管, 其中通式(II)表示的化合物

占成分(A)的 20wt%或 20wt%以上。

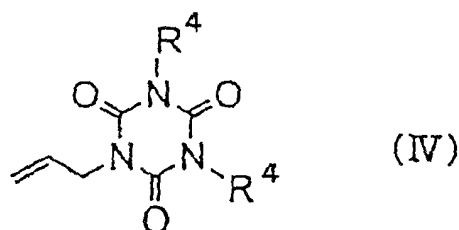
46. 权利要求 43~45 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中通式(II)表示的化合物是二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯。

47. 权利要求 46 所记述的发光二极管, 其中成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物。

48. 权利要求 35~46 中任何 1 项所记述的发光二极管, 其中成分(B)含有以下述通式(III):



(式中的 R^3 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物和 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应能得到的化合物, 和/或由下述通式(IV):



(式中的 R^4 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团, 各个 R^4 相同或不同均可)表示的化合物和 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应能得到的化合物。

49. 权利要求 48 所述的发光二极管, 其中成分(B)包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物。

50. 权利要求 48 所述的发光二极管, 其中硬化性组合物, 作为成分(B), 只含有 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物。

51. 权利要求 48~50 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯。

52. 权利要求 48~50 中任何 1 项所记述的发光二极管, 其中成分(A)是

三烯丙基异氰脲酸酯与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的混合物。

53. 一种发光二极管, 该发光二极管是备有发光元件、和具有由配置此发光元件的底面和侧面所构成的开口部分的组件、和把所述开口部分密封起来的模塑部材的发光二极管, 其特征在于,

所述组件是按所述开口部分的底面露出外部电极的一端那样地用成形树脂整体成形构成的,

当以所述开口部分底面的面积为 100% 时所述露出在所述开口部分底面的外部电极的占有面积为 50~90%,

所述模塑部材含有权利要求 27 或 33 所述的硬化物。

54. 权利要求 53 所述的发光二极管, 其中组件, 是开口部分底面上正的外部电极和负的外部电极的各个端部以规定间隔隔开露出地由成形树脂整体成形构成的, 在所述开口部分的底面上露出的各外部电极, 是具有至少一对由组件的成形树脂露出构成的树脂露出部分。

55. 权利要求 53 或 54 中所记述的发光二极管, 其中组件的成形树脂是含有半结晶性聚合物树脂的组合物。

硬化性组合物、硬化物及其制造方法以及 由此硬化物密封的发光二极管

技术领域

本发明涉及硬化性组合物、其硬化物、其制造方法以及由此硬化物密封的发光二极管。

背景技术

随着近年来使用环境的变化,作为以密封发光二极管(LED)用材料为首的光学用材料,不仅要求有高的光学透明性,而且要有高的粘合性的材料。当粘合性低时,发生LED组件与密封树脂界面剥离。由于剥离的发生,使得辉度降低,在粘合性更低的场合,密封树脂有可能从组件跑到外面,成为了涉及制品可靠性的问题。例如,在表面安装型LED中,还希望其与塑料、陶瓷、银等组件构成材料的粘合性良好。

另一方面,随着近年来使用环境的变化,以密封发光二极管(LED)用材料为首的光学用材料,不仅要求材料要有高的光学透明性,而且要有高的韧性。当密封树脂的韧性低时,就会发生所说的在例如LED组件安装时的焊药软熔中发生开裂的问题。还有,会发生所说的不能耐从高温向低温变化等使用环境变化的开裂的问题。

过去,已经指出,在加成型反应硬化型(氢化硅烷化)聚硅氧烷中含有环氧基团和烷氧基与硅原子结合的有机硅化合物与有机铝化合物的硬化性组合物显示出良好的密合性,提出了把它用于粘合带、加工布等中的应用技术(特开平 08-183934 号、特开平 05-140459 号)。然而,从硬度、发粘性能、光学特性的观点来看,用此技术所得到的材料并不适合于在透明光学材料的用途,特别是发光二极管用途中使用。还有,已经提出了,在加成型反应硬化型(氢化硅烷化)液状组合物中加入环氧树脂和铝化合物来提高粘合性的技术(特许第 3354973 号)。不过,并没有所得到的硬化物的透明性,也没有对于作为光学材料用途,特别是发光二极管用途作任何揭示。

还有,已经揭示,在缩合反应硬化型聚硅氧烷作为建筑物接缝密封材

料使用时,可以发现,通过加入硼酸酯,无论接缝的深浅度如何,都与被粘结物有良好的粘合性(特开昭 59-155483 号)。这个体系是室温硬化的,而对于加热硬化的效果表现,和适用于不同反应形式的加成反应型体系中时的效果表现却没有任何揭示。

另一方面,含有一个分子中至少有 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的脂肪族有机化合物、一个分子中至少有 2 个 SiH 基团的化合物、氢化硅烷化催化剂的硬化性组合物是已经知道的(WO01-81475)。使此硬化性组合物硬化形成的硬化物可以适合作为光学材料使用。不过,在作为光学材料用途的膜,例如,所谓镜头成型物、所谓密封材料的用途中,除了光学特性之外,从材料的长期可靠性观点来说,还要求有高的力学性能。这就存在有因硬化物的交联密度高时使材料变脆而抗张特性下降的问题。

还有,已经提出了含有三烯丙基异氰脲酸酯作为成分的硬化性组合物(特开昭 50-100 号、特开平 09-291214 号)。用特开昭 50-100 号中记述的硬化性组合物得到的硬化物的玻璃化转变温度低,从耐热性观点讲也不够。特开平 09-291214 号中,并没有揭示由硬化性组合物所得到的硬化物的透明性,也没有揭示任何有关控制硬化物的韧性的方案。

发明要点

据此,本发明的第一个目的是提供一种能得到具有优异粘合性而且高透明性的硬化物的硬化性组合物,和/或能得到优异粘合性、高韧性且高透明性的硬化物的硬化性组合物;把此硬化性组合物硬化所形成的硬化物;此硬化物的制造方法;以及,用此硬化物的发光二极管。本发明的第二个和第三个目的是提供能得到具有高韧性且高透明性的硬化物的硬化性组合物;把此硬化性组合物硬化所形成的硬化物以及此硬化物的制造方法。本发明的第四个目的是提供使用具有优异粘合性而且具有高透明性的硬化物的发光二极管和/或使用了具有优异粘合性、高韧性而且具有高透明性的硬化物的发光二极管。

即,本发明的第一点涉及一种硬化性组合物,其特征在于,该硬化性组合物含有:

(A)一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B)一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物、

(C)氢化硅烷化催化剂、

(D)硅烷偶合剂和/或含有环氧基团的化合物, 以及

(E) 硅醇缩合催化剂(权利要求 1)。

本发明的第一点的优选方案如下。

权利要求 1 所述的硬化性组合物, 其中成分(E)是有机铝化合物和/或硼酸酯 (权利要求 2)。

权利要求 1 或 2 所述的硬化性组合物, 其中成分(D)是分子中含有选自环氧基团、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、乙烯基和氨基甲酸酯基中的至少 1 个官能团以及水解性硅基的硅烷偶合剂 (权利要求 3)。

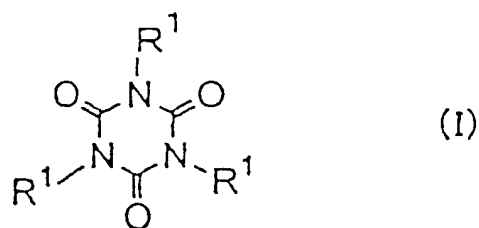
权利要求 1 或 2 所述的硬化性组合物, 其中成分(D)是分子中含有环氧基团和水解性硅基的硅烷偶合剂 (权利要求 4)。

权利要求 1~4 中任一项所述的硬化性组合物, 其中成分(E)是铝螯合物和/或烷醇铝化合物 (权利要求 5)。

权利要求 1~4 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(E)是选自乙酰乙酸乙酯·二异丙醇合铝、乙酰乙酸乙酯·二异丁醇合铝、三(乙酰乙酸乙酯)合铝、二乙酰乙酸乙酯·单乙酰丙酮合铝(アルミニウムビスエチルアセトアセテ-トモノアセチルアセトネ-ト), 和三(乙酰丙酮(アセチルアセトネ-ト))合铝中的至少一种(权利要求 6)。

权利要求 1~4 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(E)是选自硼酸三正十八烷酯、硼酸三正辛酯、硼酸三正丁酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三乙酯和硼酸三甲酯中的至少一种 (权利要求 7)。

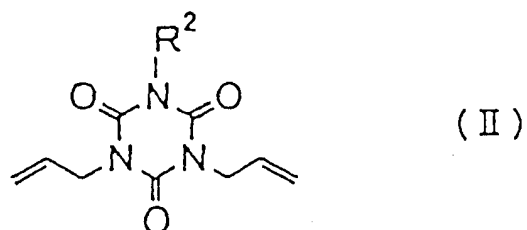
权利要求 1~7 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是以下述通式(I):



(式中的 R¹ 表示碳原子数为 1~50 的一价有机基团, 各个 R¹ 可以不同或相同)表示的化合物 (权利要求 8)。

权利要求 1~7 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯、成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 9)。

权利要求 1~7 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)包含以下述通式(II) :



(式中的 R^2 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物 (权利要求 10)。

权利要求 10 所述的硬化性组合物, 其中成分(A)进一步含有三烯丙基异氰脲酸酯 (权利要求 11)。

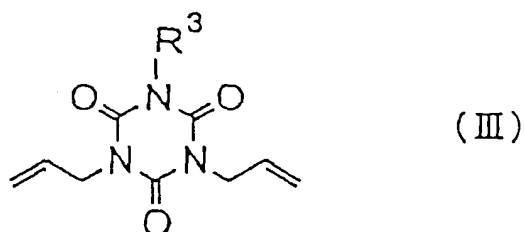
权利要求 10 或 11 所述的硬化性组合物, 其中 R^2 是氢原子或碳原子数 1~50 的一价有机基团 (权利要求 12)。

权利要求 10~12 中任何 1 项所述硬化性组合物, 其中以通式(II)表示的化合物占成分(A)的 20wt%或 20wt%以上 (权利要求 13)。

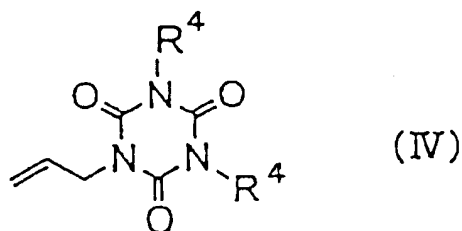
权利要求 11~13 中任何 1 项所述硬化性组合物, 其中通式(II)表示的化合物是二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯 (权利要求 14)。

权利要求 14 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 15)。

权利要求 1~15 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(B)包含以下述通式(III):



(式中的 R^3 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物和 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应可以得到的化合物; 和/或由下述通式(IV):



(式中的 R^4 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团, 各个 R^4 相同或不同均可)表示的化合物和 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应可以得到的化合物 (权利要求 16)。

权利要求 16 所述的硬化性组合物, 其中 R^3 和 R^4 是氢原子或碳原子数为 1~50 的一价有机基团 (权利要求 17)。

权利要求 16 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 18)。

权利要求 16 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)只包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 19)。

权利要求 16~19 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯 (权利要求 20)。

权利要求 16~19 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的混合物 (权利要求 21)。

还有, 本发明的第一点还涉及一种硬化物, 其是把权利要求 1~21 中任何 1 项所述的硬化性组合物硬化构成的硬化物(权利要求 22)。

进而, 本发明的第一点还涉及一种硬化物的制造方法, 其特征在于, 使权利要求 1~21 中任何 1 项所述的硬化性组合物进行硬化 (权利要求 23)。

再进而, 本发明的第一点还涉及一种发光二极管, 其是用权利要求 22 所述的硬化性组合物密封的发光二极管(权利要求 24)。

本发明的第二点涉及一种硬化性组合物, 该硬化性组合物是包含:

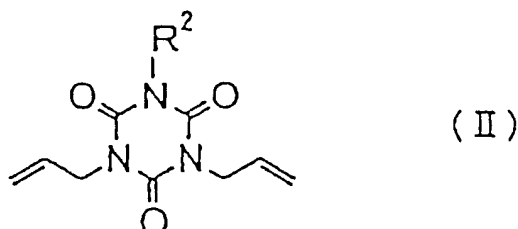
(A) 一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物, 以及

(C) 氢化硅烷化催化剂

的硬化性组合物, 其特征在于,

作为成分(A)含有以下述通式(II):



(式中的 R^2 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物 (权利要求 25)。

本发明的第二点的优选方案如下。

权利要求 25 所述的硬化性组合物, 其中作为成分(A)还含有三烯丙基异氰脲酸酯 (权利要求 26)。

权利要求 25 或 26 所述的硬化性组合物, 其中 R^2 是氢原子或碳原子数为 1~50 的一价有机基团 (权利要求 27)。

权利要求 25~27 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中以通式(II)表示的化合物占成分(A)的 20wt%或 20wt%以上 (权利要求 28)。

权利要求 26~28 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中通式(II)表示的化合物是二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯 (权利要求 29)。

权利要求 29 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 30)。

还有, 本发明的第二点还是把权利要求 25~30 中任何 1 项所述的硬化性组合物硬化构成的硬化物(权利要求 31)。

进而, 本发明的第二点还是以把权利要求 25~30 中任何 1 项所述的硬化性组合物硬化为特征的硬化物的制造方法(权利要求 32)。

本发明的第三点涉及一种硬化性组合物, 该硬化性组合物是包含:

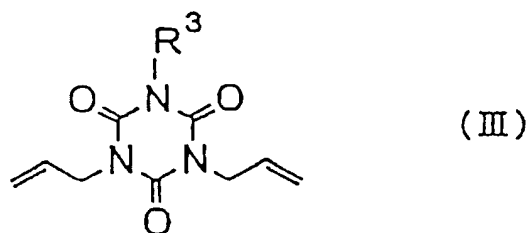
(A) 一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物, 以及

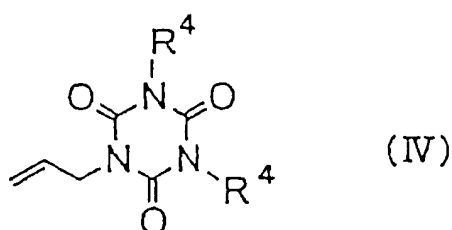
(C) 氢化硅烷化催化剂

的硬化性组合物, 其特征在于,

作为成分(B)包含以下述通式(III):



(式中的 R^3 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物和 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应能得到的化合物, 和/或由下述通式(IV):



(式中的 R^4 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团, 各个 R^4 相同或不同均可)表示的化合物和 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应能得到的化合物 (权利要求 33)。

本发明的第三点的优选方案如下。

权利要求 33 所述的硬化性组合物, 其中 R^3 和 R^4 是氢原子或碳原子数为 1~50 的一价有机基团 (权利要求 34)。

权利要求 33 所述的硬化性组合物, 其中成分(B)包含由 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯得到的反应产物, 和/或由 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯得到的反应产物(权利要求 35)。

权利要求 33 所述的硬化性组合物, 其中作为成分(B)只包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物(权利要求 36)。

权利要求 33~36 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯 (权利要求 37)。

权利要求 33~36 中任何 1 项所述的硬化性组合物, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的混合物 (权利要求

38)。

还有, 本发明的第三点还是把权利要求 33~38 中任何 1 项所述的硬化性组合物硬化构成的硬化物(权利要求 39)。

进而, 本发明的第三点还是以把权利要求 33~38 中任何 1 项所述的硬化性组合物硬化为特征的硬化物的制造方法(权利要求 40)。

本发明的第四点涉及一种发光二极管, 该发光二极管是备有发光元件、在上面形成了配置此发光元件的外部电极的衬底、和连接在此衬底上设置的模塑密封件的发光二极管、其特征在于,

在所述衬底与所述模塑密封件的接触面为 100 % 时, 所述外部电极与所述模塑密封件的接触面为 50 %~90 %、同时

所述模塑密封件是含有:

(A) 一个分子中至少有 2 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基团的化合物、

(C) 氢化硅烷化催化剂、

(D) 硅烷偶合剂和/或含环氧基团的化合物, 以及

(E) 硅醇缩合催化剂的硬化性组合物的硬化物 (权利要求 41)。

在权利要求 41 所记述的发光二极管中, 所述衬底优选是由含有半结晶性聚合物树脂的组合物形成的(权利要求 42)。

还有, 本发明的第四点还涉及一种发光二极管, 该发光二极管是备有发光元件、和具有由配置此发光元件的底面和侧面所构成的开口部分的组件 (package)、和把所述开口部分密封起来的模塑密封件的发光二极管, 其特征在于,

所述组件是在所述开口部分的底面露出外部电极的一端那样地用成形树脂整体成形构成的,

以所述开口部分底面的面积为 100 % 时, 露出在所述开口部分底面的外部电极的占有面积为 50~90 %、同时

所述模塑密封件是含有:

(A) 一个分子中至少含有 2 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键的有机化合物、

(B) 一个分子中至少含有 2 个 SiH 基的化合物、

(C) 氢化硅烷化催化剂、

(D) 硅烷偶合剂和/或含有环氧基团的化合物, 以及

(E) 硅醇缩合催化剂的硬化性组合物的硬化物 (权利要求 43)。

在权利要求 43 所记述的发光二极管中, 所述组件是由成形树脂按照在所述开口部分的底面正的外部电极与负的外部电极的各个端部间隔成规定间隔地隔开而露出那样地整体成形构成的,

在所述开口部分底面上露出的各个外部电极, 优选是具有由露出组件的成形树脂所构成的至少一对树脂露出部分(权利要求 44)。

在权利要求 43 或 44 所记述的发光二极管中, 所述组件的成形树脂优选的是含有半结晶性聚合物树脂的组合物 (权利要求 45)。

本发明的第四点的优选方案如下。

权利要求 41~45 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(D)是分子中含有选自环氧基团、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、乙烯基和氨基甲酸酯基中的至少 1 个官能团以及水解性硅基的硅烷偶合剂 (权利要求 46)。

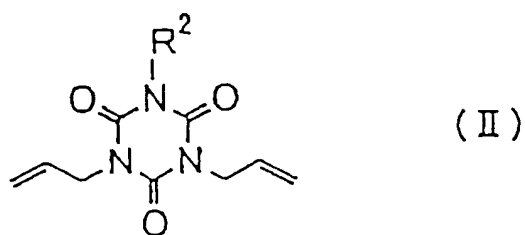
权利要求 41~46 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(E)是有机铝化合物和/或硼酸酯 (权利要求 47)。

权利要求 41~46 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(E)是选自乙酰乙酸乙酯·二异丙醇合铝、乙酰乙酸乙酯·二异丁醇合铝、三(乙酰乙酸乙酯)合铝、二乙酰乙酸乙酯·单乙酰丙酮合铝和三(乙酰丙酮)合铝中的至少一种 (权利要求 48)。

权利要求 41~46 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(E)是选自硼酸三正十八烷酯、硼酸三正辛酯、硼酸三正丁酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三乙酯以及硼酸三甲酯中的至少一种 (权利要求 49)。

权利要求 41~49 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯、成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 50)。

权利要求 41~49 中任何 1 项所述的发光二极管, 其中硬化性组合物, 作为成分(A), 含有以下述通式(II):



(式中的 R^2 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物 (权利要求 51)。

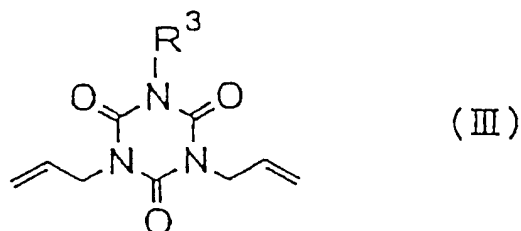
权利要求 51 所述的发光二极管, 硬化性组合物, 作为成分(A)还含有三烯丙基异氰脲酸酯 (权利要求 52)。

权利要求 51 或 52 所述的发光二极管, 其中通式(II)表示的化合物占成分(A)的 20wt%或 20wt%以上 (权利要求 53)。

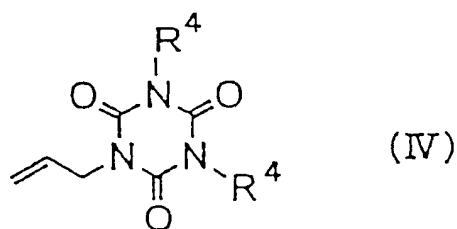
权利要求 51~53 中任何 1 项所记述的发光二极管, 其中通式(II)表示的化合物是二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯 (权利要求 54)。

权利要求 54 所记述的发光二极管, 其中成分(B)是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 55)。

权利要求 41~54 中任何 1 项所记述的发光二极管, 其中成分(B)含有以下述通式(III):



(式中的 R^3 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物和 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应可以得到的化合物, 和/或由下述通式(IV):



(式中的 R^4 表示氢原子或不具有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团, 各个 R^4 相同或不同均可)表示的化合物和 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应可以得到的化合物 (权利要求 56)。

权利要求 56 所记述的发光二极管, 其中成分(B)包含 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 57)。

权利要求 56 所记述的发光二极管, 其中硬化性组合物, 作为成分(B), 只含有 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物, 和/或 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物 (权利要求 58)。

权利要求 56~58 中任何 1 项所记述的发光二极管, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯 (权利要求 59)。

权利要求 56~58 中任何 1 项所记述的发光二极管, 其中成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的混合物 (权利要求 60)。

进而, 本发明的第四点涉及一种发光二极管, 该发光二极管是备有发光元件、和具有由配置此发光元件的底面和侧面所构成的开口部分的组件、和把所述开口部分密封起来的模塑密封件的发光二极管, 其特征在于,

所述组件是按所述开口部分的底面露出外部电极的一端那样地用成形树脂整体成形构成的,

当以所述开口部分底面的面积为 100% 时所述露出在所述开口部分底面的外部电极的占有面积为 50~90%,

所述模塑密封件含有权利要求 31 或 39 所述的硬化物 (权利要求 61)。

权利要求 61 所记述的发光二极管中, 组件, 优选的是开口部分底面上正的外部电极和负的外部电极的各个端部以规定间隔隔开露出地由成形树脂整体成形构成的, 在所述开口部分的底面上露出的各外部电极, 是具有至少一对由组件的成形树脂露出构成的树脂露出部分。

在权利要求 61 或 62 中所记述的发光二极管中, 组件的成形树脂优选的是含有半结晶性聚合物树脂的组合物(权利要求 63)。

发明的详细说明

下面详细地说明本发明。

<本发明的第一点>

首先说明本发明第一点的成分(A)。

成分(A)只要是1个分子中有至少2个与SiH基有反应性的碳碳双键的有机化合物,就没有特别的限制。作为上述有机化合物以含有聚硅氧烷-有机嵌段共聚物和聚硅氧烷-有机接枝共聚物等含硅氧烷单元(Si-O-Si)化合物之外的物质为优选,构成单元中不含C、H、N、O、S和卤素以外元素的化合物为更优选。在含硅氧烷单元的化合物的场合,存在气体透过性和开裂的问题。

对于与SiH基有反应性的碳碳双键的结合位置并没有特别的限制,存在于分子内的任位置均可。

成分(A)无论是单独还是2种或2种以上组合使用都可以。

成分(A)的化合物可以分成有机聚合物系化合物和有机单体系化合物。

对于有机聚合物系化合物没有特别的限制,列举有,例如,聚醚类、聚酯类、聚芳酯(ポリアリレート)类、聚碳酸酯类、饱和烃类、不饱和烃类、聚丙烯酸酯类、聚酰胺类、酚-甲醛类(酚醛树脂)、聚酰亚胺类化合物等。

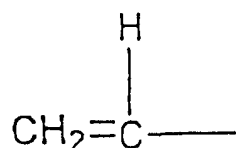
对于有机单体系化合物没有特别的限制,列举有,例如,酚类、双酚类、苯、萘等芳香烃类、链状、环状等脂肪烃类、杂环类化合物以及它们的混合物等。

对于成分(A)的与SiH基有反应性的碳碳双键没有特别的限制,从反应性而言,以由下述通式(V):



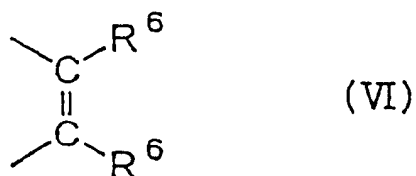
(式中 R^5 表示氢原子或甲基)表示的基团为优选。

从容易得到原料来考虑,在所述通式(V)表示的基团中以由下式表示的基团为特别优选。

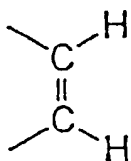


进而,从硬化物的耐热性高来说,成分(A)的与SiH基有反应性的碳碳

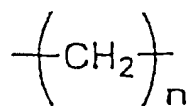
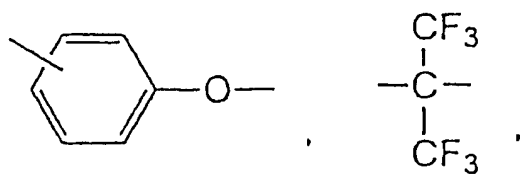
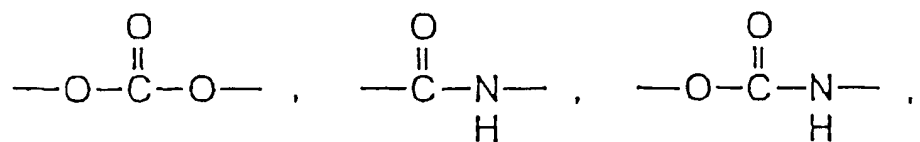
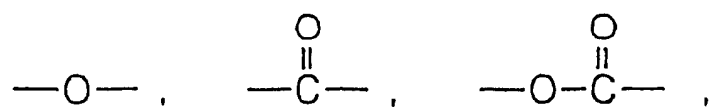
双键以在环内具有由下述通式(VI)表示的部分结构的脂环式基团为优选。



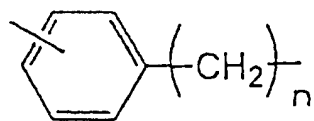
(式中, R^6 表示氢原子或甲基, 2个 R^6 相同或不同均可)。其中, 从容易得到原料考虑, 以环内具有以下式表示的部分结构的脂环式基团为优选。



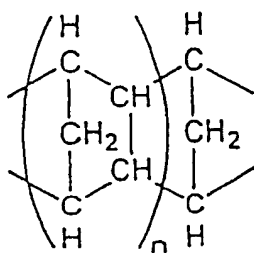
与 SiH 基有反应性的碳碳双键可以直接和成分(A)的骨架部分结合, 也可以通过 2 价或 2 价以上的取代基为中介而共价结合。对于上述 2 价或 2 价以上的取代基, 并没有特别的限制, 以碳原子数为 0~10 的取代基为优选, 作为构成元素不含 C、H、N、O、S 和卤素以外元素的取代基为更优选。作为上述 2 价或 2 价以上的取代基的例子, 列举有:



(n表示1-10的数) ,



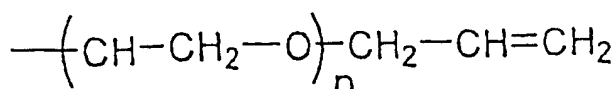
(n表示0-4的数) ,



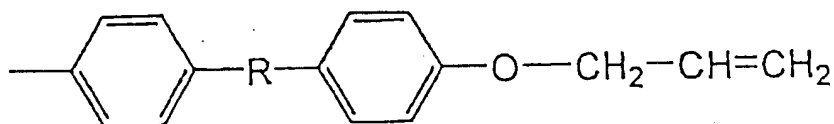
(n表示0-4的数)

还有，把 2 个或 2 个以上的上述示例的 2 价或 2 价以上的取代基用共价键连起来而构成 1 个 2 价或 2 价以上的取代基也可以。

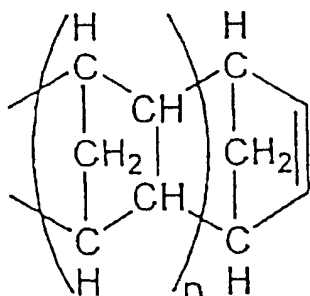
作为在成分(A)的骨架部分共价结合的基团的例子列举有，乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基(メタリル)、丙烯酰基(アクリル)、甲基丙烯酰基(メタクリル)、2-羟基-3-(烯丙基氧)丙基、2-烯丙基苯基、3-烯丙基苯基、4-烯丙基苯基、2-(烯丙基氧)苯基、3-(烯丙基氧)苯基、4-(烯丙基氧)苯基、2-(烯丙基氧)乙基、2,2-二(烯丙基氧甲基)丁基、3-烯丙基氧-2,2-二(烯丙基氧甲基)丙基、



(n 表示满足 $5 \geq n \geq 2$ 的数)

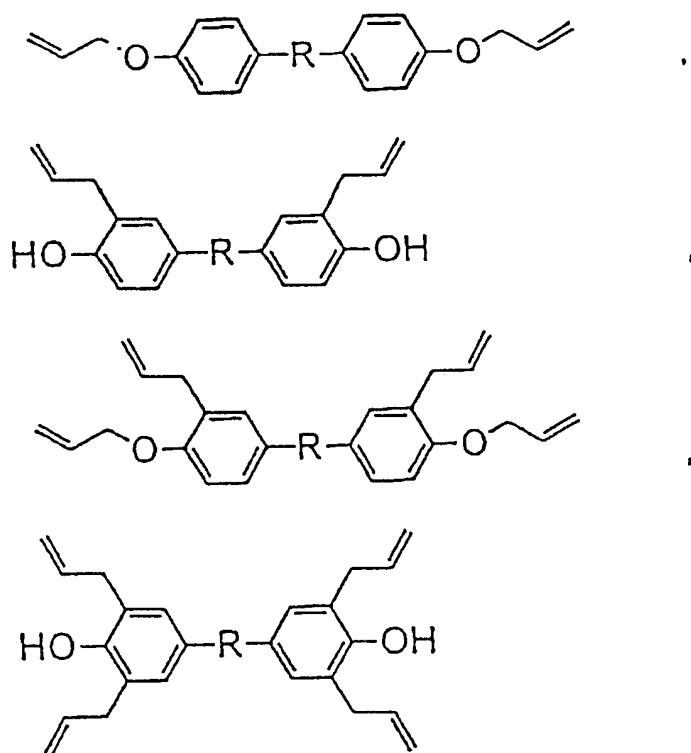


(R表示选自： $-\text{O}-$ ， $-\text{CH}_2-$ ， $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ， $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$ ， $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{S}- \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 的2价基团)

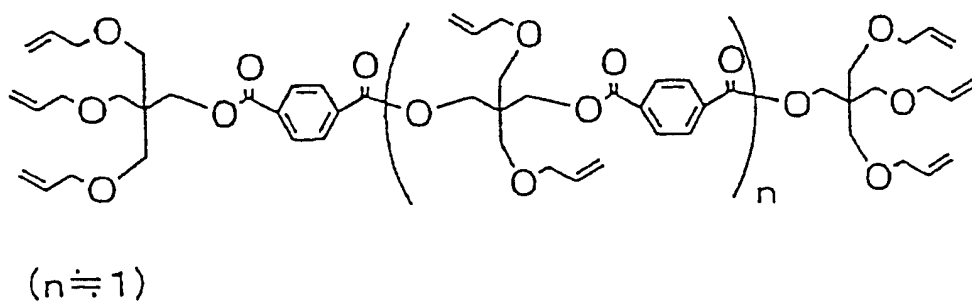


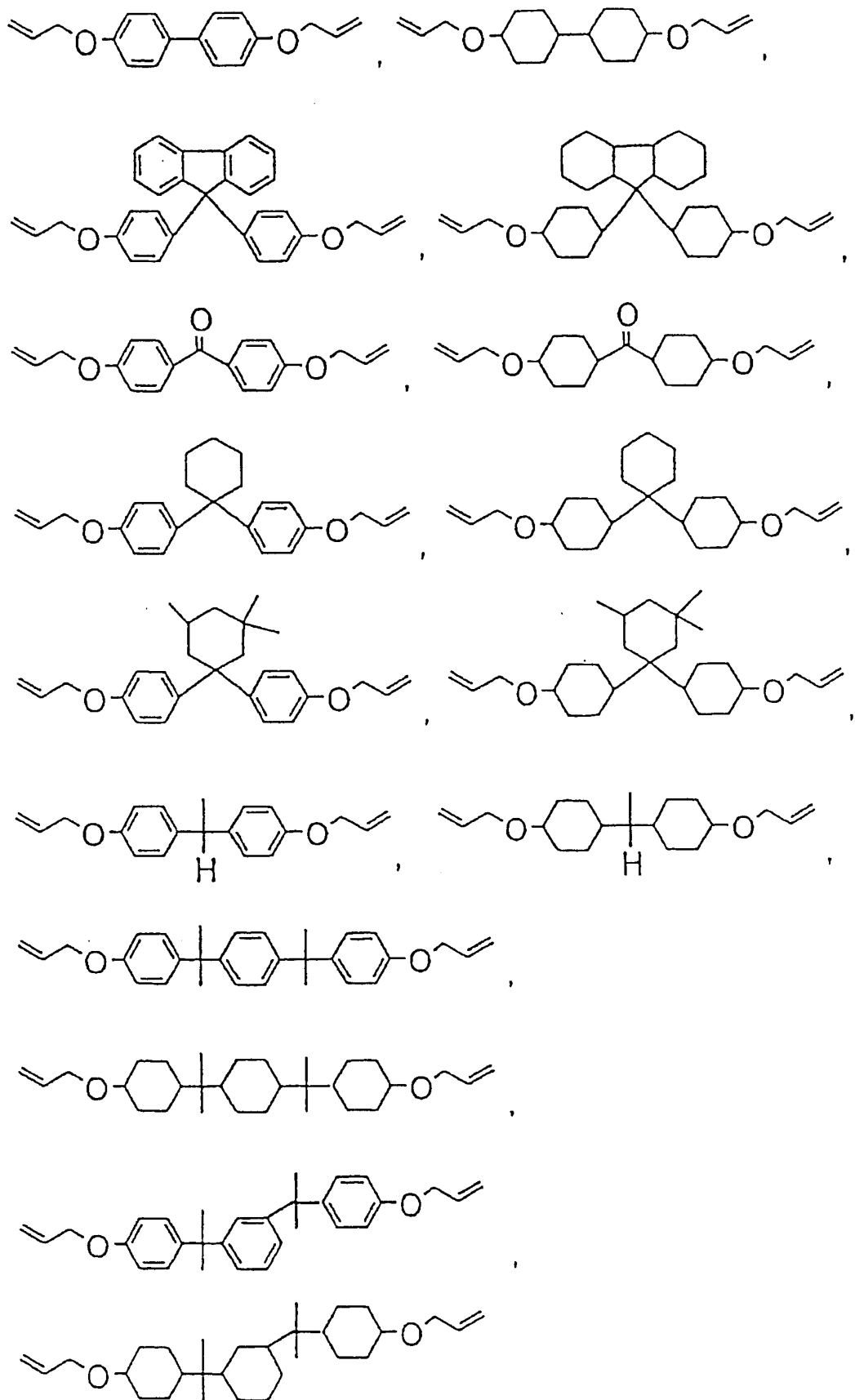
(n表示0-4的数)

作为成分(A)的具体例子列举有, 苯二甲酸二烯丙基酯、偏苯三酸三烯丙基酯、二乙二醇二烯丙基碳酸酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、1,1,2,2-四烯丙氧基乙烷、二烯丙叉基季戊四醇、三烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷的二烯丙基醚、1,2,4-三乙烯基环己烷、二乙烯基苯类(纯度为 50~100% 的物质, 优选纯度为 80~100% 的物质)、二乙烯基联苯、1,3-二异丙烯基苯、1,4-二异丙烯基苯、它们的齐聚物、1,2-聚丁二烯(1,2 比例为 10~100% 的物质, 优选 1,2 比例为 50~100% 的物质)、线型酚醛清漆的烯丙基醚、烯丙基化聚苯醚、



(R表示选自: $-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$
 的2价基团。)





、环氧树脂的缩水甘油基的一部分或全部为烯丙基取代的物质等。

作为成分(A), 希望其骨架部分与碳碳双键分开表现, 也可以用低分子量化合物。作为所述低分子量化合物的具体例子列举有, 丁二烯、异戊二烯、辛二烯、癸二烯等脂肪族链状多烯化合物类、环戊二烯、环己二烯、环辛二烯、二环戊二烯、三环戊二烯、降冰片二烯等脂肪族环状多烯化合物类、乙烯基环戊烯、乙烯基环己烯等取代脂肪族环状烯烃化合物类等。

作为(A)成分, 从可以更提高耐热性观点出发, 相当于每 1g 成分(A), 含有与 SiH 基有反应性的碳碳双键等于或大于 0.001mol 为优选, 含等于或大于 0.005mol 为更优选, 含等于或大于 0.008mol 为特别优选。

成分(A)中的与 SiH 基有反应性的碳碳双键的个数, 以相当于每 1 个分子至少 2 个为好, 在更提高力学强度的场合, 以超过 2 个为优选, 3 个或 3 个以上为更优选。但是, 在成分(A)是各种化合物的混合物、各个化合物的上述碳碳双键的个数可能不同的场合, 用由上述混合物总体求出的、相当于每个分子的上述碳碳双键的平均个数来作为成分(A)的上述碳碳双键的个数。在成分(A)的与 SiH 基有反应性的碳碳双键的数目相当于每个分子在等于或小于 1 个时, 即使与成分(B)反应也仅成为接枝结构, 不能形成交联结构。

从反应性良好的观点出发, 作为成分(A), 以 1 个分子中含有 1 个或 1 个以上乙烯基为优选, 1 个分子中含有 2 个或 2 个以上的乙烯基为更优选。还有, 从其储存稳定性容易变得良好的观点出发, 在 1 个分子中含 6 个或 6 个以下乙烯基为优选, 1 个分子中含 4 个或 4 个以下乙烯基为更优选。

从力学耐热性高的观点以及原料液的抽丝性少、成形性和处理性能良好的观点出发, 成分(A)的分子量不到 900 为优选, 不到 700 为更优选, 不到 500 为进一步优选。

为了使成分(A)与其它成分均匀混合和得到良好的作业性能, 以成分(A)在 23℃ 的粘度不到 100Pa·s 为优选, 不到 30Pa·s 为更优选, 不到 3Pa·s 为进一步优选。粘度可以用 E 型粘度计测定。

从抑制带色(特别是变黄)的观点考虑, 以成分(A)是其含有酚性羟基和酚性羟基衍生物化合物的量少者为优选, 以不含酚性羟基和酚性羟基衍生物的化合物为更优选。本发明中的酚性羟基是指与苯环、萘环、蒽环等芳香烃核直接键合的羟基, 所述酚性羟基衍生物是指上述酚性羟基的氢被用甲基、乙基等烷基、乙烯基、烯丙基等链烯基、乙酰氧基等酰基取代的基

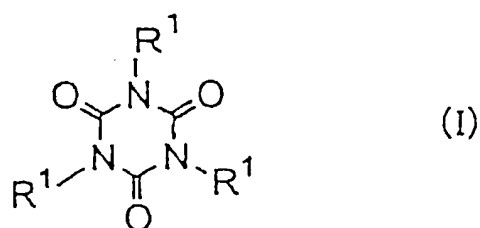
团。

从双折射率低、光弹性系数低等光学特性良好的同时其耐气候性能也良好的观点考虑，成分(A)中芳香环的成分(A)中的成分重量比在 50wt% 或 50wt% 以下为优选，40wt% 或 40wt% 以下为更优选，30wt% 或 30wt% 以下为进一步优选，不含芳香烃环为最优选。

从所得到的硬化物带色少、光学透明性高、耐光性高的观点考虑，作为成分(A)优选的是，乙烯基环己烯、二环戊二烯、三烯丙基异氰脲酸酯、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷的二烯丙基醚、1,2,4-三乙烯基环己烷，特别优选的是三烯丙基异氰脲酸酯、2,2-二(4-羟基环己基)丙烷的二烯丙基醚、1,2,4-三乙烯基环己烷。

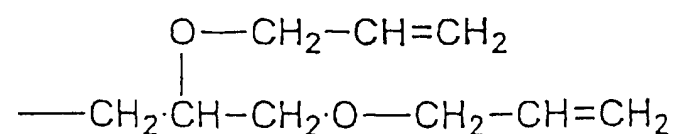
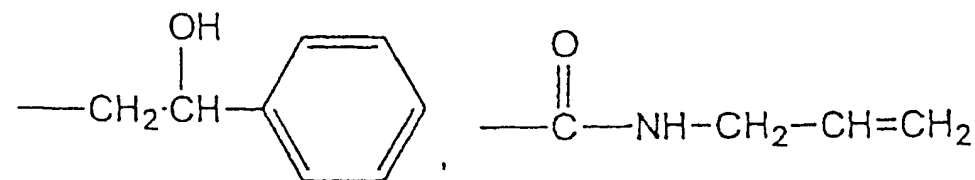
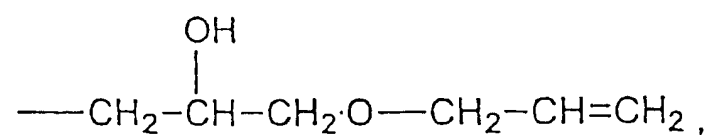
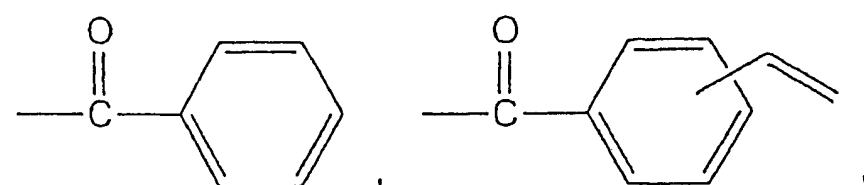
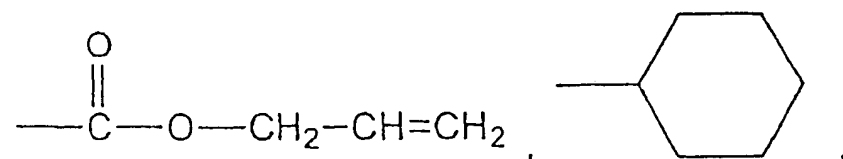
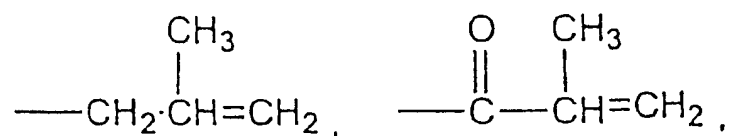
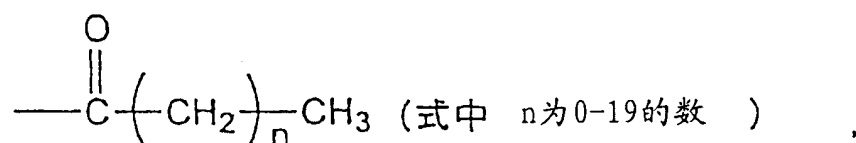
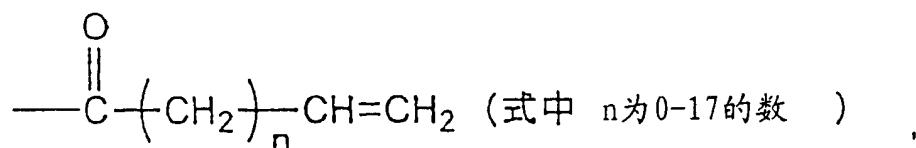
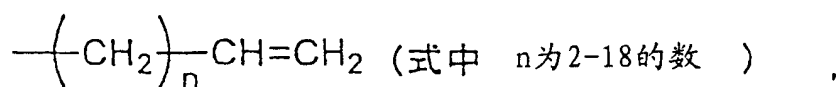
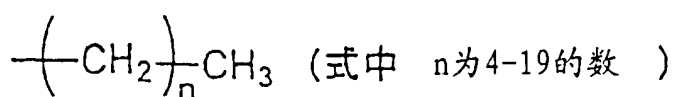
成分(A)也可以具有与 SiH 基有反应性的碳碳双键以外的反应性基团。对于上述反应性基团没有特别的限制，列举有，例如，环氧基、氨基、自由基聚合性不饱和基团、羧基、异氰酸酯基、羟基、烷氧基甲硅烷基等。在具有上述反应性基团的场合，所得到的硬化性组合物的粘合性容易变高，所得到的硬化物的强度容易变高。从粘合性变得更高的观点来说，上述反应性基团中以环氧基团为优选。还有，从所得到的硬化物的耐热性容易变得更高来说，平均 1 个分子中有 1 个或 1 个以上的上述反应性基团为优选。

从提高耐热性和透明性观点出发，成分(A)以是用下述通式(I)表示的化合物为优选。

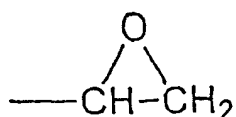


(式中的 R¹ 表示碳原子数 1~50 的一价有机基团，各个 R¹ 不同或相同均可)

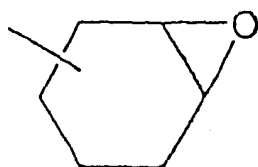
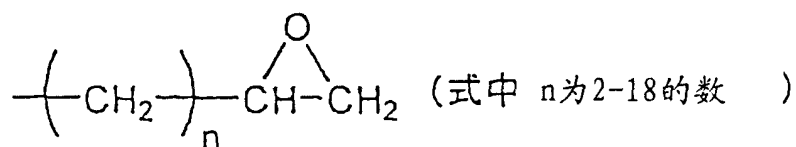
从使所得到的硬化物的耐热性变得更高的观点考虑，上述通式(I)中的 R¹ 以是碳原子数 1~20 的 1 价有机基团为优选，碳原子数 1~10 的 1 价有机基团为更优选，碳原子数 1~4 的 1 价有机基团为进一步优选。优选的 R¹ 的例子有，甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、苄基、苯乙基、乙烯基、烯丙基、缩水甘油基、



从所得到的硬化物与各种材料的粘合性变得良好的观点出发, 以上述通式(I)的3个R¹中至少1个是含有1个或1个以上环氧基团的碳原子数1~50的一价有机基团为优选, 是含1个或1个以上用下式:

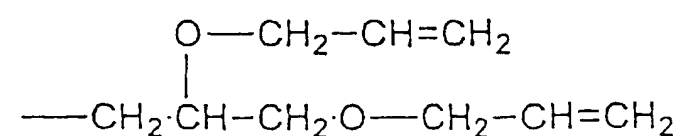
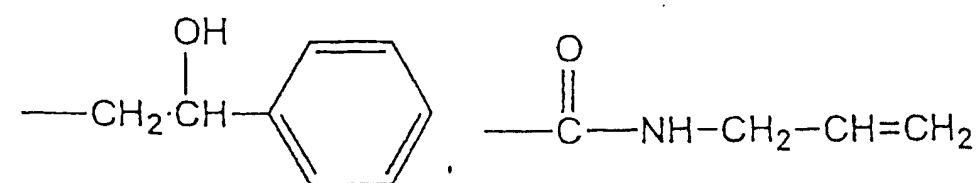
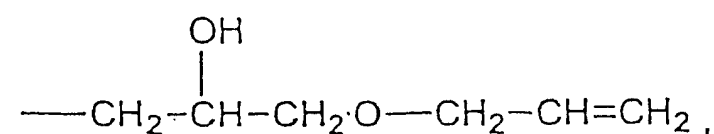
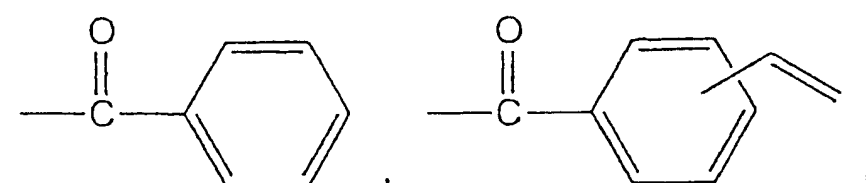
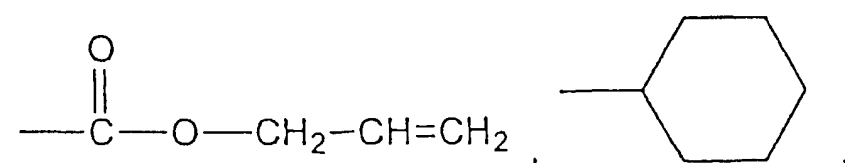
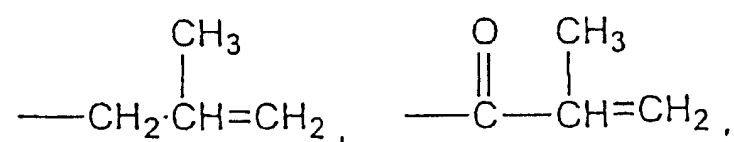
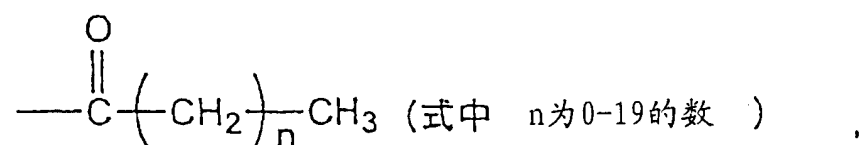
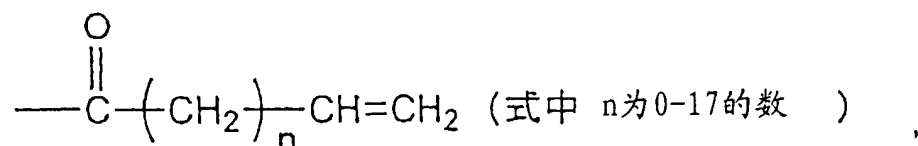
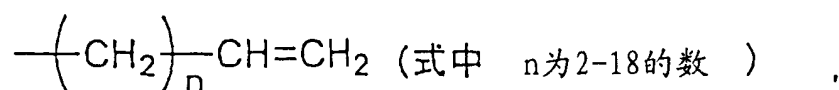
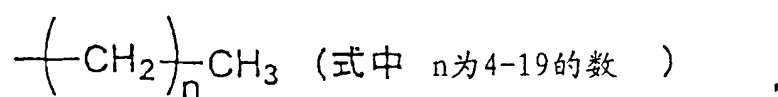


表示的环氧基团的碳原子数 1~50 的一价有机基团为更优选。作为含 1 个或 1 个以上的上述环氧基团的碳原子数 1~50 的一价有机基团以缩水甘油基、

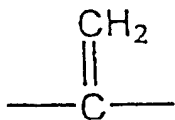


为优选。

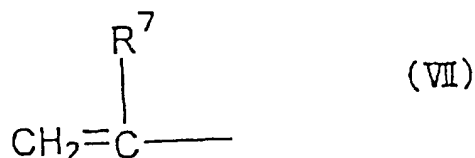
从得到的硬化物的化学热稳定性变得良好的观点出发，上述通式(I)的 R^1 以是含有 2 个或 2 个以下氧原子且构成元素中不含 C、H、N 和 O 以外元素的碳原子数 1~50 的一价有机基团为优选、含有 2 个或 2 个以下氧原子且构成元素中不含 C、H 和 O 以外元素的碳原子数 1~50 的一价有机基团为更优选，碳原子数 1~50 的一价烃基为进一步优选。作为这些优选的 R^1 的例子列举有，甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、苄基、苯乙基、乙烯基、烯丙基、缩水甘油基、



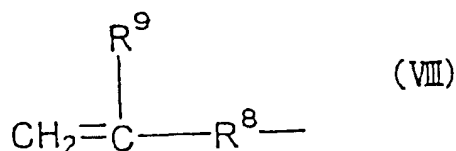
从反应性能变得良好的观点考虑, 上述通式(I)的 3 个 R^1 中至少 1 个是含有 1 个或 1 个以上用下式:



表示的基的碳原子数 1~50 的一价有机基团为优选, 3 个 R^1 中的至少 1 个是含有 1 个或 1 个以上用下述通式(VII):

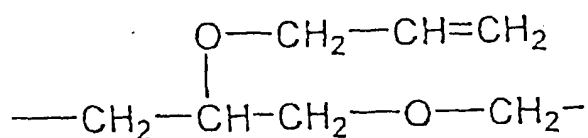
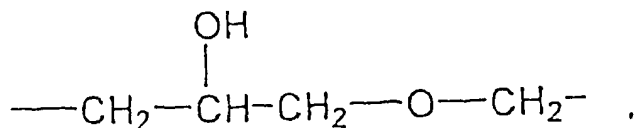
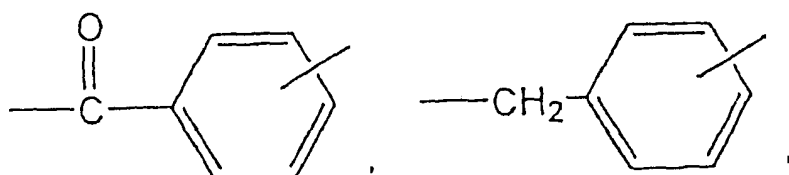
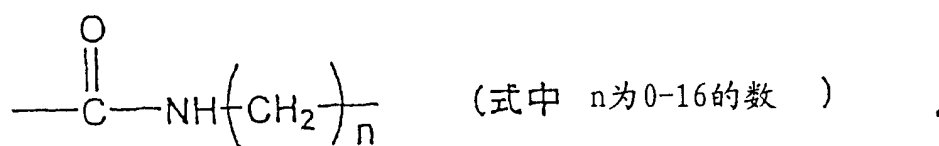
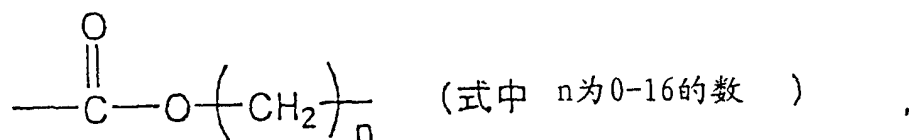
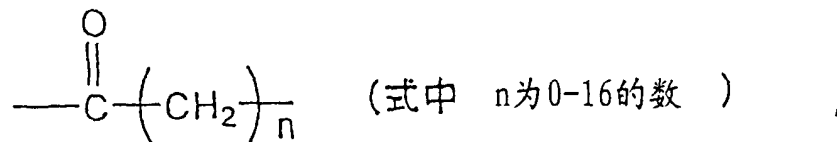
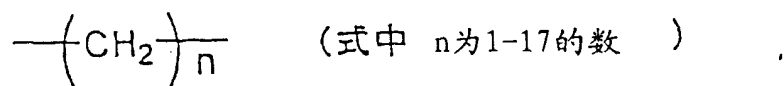


(式中的 R^7 表示氢原子或甲基)表示的基团的碳原子数 1~50 的一价有机基团为更优选, 3 个 R^1 中的至少 2 个是用下述通式(VIII):

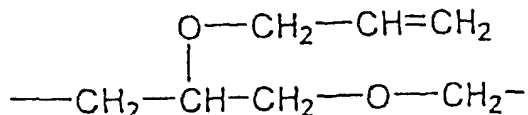
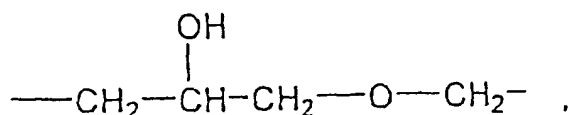
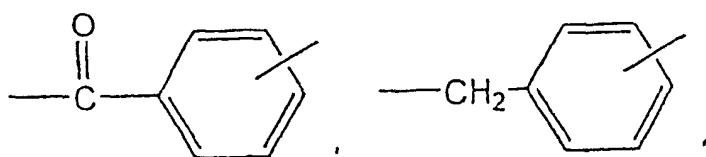
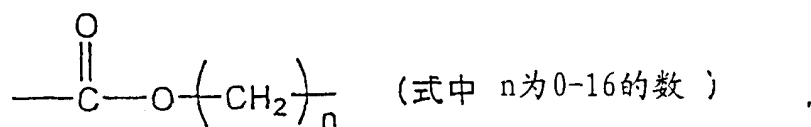
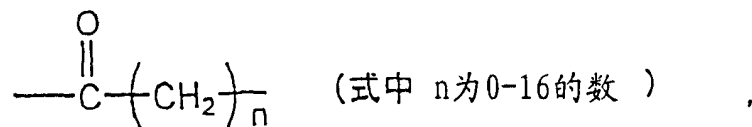
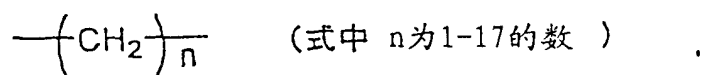


(式中的 R^8 表示直接键合或碳原子数 1~48 的二价有机基团、 R^9 表示氢原子或甲基。多个 R^8 和 R^9 各自不同或相同均可)表示的有机基团为进一步优选。

上述通式(VIII)的 R^8 是直接键合或碳原子数 1~48 的二价有机基团, 但是从得到的硬化物的耐热性变得更高的观点考虑, 以是直接键合或碳原子数 1~20 的二价有机基团为优选, 直接键合或碳原子数 1~10 的二价有机基团为更优选, 直接键合或碳原子数 1~4 的二价有机基团为进一步优选。其中的优选的 R^8 的例子列举有:



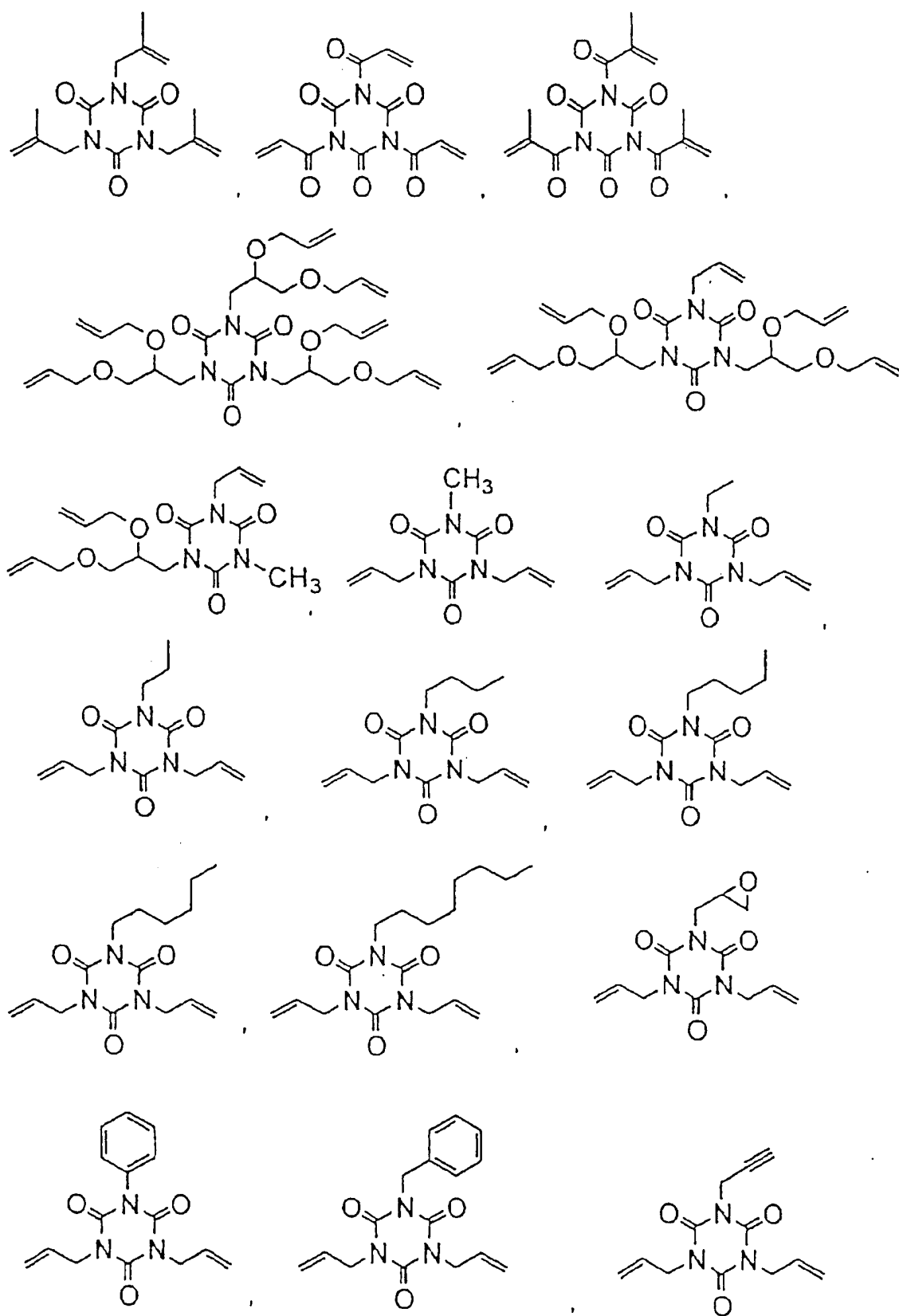
从得到的硬化物的化学热稳定性变得良好的观点考虑, 上述通式(VIII)的 R^8 以是直接键合或含 2 个或 2 个以下氧原子且构成元素不含 C、H 和 O 以外元素的碳原子数 1~48 的二价有机基团为优选, 直接键合或碳原子数 1~48 的二价烃基为更优选。其中优选的 R^8 的例子列举如下。



上述通式(VIII)的 R^9 是氢原子或甲基,但从反应性能良好的观点考虑,以是氢原子为优选。

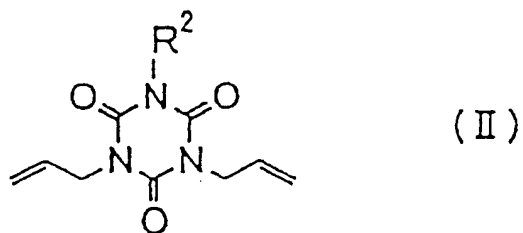
但是,用上述通式(I)表示的有机化合物中,必须要在 1 个分子中至少含有 2 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键。从得到更高耐热性来说,在 1 个分子中含有 3 个或 3 个以上的与 SiH 基有反应性的碳碳双键的有机化合物为更优选。

优选的用上述通式(I)表示的有机化合物的具体例子列举有,三烯丙基异氰尿酸酯、



等。为了提高粘合性，以三烯丙基异氰脲酸酯作为成分(A)为优选。

从提高力学性能的观点考虑，优选下述通式(II)：

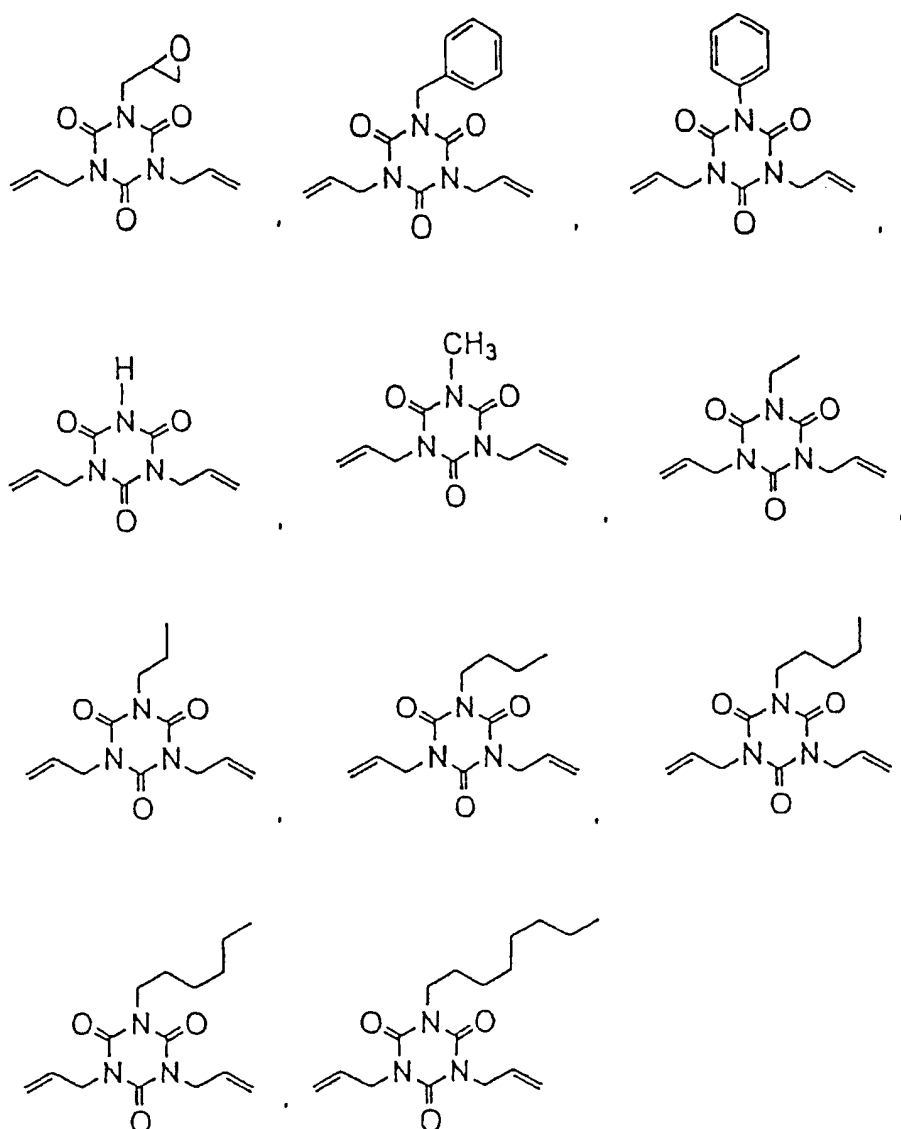


(式中的 R^2 表示氢原子或没有可以进行氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)表示的化合物来作为成分(A)。

所述可以进行氢化硅烷化反应的官能团是指与 SiH 基有反应性的碳碳不饱和键和 SiH 基。

R^2 只要是氢原子或没有上述官能团的有机基团的话,就没有特别的限制,以是氢原子或碳原子数 1~50 的一价有机基团为优选,氢原子或碳原子数 1~20 的一价有机基团为更优选,氢原子或碳原子数 1~10 的一价有机基团为进一步优选。具体列举有烷基、有环氧结构的有机基团等。

对于以上述通式(II)表示的化合物没有特别的限制,例如,列举下述化合物等。



作为上述通式(II)表示的化合物,以二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、二烯丙基单甲基异氰脲酸酯、二烯丙基单乙基异氰脲酸酯、二烯丙基单丙基异氰脲酸酯、二烯丙基单苯基异氰脲酸酯、二烯丙基单苄基异氰脲酸酯为优选,其中从可以使力学特性和粘合性兼备的观点出发,以二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯为特别优选。

从可以使力学特性和粘合性平衡的观点出发,以把由通式(II)表示的化合物与其它种类的成分(A)混合起来使用为优选,此时,以通式(II)表示的化合物占成分(A)的 20wt%或 20wt%以上为更优选。

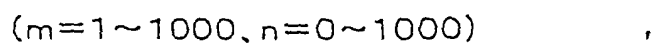
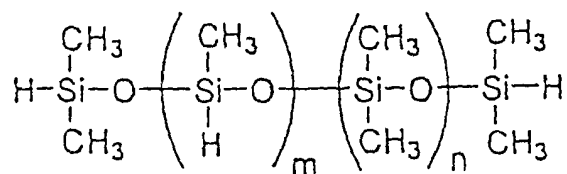
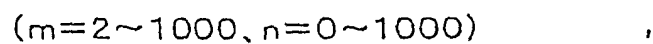
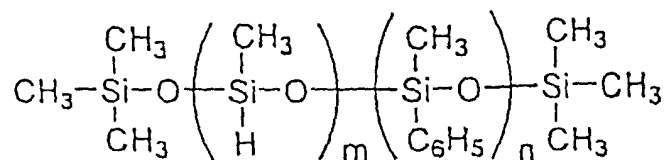
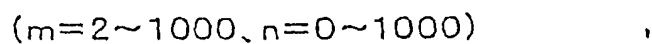
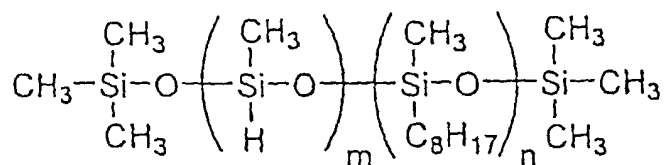
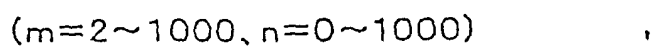
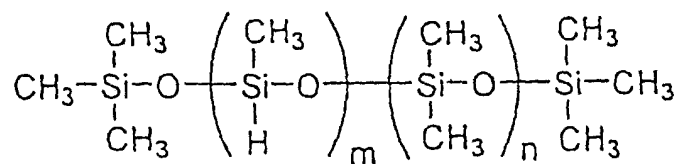
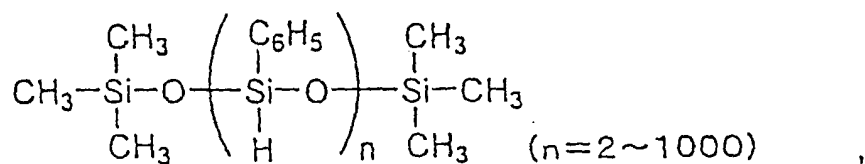
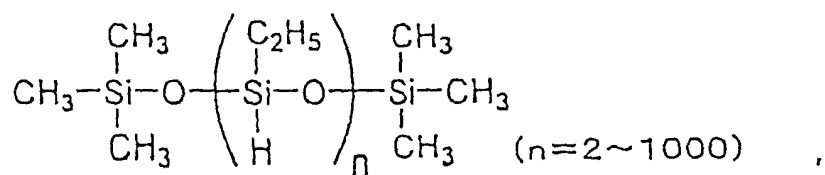
为了使粘合性的提高和耐光性能兼备,以成分(A)是三烯丙基异氰脲酸酯与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的混合物为优选。混合比可以任意设定,但为了达到上述目的,以三烯丙基异氰脲酸酯/二烯丙基一缩水甘油

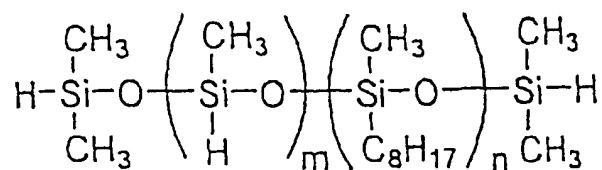
异氰脲酸酯(摩尔比) = 9/1~1/9 为优选, 8/2~2/8 为进一步优选, 7/3~3/7 为特别优选。

下面来说明本发明的第一点的成分(B)。

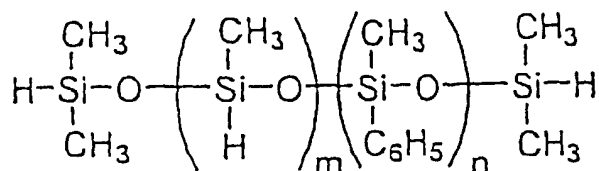
成分(B)只要是在 1 个分子中至少含有 2 个 SiH 基的化合物, 就没有特别的限制。可以使用, 例如, 在国际公开 WO96/15194 中所记述的、在 1 个分子中有至少 2 个 SiH 基的化合物。

从可以获得方面考虑, 优选 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的链状和/或环状有机聚硅氧烷。具体列举如下。

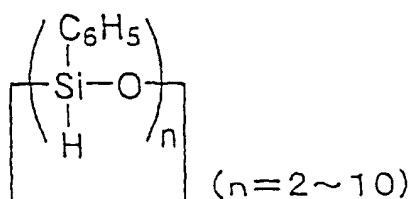
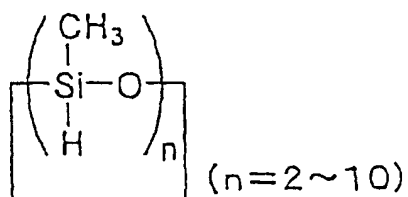
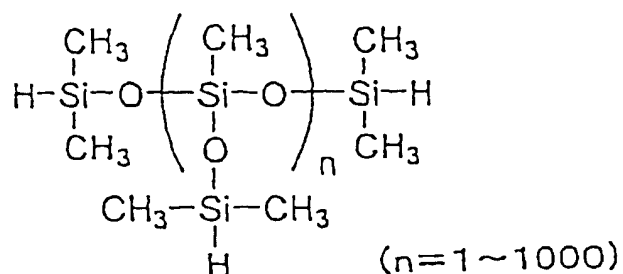
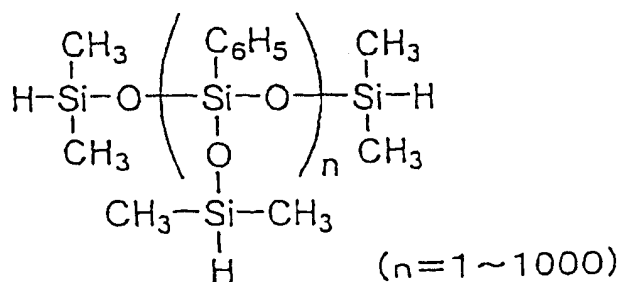




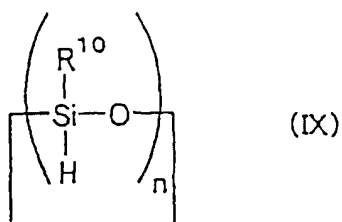
($m=1\sim1000$ 、 $n=0\sim1000$) ,



($m=1\sim1000$ 、 $n=0\sim1000$) ,



其中, 从与成分(A)的相容性好的观点考虑, 以用下述通式(IX):



(式中, R^{10} 表示碳原子数 1~6 的有机基团、 n 表示 3~10 的数)表示的、在 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的链状或环状有机聚硅氧烷为更优选。

以通式(IX)表示的化合物中的取代基 R^{10} 是构成元素不含 C、H 和 O 以外元素的取代基为优选, 烃基为更优选, 甲基为进一步优选。

从容易获得考虑, 以通式(IX)表示的化合物是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷为优选。

对于成分(B)的分子量没有特别的限制, 可以任意使用, 不过, 从容易表现更好的流动性观点考虑, 优选使用低分子量物。此场合, 优选的分子量的下限为 50, 优选的分子量的上限是 100,000, 更优选 1,000, 进一步优选 700。

成分(B)无论单独使用还是 2 种或 2 种以上组合使用都可以。

从与成分(A)有良好的相容性等观点以及从使成分(B)的挥发性变低而难以从所得到的组合物发生排出气体的问题的观点出发, 优选成分(B)是使 1 个分子中含 1 个或 1 个以上的、与 SiH 基有反应性的碳碳双键的有机化合物(α)和 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的链状和/或环状聚有机硅氧烷(β)进行氢化硅烷化反应可以得到的化合物。

(成分(α))

作为成分(α)可以使用是上述的成分(A)的、在 1 个分子中至少含 2 个与 SiH 基团有反应性的碳碳双键的有机化合物($\alpha 1$)。在使用($\alpha 1$)成分时, 所得到的硬化物的交联密度高, 容易得到力学强度高的硬化物。

还有, 作为成分(α), 也可以使用在 1 个分子中含有 1 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键的化合物($\alpha 2$)。用成分($\alpha 2$)时所得到的硬化物容易变成低弹性的。

作为成分($\alpha 2$), 只要是在 1 个分子中含有 1 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键的化合物, 就没有特别的限制, 在所述的成分(B)与成分(A)的相容性好这一点上, 以有机化合物为优选, 聚硅氧烷-有机嵌段共聚物和聚硅氧烷-

有机接枝共聚物等的含硅氧烷单元(Si-O-Si)的化合物以外的物质为更优选，构成元素中不含 C、H、N、O、S 以及卤素以外元素的化合物为进一步优选。

对于成分(α2)的与 SiH 基有反应性的碳碳双键的位置，没有特别的限制，存在于分子内任何处均可。

成分(α2)的化合物，可以分为聚合物系化合物和单体系化合物。

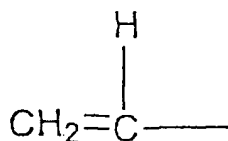
对于聚合物系化合物没有特别的限制，列举有，例如，聚硅氧烷类、聚醚类、聚酯类、聚芳酯（ポリアリレート）化合物类、聚碳酸酯类、饱和烃类、不饱和烃类、聚丙烯酸酯类、聚酰胺类、酚-甲醛类(酚醛树脂类)、聚酰亚胺类化合物等。

对于单体类化合物没有特别的限制，列举有，例如，苯酚类、双酚类、苯、萘等芳香族烃类、链状、环状等脂肪族烃类、杂环类化合物、硅类化合物以及它们的化合物等。

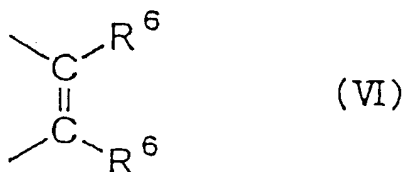
对于成分(α2)的与 SiH 基有反应性的碳碳双键没有特别的限制，从反应性而言，以下述通式(V)：



(式中的 R⁵ 表示氢原子和甲基)表示的基团为合适。上述通式(V)表示的基中，从容易得到原料来考虑，以用下述式表示的基团为特别优选。

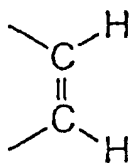


进而，作为成分(α2)的与 SiH 基有反应性的碳碳双键，从硬化物的耐热性高等而言，优选在环内具有用下述通式(VI)表示的部分结构的脂环式基团：

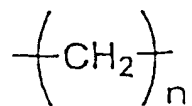
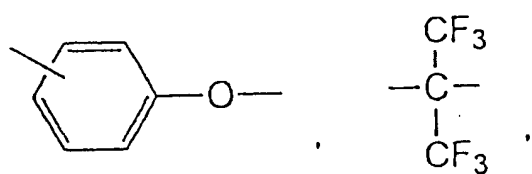
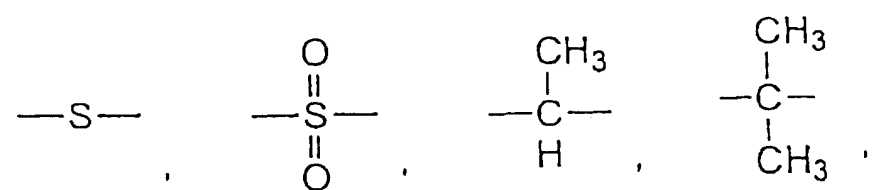
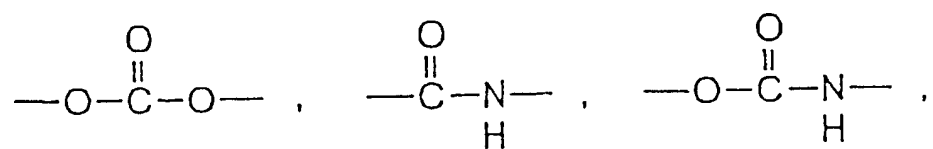
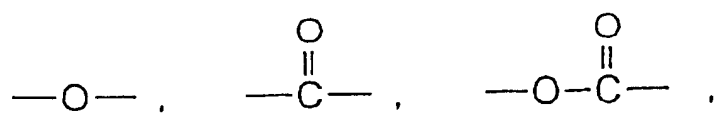


(式中的 R⁶ 表示氢原子或甲基。2 个 R⁶ 无论是相同还是不同均可。) 其中，从容易得到原料出发，以在环内有以下式表示的部分结构的脂环式基团为

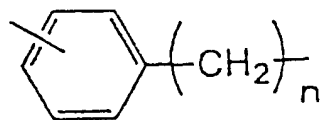
优选。



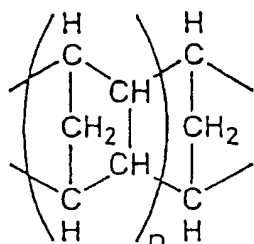
与 SiH 基有反应性的碳碳双键可以与成分(α 2)的骨架部分直接键合或者通过 2 价或 2 价以上的取代基为中介而共价结合。对于所述 2 价或 2 价以上的取代基并没有特别的限制,但以碳原子数 0~10 的取代基为优选,就成分(B)与成分(A)的相容性容易变好这一点来说,以构成元素中不含 C、H、N、O、S 以及卤素以外元素的化合物为更优选。作为上述 2 价或 2 价以上的取代基的例子,列举有:



(n表示1-10的数) ,



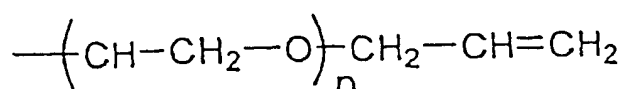
(n表示0-4的数) ,



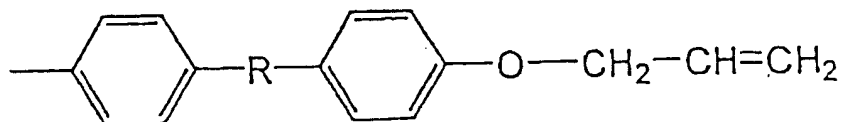
(n表示0-4的数)

还有，把2个或2个以上所示例的2价或2价以上的取代基用共价键连起来构成1个2价或2价以上的取代基也可以。

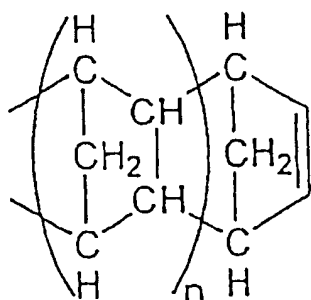
与成分(α2)的骨架部分共价键合的基团的例子有，乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、2-羟基-3-(烯丙基氧)丙基、2-烯丙基苯基、3-烯丙基苯基、4-烯丙基苯基、2-(烯丙基氧)苯基、3-(烯丙基氧)苯基、4-(烯丙基氧)苯基、2-(烯丙基氧)乙基、2,2-二(烯丙基氧甲基)丁基、3-烯丙基氧-2,2-二(烯丙基氧甲基)丙基、



(n表示满足 $5 \geq n \geq 2$ 的数)



(R表示选自: ---O--- , $\text{---CH}_2\text{---}$, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{---C---} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---S---} \\ || \\ \text{O} \end{array}$ 的2价基团。)



(n表示0-4的数)

成分(α2)的具体例子列举有, 丙烯、丁烯-1、戊烯-1、己烯-1、庚烯-1、辛烯-1、壬烯-1、癸烯-1、十一碳烯-1、十二碳烯-1、出光石油化学社制线性烯リニアレン、4,4-二甲基-1-戊烯、2-甲基-1-己烯、2,3,3-三甲基-1-丁烯、2,4,4-三甲基-1-戊烯等链状脂肪族烯烃系化合物类、环己烯、甲基环己烯、亚甲基环己烯、降冰片烯、亚乙基环己烯、乙基环己烯、茛烯、萘烯、α-蒎烯、β-蒎烯等环状脂肪族烯烃系化合物类、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、茛烯、烯丙基苯、4-苯基-1-丁烯等芳香族烯烃系化合物类、烷基烯丙基醚、烯丙基苯基醚等烯丙基醚类、甘油单烯丙基醚、乙二醇单烯丙基醚、4-乙基-1,3-二氧杂戊环-2-酮等脂肪族系化合物类、1,2-二甲氧-4-烯丙基苯、o-烯丙基苯酚等芳香族系化合物类、单烯丙基二苄基异氰脲酸酯、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯等取代异氰脲酸酯类、乙基三甲基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三苯基硅烷等硅化合物等。

进而,作为成分(α_2),还可以列举有,一端烯丙基化聚环氧乙烷、一端烯丙基化聚环氧丙烷等聚醚类树脂;一端烯丙基化聚异丁烯等烃类树脂;一端烯丙基化聚丙烯酸丁酯、一端烯丙基化聚甲基丙烯酸甲酯等丙烯酸类树脂等一端有乙烯基的聚合物或齐聚物类等。

结构无论是线型还是支化状都行,对于分子量没有限制,可以使用各种各样的,对于分子量分布也没有特别的限制,就混合物的粘度变低以使其成形性能容易变得良好这一点来说,分子量分布以在3或3以下为优选,2或2以下为更优选,1.5或1.5以下为进一步优选。

在成分(α_2)存在玻璃化转变温度的场合,对其也没有特别的限制,可以使用各种各样的物质,从所得到的硬化物容易变成强韧来说,以玻璃化转变温度在100℃或100℃以下为优选,50℃或50℃以下为更优选,0℃或0℃以下为进一步优选。作为优选的聚合物或齐聚物的例子,列举有聚丙烯酸丁酯等。反过来,就所得到的硬化物的耐热性变得更高来说,玻璃化转变温度以在100℃或100℃以上为优选,120℃或120℃以上为更好,150℃或150℃以上进一步优选,170℃或170℃以上为最优选。

玻璃化转变温度可以从动态粘弹性测定中显示 $\tan\delta$ 极大的温度来求出。

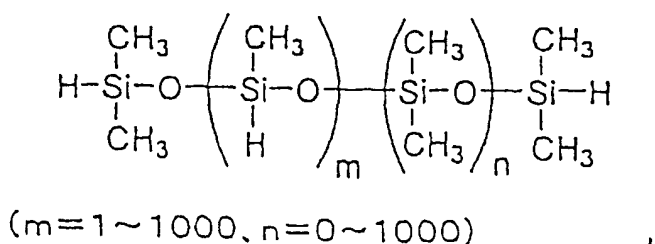
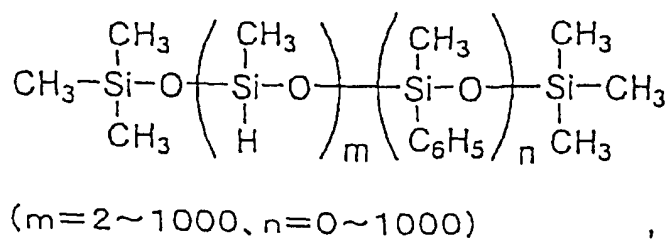
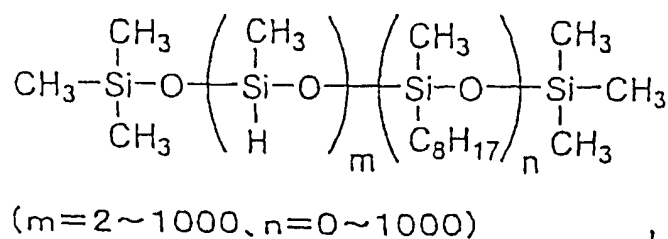
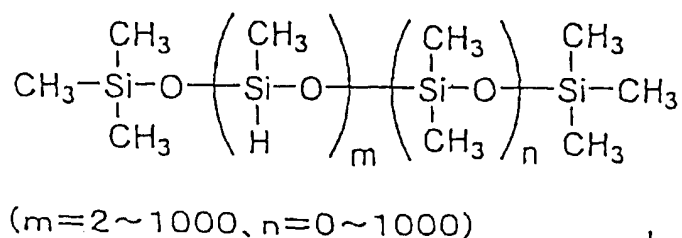
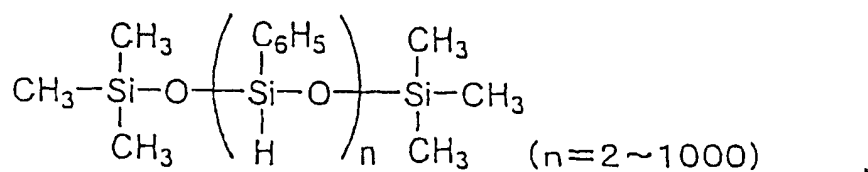
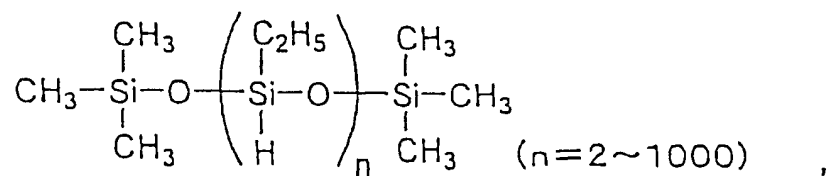
作为成分(α_2),就所得到的硬化物的耐热性变高来说,以它是烃类化合物为优选。在此场合,优选碳原子数的下限为7,优选碳原子数的上限为10。

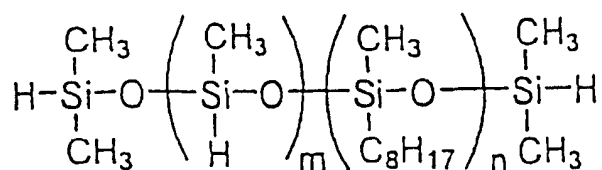
成分(α_2)具有与 SiH 基有反应性的碳碳双键之外的反应性基团也是好的。对于所述反应性基团没有特别的限制,列举有,例如,环氧基、胺基、自由基聚合性不饱和基团、羧基、异氰酸酯基、羟基、烷氧基甲硅烷基等。在有上述反应性基团的场合,所得到的硬化性组合物的粘合性容易变高,所得到的硬化物的强度容易变高。从粘合性变得更高来说,上述反应性基团中以环氧基团为优选。还有,就所得到的硬化物的耐热性容易变高来说,平均1个分子中有1个或1个以上的上述反应性基团为优选。具体列举有,单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸烯丙氧基乙基酯、丙烯酸烯丙氧基乙基酯、乙烯基三甲氧基硅烷等。

成分(α)无论是单独使用还是2种或2种以上组合使用都行。

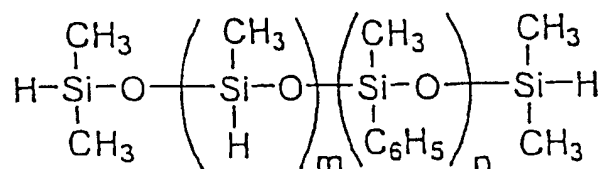
(成分(β))

成分(β)是1个分子中至少有2个SiH基的链状和/或环状的聚有机硅氧烷。具体列举如下。

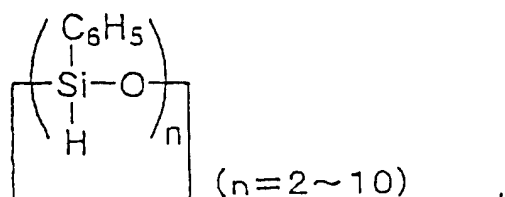
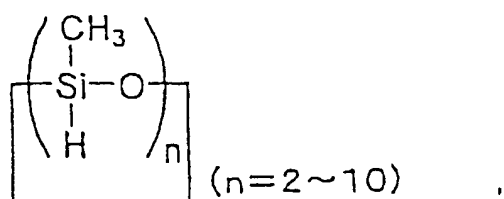
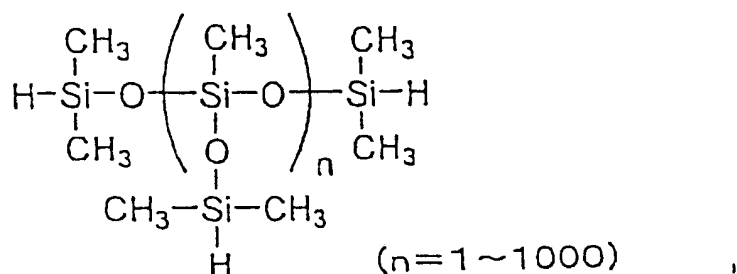
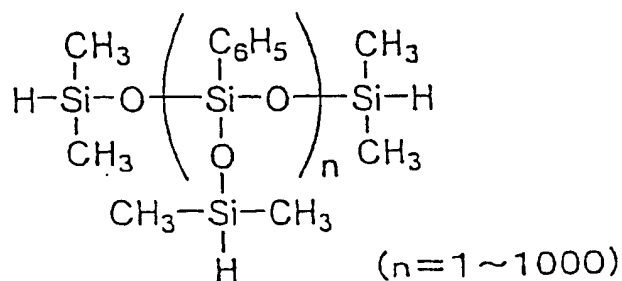




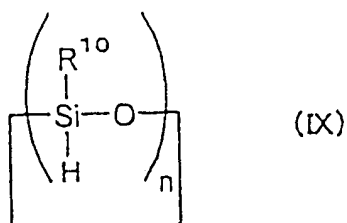
($m=1\sim1000$, $n=0\sim1000$) ,



($m=1\sim1000$, $n=0\sim1000$) ,



从与成分(α)的相容性容易变成良好的观点出发, 以下述通式(IX):



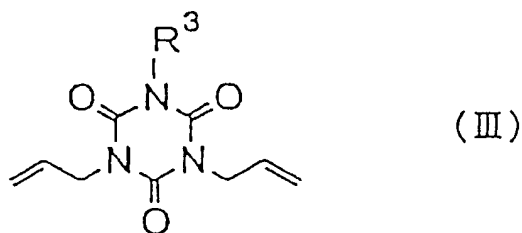
(式中的 R^{10} 表示碳原子数 1~6 的有机基团, n 表示 3~10 的数)表示的 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的环状聚有机硅氧烷为优选。

通式(IX)表示的化合物中的取代基 R^{10} 优选的是构成元素不含 C、H 和 O 以外元素的取代基, 烃基为更优选, 甲基为进一步优选。

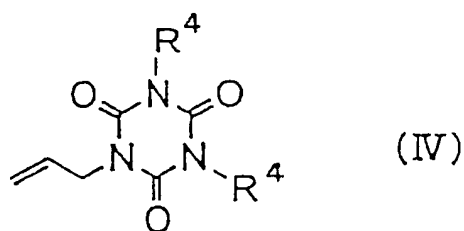
从容易获得等考虑, 通式(IX)表示的化合物以 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷为优选。

成分(β)无论单独使用还是 2 种或 2 种以上组合使用均好。

从提高力学特性观点说, 优选的成分(B)可以是, 由以下述通式(III):



(式中 R^3 表示氢原子或没有可以发生氢化硅烷化反应的官能团的有机基团)与 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应可以得到的化合物, 和/或由以下述通式(IV):



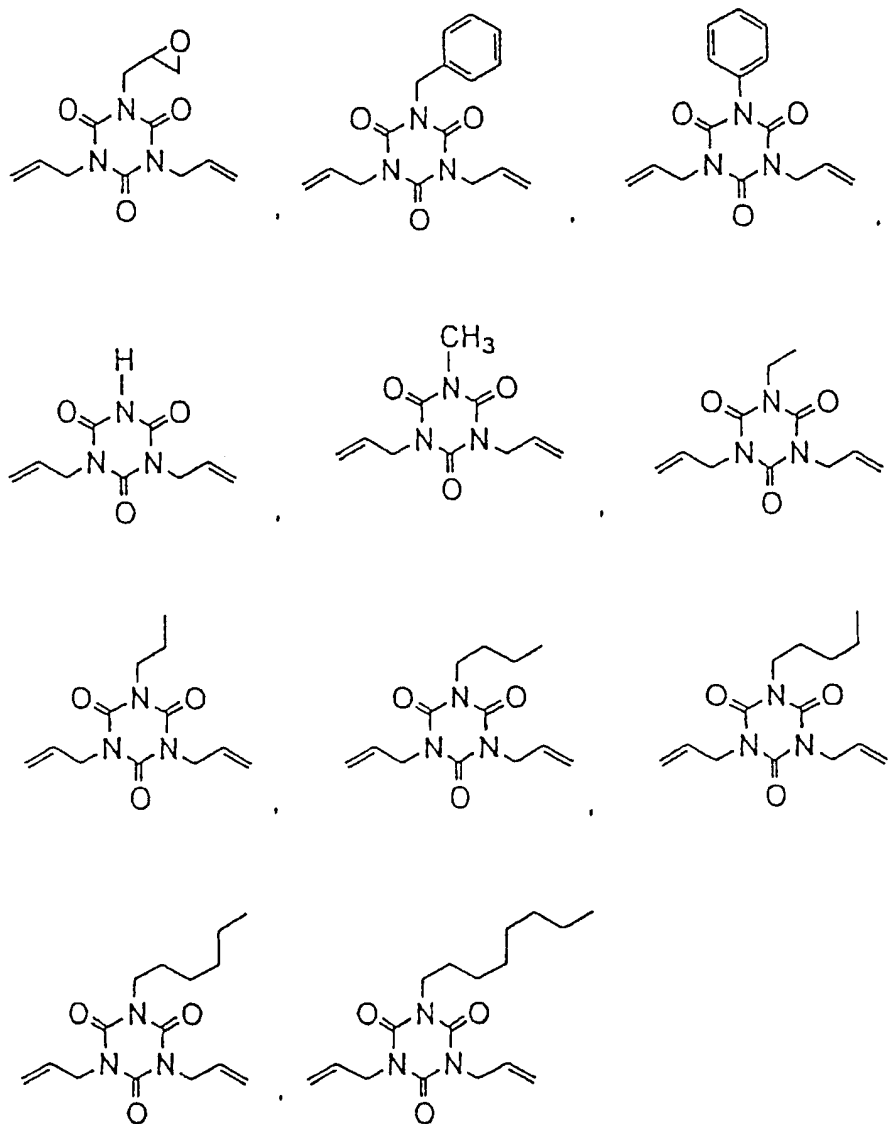
(式中 R^4 表示氢原子或没有可以发生氢化硅烷化反应的官能团的有机基团, 各个 R^4 相同或不同均可)与 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应可以得到的化合物。

所述可以发生氢化硅烷化反应的官能团是指与 SiH 基有反应性的碳碳不饱和键和 SiH 基。

R^3 和 R^4 只要是氢原子或没有上述官能团的有机基团的话, 就没有特别

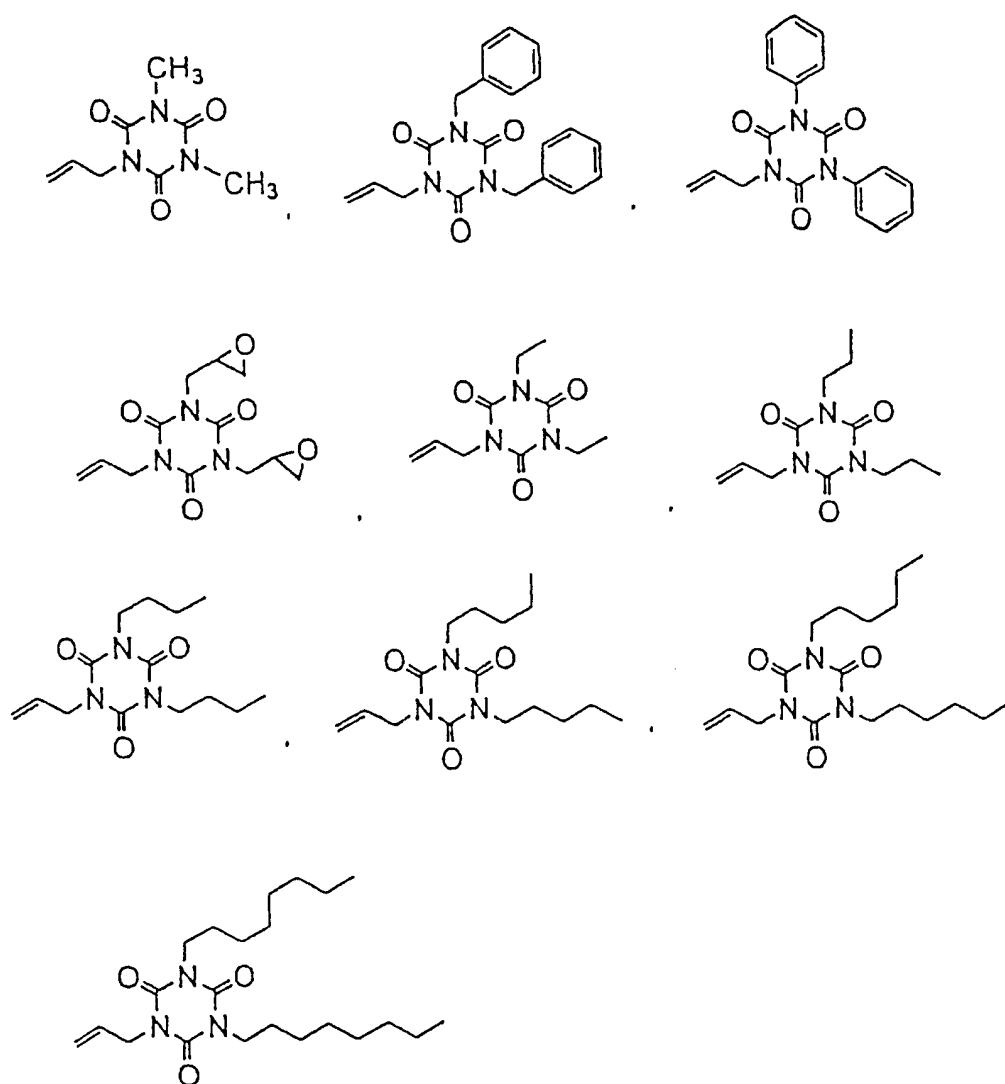
的限制,以氢原子或碳原子数 1~50 的一价有机基团为优选,氢原子或碳原子数 1~20 的一价有机基团为更优选,氢原子或碳原子数 1~10 的一价有机基团为进一步优选。具体列举的有,烃基、有环氧结构的有机基团等。

对于以上述通式(III)表示的化合物没有特别的限制,例如,下述列举的化合物等。



其中,从力学特性与粘合性可以兼备出发,以二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯为特别优选。

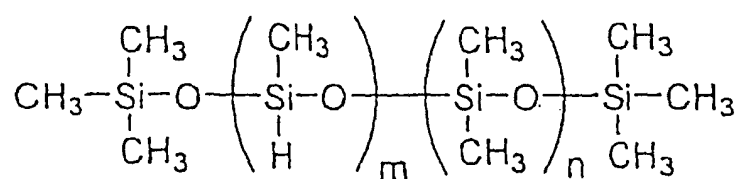
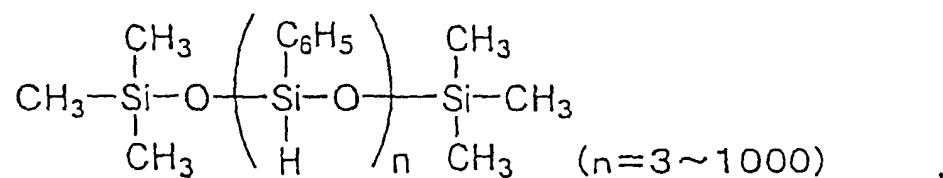
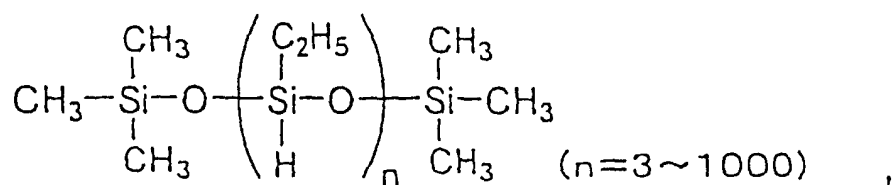
对于以上述通式(IV)表示的化合物没有特别的限制,例如,下述列举的化合物等。



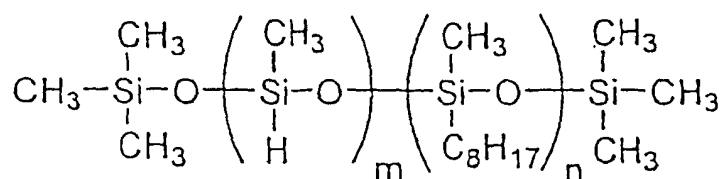
其中，从力学特性与粘合性可以兼备出发，以单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯为特别优选。

作为与以上述通式(III)表示的化合物进行氢化硅烷化反应的 1 分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物，列举有上述物质。

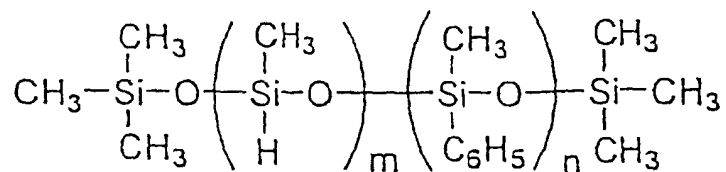
作为与以上述通式(IV)表示的化合物进行氢化硅烷化反应的、1 分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物，以链状和/或环状聚有机硅氧烷为优选，具体列举的是下述表示的结构的化合物。



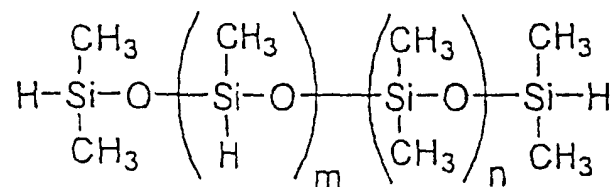
$(m=3\sim 1000, n=0\sim 1000) \quad ,$



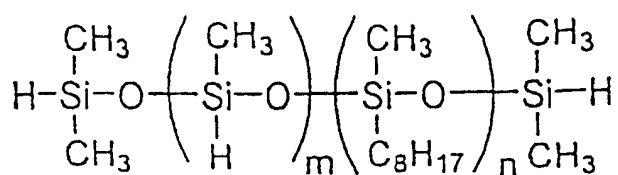
$(m=3\sim 1000, n=0\sim 1000) \quad ,$



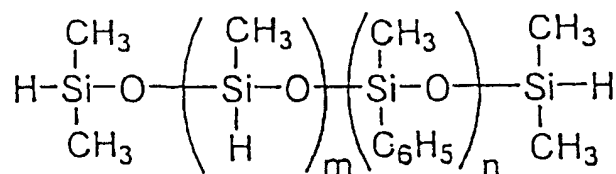
$(m=3\sim 1000, n=0\sim 1000) \quad ,$



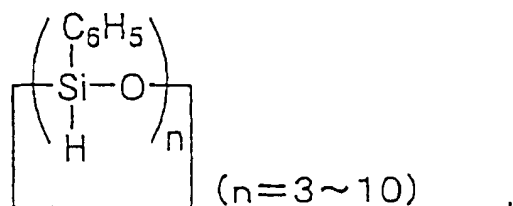
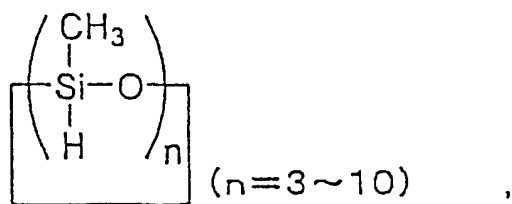
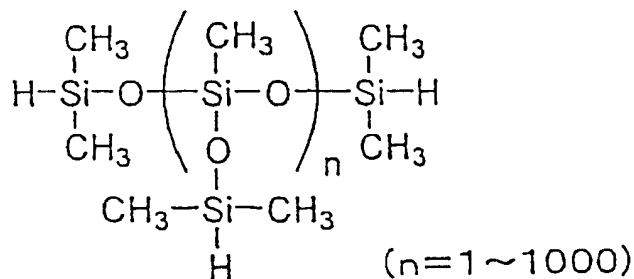
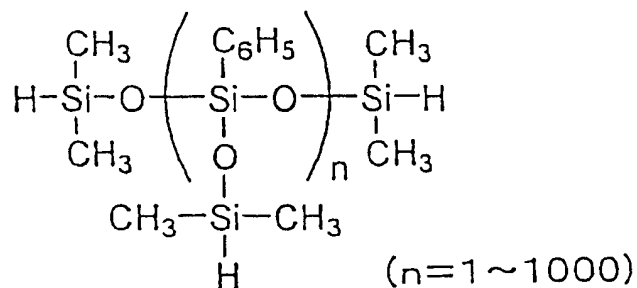
$(m=1\sim 1000, n=0\sim 1000) \quad ,$



($m=1\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$) ,



($m=1\sim 1000$ 、 $n=0\sim 1000$) ,



从与上述通式(IV)表示的化合物的相容性容易变得良好的观点出发,以由上述通式(IX)表示的、在1个分子中至少有3个SiH基的环状聚有机硅氧

烷为优选。

作为成分(α)与成分(β)的反应物的成分(B)的例子,可以列举的有,双酚A 二烯丙基醚与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、乙烯基环己烯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二乙烯基苯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二环戊二烯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、烯丙基缩水甘油基醚与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、 α -甲基苯乙烯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、三烯丙基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二烯丙基单甲基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二烯丙基单乙基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二烯丙基单丙基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二烯丙基单苯基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、二烯丙基单苄基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、单烯丙基二甲基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、单烯丙基二乙基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、单烯丙基二丙基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、单烯丙基二苄基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物等。从耐热性、耐光性观点出发,以三烯丙基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物为优选。从高韧性、高透明性考虑,以二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物为优选。从高韧性、粘合性考虑,以二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯与 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的反应物为优选。

(成分(α)与成分(β)的反应)

现在来说明有关作为成分(B),在使用可以使成分(α)与成分(β)进行氢化硅烷化反应得到的化合物的场合的、成分(α)与成分(β)的氢化硅烷化反应。

而且,在使成分(α)与成分(β)进行氢化硅烷化反应时,有得到含有本发明的成分(B)的多个化合物的混合物的情况,并可以不从其中分离成分(B)而是以原样的混合物直接使用并制成本发明的硬化性组合物。

在使成分(α)与成分(β)进行氢化硅烷化反应场合的成分(α)与成分(β)的

混合比例没有特别的限制,但考虑到由得到的成分(B)与成分(A)的氢化硅烷化所得到的硬化物的强度考虑时,成分(B)的 SiH 基多为优选,因此,混合的成分(α)中的与 SiH 基有反应性的碳碳双键总数(X)与所混合的成分(β)中的 SiH 基的总数(Y)之比 $Y/X \geq 2$ 为优选, $Y/X \geq 3$ 为更优选。还有,为了使成分(B)与成分(A)的相溶性容易变得更好,优选 $10 \geq Y/X$, $5 \geq Y/X$ 为更优选。

在成分(α)与成分(β)的氢化硅烷化反应时,使用适当的催化剂也是好的。作为催化剂,只要是对氢化硅烷化反应有催化活性的催化剂,就没有特别的限制。列举的有,例如,铂的单体、氧化铝、二氧化硅、炭黑等载体上担载固体铂的物质、铂氯酸、铂氯酸与醇、醛、酮等的络合物、铂-烯烃络合物(例如, $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$)、铂-乙烯基硅氧烷络合物(例如, $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$)、铂-膦络合物(例如, $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)、铂-磷酸酯络合物(例如, $\text{Pt}[\text{P}(\text{Oph})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$) (式中, Me 表示甲基、Bu 表示丁基、Vi 表示乙烯基、Ph 表示苯基, n、m 表示整数。)、二羰基二氯铂、カールシュテット(Karstedt)催化剂、在アッシュビー(Ashby)的美国专利第 3159601 号和 3159662 号说明书中所述的铂-烃复合物、ラモロ-(Lamoreaux)的美国专利第 3220972 号说明书中所述的铂醇化物催化剂等。进而,モディック(Modic)的美国专利第 3516946 号说明书中所述氯化铂-烯烃复合物也是在本发明中有用的。

除了铂化合物之外的催化剂的例子列举有, $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等。

就催化剂活性而言,这些中间以氯铂酸、铂-烯烃络合物、铂-乙烯基硅氧烷络合物等为优选。上述催化剂无论单独使用还是 2 种或 2 种以上合并使用都行。

对于催化剂的加入量没有特别的限制,为了有足够的硬化性而且把硬化组合物的成本压得较低,优选的加入量的下限是相对于 1mol 成分(β)的 SiH 基的 10^{-8}mol 为优选,以 10^{-6}mol 为更优选,加入量的上限是相对于 1mol 成分(β)的 SiH 基的 10^{-1}mol 为优选,以 10^{-2}mol 为更优选。

上述催化剂可以与助催化剂合并使用,作为所述助催化剂的例子列举有,例如,三苯基膦等磷系化合物、马来酸二甲酯等 1,2-二酯类化合物、2-羟基-2-甲基-1-丁炔等炔醇类化合物、单体硫等硫系化合物、三乙胺等胺类化合物等。助催化剂的加入量没有特别的限制,优选的加入量的下限相对

于 1mol 上述催化剂为 10^{-2} mol, 以 10^{-1} mol 为更优选, 加入量的上限是 10^2 mol 为优选, 以 10mol 为更优选。

反应时的成分(α)、成分(β)和催化剂的混合方法可以是各种方法, 但以把混合了催化剂的成分(α)与成分(β)混合的方法为优选。把催化剂混合到成分(α)与成分(β)的混合物中的方法难以控制反应。在成分(β)与催化剂的混合物中与成分(α)混合的方法, 由于催化剂存在下成分(β)与已经混入的水分有反应性而变质。

反应温度可以做各种设定, 优选的温度范围之下限是 30°C , 更优选 50°C , 优选的温度范围的上限是 200°C , 150°C 为更优选。反应温度低时, 为了充分反应其反应时间就要长, 而反应温度高则不实用。反应在一定温度下进行为好, 但根据需要采用多阶段或连续变温也行。

反应时间、反应压力可以根据需要而做各种设定。

在氢化硅烷化反应时使用溶剂也行。可以使用的溶剂只要不阻碍氢化硅烷化反应, 则没有特别的限制, 如果具体示例的话, 可以合适使用的有, 苯、甲苯、己烷、庚烷等烃类溶剂、四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,3-二氧杂戊环、二乙基醚等醚类溶剂、丙酮、甲乙酮等酮类溶剂、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤代物类溶剂。溶剂也可以以 2 种或 2 种以上的混合溶剂来使用。优选的溶剂有, 甲苯、四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环、氯仿。溶剂的用量可以适当设定。

此外, 为了控制反应性的目的等, 也可以用各种添加剂。

也可以在成分(α)与成分(β)反应之后把溶剂、未反应的成分(α)和/或成分(β)除去。由于除去了这些挥发分, 所得到的成分(B)中没有挥发分, 故与成分(A)硬化时, 就会难以因挥发分的挥发带来发生孔隙、开裂问题。除去的方法列举有, 例如, 除了减压脱去挥发分之外, 有用活性炭、硅酸铝、硅胶等处理。在减压脱去挥发分时, 以低温处理为优选。此时, 优选的温度上限是 100°C , 60°C 为更优选。高温处理容易伴随有增粘等变质。

成分(A)与成分(B)的混合比例, 只要是不失去必要的强度, 就没有特别的限制, 成分(B)中的 SiH 基的数目(Y)与成分(A)中的碳碳双键数(X)之比以在 $3.0 \geq Y/X \geq 0.5$ 范围为优选, 在 $2.5 \geq Y/X \geq 0.7$ 范围为更优选, 在 $2.0 \geq Y/X \geq 0.8$ 范围为进一步优选, 在 $1.80 \geq Y/X \geq 0.9$ 范围为特别优选。在 $3.0 < Y/X$ 时, 有得不到充分的硬化性而得不到足够强度的情况, 而 $Y/X < 0.7$ 时, 碳碳双键

过剩，成为带色的原因。

下面来说明本发明的第一点的成分(C)。

作为成分(C)氢化硅烷化催化剂，只要是具有催化氢化硅烷化反应的活性的话，就没有特别的限制，例如，单体铂、氧化铝、二氧化硅、炭黑等载体担载了固体铂的物质、氯铂酸、氯铂酸与醇、醛、酮等的络合物、铂-烯烃络合物(例如， $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2(\text{PPh}_3)_2$ 、 $\text{Pt}(\text{CH}_2=\text{CH}_2)_2\text{Cl}_2$)、铂-乙基硅氧烷络合物(例如， $\text{Pt}(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}[(\text{MeViSiO})_4]_m$)、铂-膦络合物(例如， $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$)、铂-磷酸酯络合物(例如， $\text{Pt}[\text{P}(\text{Oph})_3]_4$ 、 $\text{Pt}[\text{P}(\text{OBu})_3]_4$) (式中，Me表示甲基、Bu表示丁基、Vi表示乙烯基、Ph表示苯基，n、m表示整数。)、二烷基二氯铂、Karstedt催化剂、在Ashby的美国专利3159601号和3159662号说明书中所述的铂-烃复合物、Lamoreaux的美国专利3220972号说明书中所述的铂醇化物催化剂等。进而，Modic的美国专利3516946号说明书中所述的氯化铂-烯烃复合物也是在本发明中有用的。

除了铂化合物之外的氢化硅烷化催化剂的例子有， $\text{RhCl}(\text{PPh})_3$ 、 RhCl_3 、 RhAl_2O_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等。

就催化剂活性而言，这些中间以氯铂酸、铂-烯烃络合物、铂-乙基硅氧烷络合物等为优选。上述氢化硅烷化催化剂无论单独使用还是2种或2种以上合并使用都行。

对于氢化硅烷化催化剂的加入量没有特别的限制，为了有足够的硬化性而且把硬化组合物的成本压得较低，优选的加入量的下限相对于1mol成分(B)的SiH基为 10^{-8}mol 为优选，以 10^{-6}mol 为更优选，加入量的上限相对于1mol成分(B)的SiH基为 10^{-1}mol 为优选，以 10^{-2}mol 为更优选。

下面来说明本发明的第一点的成分(D)。

成分(D)是硅烷偶合剂和/或含环氧基团化合物。作为所述硅烷偶合剂，只要是在分子中具有与有机基团有反应性的官能团和水解性硅基各至少1个的化合物，就没有特别的限制。对于与有机基团有反应性的官能团没有特别的限制，但从处置特性来说，以从环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、乙烯基和氨基甲酸酯基中选出的至少1个官能团为优选，而从硬化性和粘性考虑，以环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯

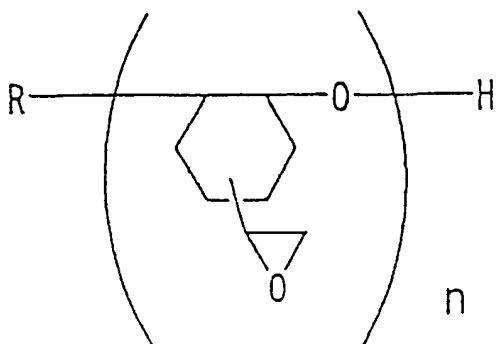
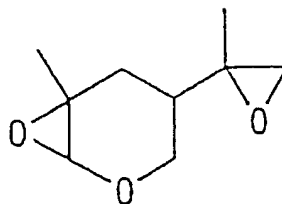
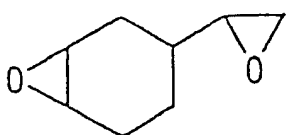
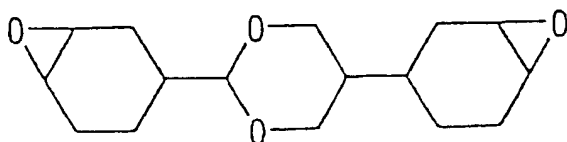
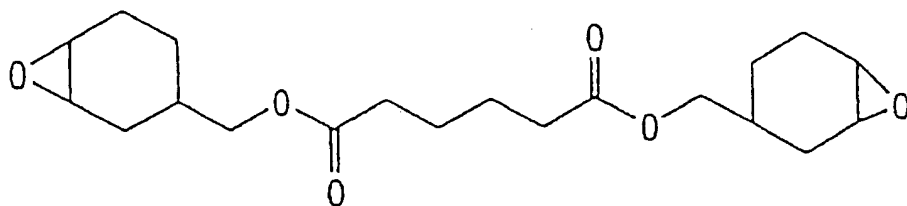
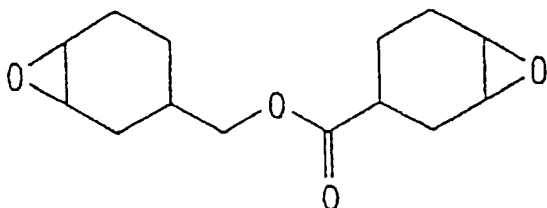
酰基为特别优选。对于水解性硅基没有特别的限制，从处置特性来说，优选烷氧基甲硅烷基，而从反应性考虑，以甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基为特别优选。

优选的硅烷偶合剂可以示例的有，3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等有环氧基团的烷氧基硅烷类；3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基三乙氧基硅烷等有甲基丙烯酰基或丙烯酰基的烷氧基硅烷类。

对于硅烷偶合剂的加入量并没有特别的限制，可以做各种设定，相对于 100 重量份[成分(A) + 成分(B)]，其优选的加入量的下限是 0.1 重量份，更优选 0.5 重量份，优选的加入量的上限是 50 重量份，25 重量份为更优选。加入量少时，难以显示出改善粘合性的效果，而加入量多时有对硬化物的物性产生恶劣影响的情况。

对于含有环氧基团的化合物没有特别的限制，列举有，例如，把酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、双酚 F 二缩水甘油醚、双酚 A 二缩水甘油醚、2,2'-二(4-缩水甘油基氧环己基)丙烷、3,4-环氧基环己基甲基-3,4-环氧基环己基羧酸酯、乙烯基环己烯二氧化物、2-(3,4-环氧基环己基)-5,5-螺-(3,4-环氧基环己烷)-1,3-二氧六环、己二酸二(3,4-环氧基环己基)酯、1,2-环丙烷二羧酸二缩水甘油基酯、三缩水甘油基异氰脲酸酯、单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯、二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯等环氧树脂用六氢化苯二甲酸酐、甲基六氢化苯二甲酸酐、三烷基四氢化苯二甲酸酐、氢化甲基降冰片烯二酸酐（水素メチルナジック酸无水物）等脂肪酸酐硬化的物质；双酚 A 型环氧树脂；双酚 F 型环氧树脂；四溴双酚 A 的缩水甘油醚等溴化环氧树脂；酚醛清漆型环氧树脂；双酚 A 丙烯氧化物的加成物的缩水甘油醚等缩水甘油醚型环氧树脂；芳香族羧酸与环氧氯丙烷的反应物、芳香族羧酸加氢物与环氧氯丙烷的反应物等缩水甘油酯型环氧树脂；N,N-二缩水甘油基苯胺、N,N-二缩水甘油基邻甲苯胺等缩水甘油基胺型环氧树脂；氨基甲酸酯改性环氧树脂；加氢双酚 A 型环氧

树脂、



R是烷基或三羟甲基丙烷残基
n是1-20的整数

等脂环式系环氧树脂；三缩水甘油基异氰脲酸脂；聚亚烷基二醇二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚等多元醇的缩水甘油醚类；乙内酰脲型环氧树脂；石油树脂等不饱和聚合物的环氧化物等。环氧化合物或必要的硬化剂各自

单独使用或 2 种或 2 种以上组合使用均可。

对于含环氧基团的化合物的加入量并没有特别的限制，可以做各种设定，但相对于 100 重量份[成分(A)+成分(B)]，其优选的加入量的下限是 0.1 重量份，更优选 0.5 重量份，优选的加入量的上限是 50 重量份，25 重量份为更优选。加入量少时，难以显示出改善粘合性的效果，而加入量多时有对硬化物的物性产生恶劣影响的情况。

硅烷偶合剂单独使用也行，2 种或 2 种以上组合使用也行。含环氧基团的化合物单独使用也行，2 种或 2 种以上组合使用也行。还有，把硅烷偶合剂与含环氧基团的化合物合并使用也行。

下面来说明本发明的第一点的成分(E)。

作为成分(E)硅醇缩合催化剂，只要是具有水解性硅基的缩合反应的活性就没有特别的限制，其中，从可以提高粘合性和/或稳定化考虑，以有机铝化合物、硼酸酯、钛系化合物为优选。从降低硬化时以及高温下的带色方面看，以有机铝化合物、硼酸酯为更优选，硼酸酯为特别优选。

对硅醇缩合催化剂的用量没有特别的限制，可以做各种设定，但相对于 100 重量份成分(D)，其优选的加入量的下限是 0.1 重量份，更优选 1 重量份，优选的加入量的上限是 50 重量份，30 重量份为更优选。加入量少时，难以显示出改善粘合性的效果，而加入量多时有对硬化物的物性产生恶劣影响的情况。

对于所述有机铝化合物没有特别的限制，列举有，例如，三甲氧基铝、三乙氧基铝、三异丙氧基铝、三正丙氧基铝、仲丁氧基·二异丙基氧基铝、三仲丁基氧基铝等铝的醇化物；环烷酸、硬脂酸、辛酸、安息香酸等有机酸的铝盐；乙酰乙酸乙酯·二异丙醇合铝、乙酰乙酸乙酯·二异丁醇合铝、三(乙酰乙酸乙酯)合铝、二乙酰乙酸乙酯·单乙酰丙酮合铝、三(乙酰丙酮)合铝、铝螯合物 M(川研精细化学制造的乙酰乙酸烷基酯·二异丙醇合铝)等铝螯合物等。从反应性、与基材的粘合性·粘附性的观点考虑，以铝螯合物和铝醇化物为优选，从与氢化硅烷化硬化反应的相容性考虑，以三(乙酰乙酸乙酯)合铝为更优选。

对于所述硼酸酯没有特别的限制，以下述通式(X)或(XI)表示的化合物为优选。



(式中, R^{II} 表示碳原子数 1~48 的有机基团(以构成元素中不含 C、H 和 O 以外元素的基团为优选, 烃基更优选), 多个 R^{II} 相同或不同都行。)

硼酸酯的具体例子列举有, 硼酸三-2-乙基己基酯、硼酸三正十八烷基酯、硼酸三正辛酯、硼酸三苯酯、硼酸三亚甲基酯、硼酸三(三甲基甲硅烷基)酯、硼酸三正丁酯、硼酸三仲丁酯、硼酸三叔丁酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三烯丙基酯、硼酸三乙酯、硼酸三甲酯、硼甲氧基乙氧基化物(ほう素メトキシエトキサイド)等。

从获得方便考虑, 以硼酸三甲酯、硼酸三乙酯、硼酸三正丁酯为优选, 硼酸三甲酯为进一步优选。

从可以抑制硬化时的挥发性考虑, 以硼酸三正十八烷基酯、硼酸三正辛酯、硼酸三苯酯、硼酸三亚甲基酯、硼酸三(三甲基甲硅烷基)酯、硼酸三正丁酯、硼酸三仲丁酯、硼酸三叔丁酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丙酯、硼酸三烯丙基酯、硼甲氧基乙氧基化物为优选, 硼酸三正十八烷基酯、硼酸三叔丁酯、硼酸三苯酯、硼酸三正丁酯为进一步优选。

从抑制挥发性和作业性考虑, 以硼酸三正丁酯、硼酸三异丙酯、硼酸三正丙酯为优选, 硼酸三正丁酯为进一步优选。

从在高温下低带色性考虑, 以硼酸三乙酯为优选, 硼酸三甲酯为进一步优选。

对于所述钛系化合物没有特别的限制, 列举有, 例如, 四异丙氧基钛、四丁氧基钛等四烷氧基钛类; 四乙酰丙酮合钛(チタンテトラアセチルアセトナート)等钛螯合物类; 有羟基乙酸(オキシ醋酸)和乙二醇等的残基的一般钛酸盐偶合剂等。

成分(E)可以单独还是 2 种或 2 种以上合并使用均可。

接下来说明本发明的第一点中的任意成分。

根据需要, 在本发明的硬化性组合物中还可以含有硅醇源化合物; 羧酸类和/或酸酐类; 硬化延迟剂; 热硬化性树脂; 热塑性树脂; 填充剂; 防老化剂; 自由基抑制剂; 紫外线吸收剂; 粘性改进剂等。

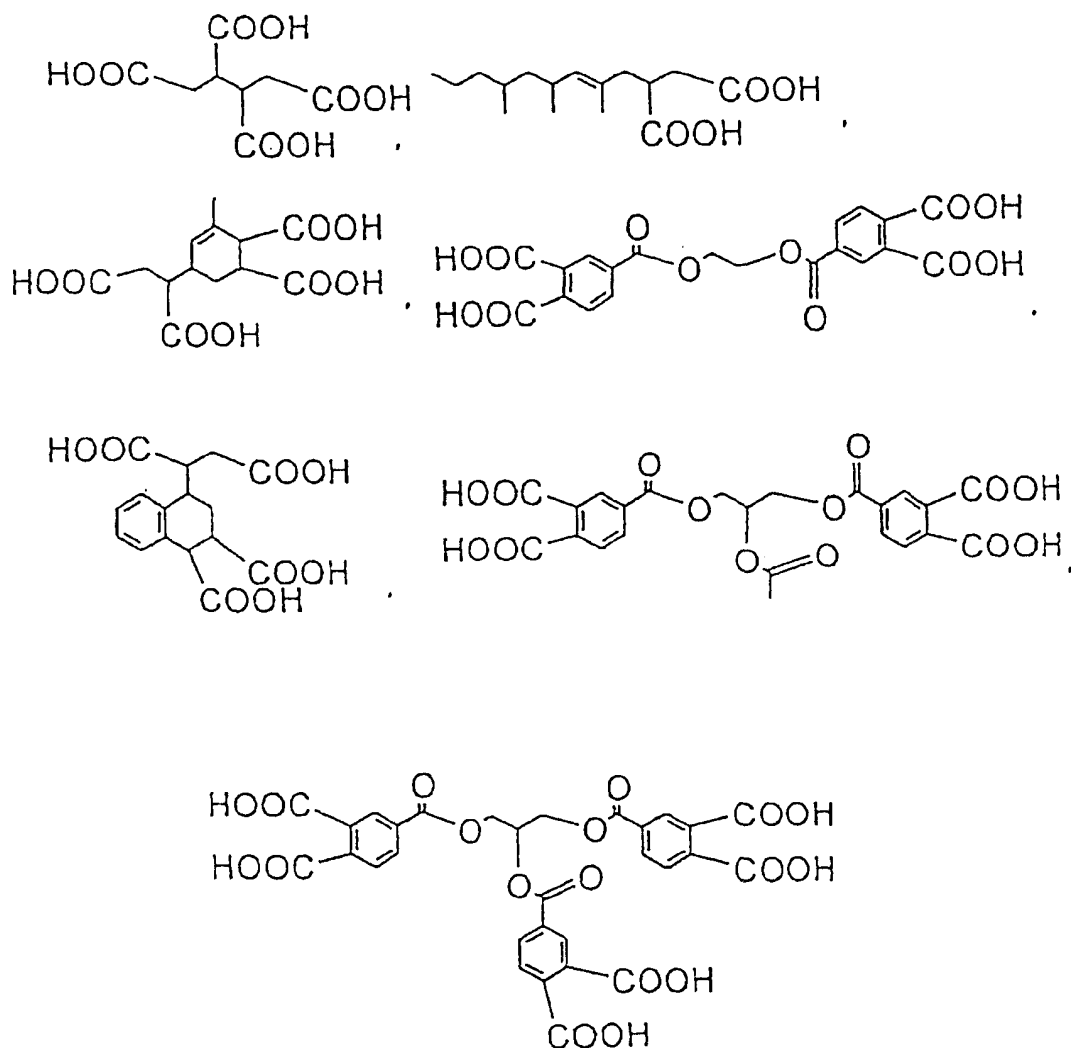
在本发明的硬化性组合物中配合了硅醇源化合物, 可以进一步提高改

善粘合性的效果，从而可以谋求粘合性更进一步提高和/或稳定化。对于所述硅醇源化合物没有特别的限制，可以列举的有，例如，三苯基硅醇、二苯基二羟基硅烷等硅醇化合物、二苯基二甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷等烷氧基硅烷类等。

对于在使用硅醇源化合物时的用量没有特别的限制，可以做各种设定，但相对于 100 重量份成分(D)，其优选的加入量的下限是 0.1 重量份，更优选 1 重量份，优选的加入量的上限是 50 重量份，30 重量份为更优选。加入量少时，难以显示出改善粘合性的效果，而加入量多时有对硬化物的物性产生恶劣影响的情况。

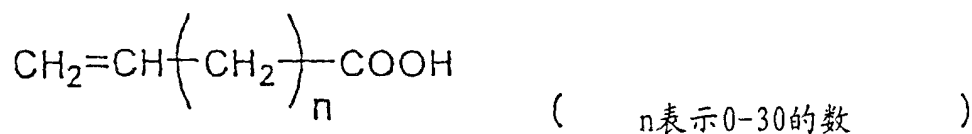
所述硅醇源化合物单独或是 2 种或 2 种以上合并使用均可。

本发明的硬化性组合物中配合了羧酸类和/或酸酐类可以提高成分(D)的效果，使粘合性更提高一步和/或稳定化。对于所述羧酸类和酸酐类没有特别的限制，例如，列举有，



2-乙基己酸、环己酸、环己烷二羧酸、甲基环己烷二羧酸、四氢化苯二甲酸、甲基四氢化苯二甲酸、甲基 4-降冰片烯-1,2-二酸(ハイミツク酸)、降冰片烷二羧酸、氢化甲基降冰片烯二酸(ナジツク酸)、马来酸、乙炔二羧酸、乳酸、苹果酸、柠檬酸、酒石酸、安息香酸、羟基安息香酸、月桂酸、苯二甲酸、苯偏三甲酸、均苯四酸、萘甲酸、萘二羧酸、它们的单独或复合酸酐等。

在上述羧酸和酸酐类中，从由于具有氢化硅烷化反应性的硬化物着色的可能性小、难以损伤所得到的硬化物的物性考虑，以含有与 SiH 基有反应性的碳碳双键者为优选。作为优选的羧酸类和酸酐类，列举有，例如，



四氢化苯二甲酸、甲基四氢化苯二甲酸、它们的单独和复合酸的酸酐等。

对于在使用所述羧酸类和/或酸酐类时的用量没有特别的限制，可以做各种设定，相对于 100 重量份成分(D)，其优选的加入量的下限是 0.1 重量份，更优选 1 重量份，优选的加入量的上限是 50 重量份，10 重量份为更优选。加入量少时，难以显示出改善粘合性的效果，而加入量多时有对硬化物的物性产生恶劣影响的情况。

所述羧酸类和/或酸酐类单独或 2 种或 2 种以上合并使用均可。

在本发明的硬化性组合物中，以改善保存稳定性为目的，或者以调整制造过程中的氢化硅烷化反应的反应性为目的，可以配合硬化延迟剂。对于硬化延迟剂没有特别的限制，列举有，例如，含有脂肪族不饱和键的化合物、有机磷化合物、含硫化合物、含氮化合物、锡系化合物、有机过氧化物等。

作为含脂肪族不饱和键的化合物的例子有，2-羟基-2-甲基-3-丁炔、2-羟基-2-苯基-3-丁炔、1-乙炔基-1-环己醇等炔丙醇类、烯-炔化合物类、马来酸二甲酯等马来酸酯类等。作为有机磷化合物，可例示的有三苯膦等三有机基膦类、二有机基膦类、有机基膦类、三有机基磷酸酯类等。作为含硫化合物可例示的有单体硫、有机硫醇类、二有机硫化物类、硫化氢、苯并噻唑、苯并噻唑二硫化物等。作为含氮化合物的例子有氨、1~3 级烷基胺类、芳香胺类、尿素、胍等。作为锡系化合物有卤化亚锡的二水合物、羧酸亚锡等。作为有机过氧化物的例子有二叔丁基过氧化物、二异丙基过氧化物、过氧化苯甲酰、过安息香酸叔丁酯等。

从延迟活性良好、原料容易得到的观点出发，上述硬化延迟剂中，以苯并噻唑、噻唑、马来酸二甲酯、2-羟基-2-甲基-3-丁炔、1-乙炔基-1-环己醇为优选。

对于上述硬化延迟剂的加入量没有特别的限制，可以做各种设定，但相对于 1mol 氢化硅烷化催化剂，优选的加入量的下限是 10^{-1} mol，更优选 1mol，优选的加入量的上限是 10^3 mol，50mol 为更优选。

还有，这些硬化延迟剂单独或 2 种或 2 种以上合并使用均可。

在本发明的硬化性组合物中，以改性它的特性等为目的，也可以配合热硬化性树脂。对于所述热硬化性树脂没有特别的限制，列举有，例如，异氰酸酯-酯树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨酯树脂、双马来酰亚胺树脂等。

对于上述热硬化性树脂的加入量并没有特别的限制，优选的使用量的下限是硬化性组合物总量的 5wt%，更优选 10wt%，优选的使用量的上限是硬化性组合物中的 50wt%，30wt% 为更优选。加入量少时，难以得到粘合性等目的的效果，而加入量多时容易变脆。

所述热硬化性树脂可以单独使用，也可以多种合并使用。

在本发明的硬化性组合物中配合了上述热硬化性树脂的场合，可以把热硬化性树脂的树脂原料和/或被硬化的物质溶解在成分(A)和/或成分(B)中成为均匀状态进行混合；或经粉碎以粒子状态进行混合也行，还可以用溶剂溶解混合等调成分散状态也行。从所得到的硬化物容易变得更透明来说，以在成分(A)和/或成分(B)中溶解成均匀状态进行混合为优选。在此场合，可以把热硬化性树脂直接溶解在成分(A)和/或成分(B)中，也可以用溶剂等来均匀混合，或然后除去溶剂而成为均匀分散状态和/或混合状态也可以。

在把热硬化性树脂分散的场合，其平均粒径可以做种种设定，但优选的平均粒径的下限是 10nm，优选的平均粒径的上限是 10 μ m。粒子体系的分布无论是单分散还是有多个粒径峰值的分布都行，但从使硬化性组合物的粘度低、成形性能良好来说，粒径的变动系数在 10% 或 10% 以下为优选。

以改性它的特性等为目的，在本发明的硬化性组合物中配合热塑性树脂也可以。对于所述热塑性树脂没有特别的限制，列举的有，例如，甲基丙烯酸甲酯的均聚物、甲基丙烯酸甲酯与其它单体的无规、嵌段或接枝共聚物等聚甲基丙烯酸甲酯类树脂(例如日立化成社生产的オプトレッツ等)、丙烯酸丁酯的均聚物、丙烯酸丁酯与其它单体的无规、嵌段或接枝共聚物等聚丙烯酸丁酯类树脂等为代表的丙烯酸类树脂；含有以双酚 A、3,3,5-三甲基环亚己基双酚等作为单体结构的聚碳酸酯树脂等聚碳酸酯类树脂(例如，帝人社生产的 APEC 等)；降冰片烯衍生物、乙烯型单体等单独或共聚的树脂、使降冰片烯衍生物开环易位聚合的树脂、其加氢物等环烯烃类树脂(例如，三井化学社生产的 APEL、日本ゼオン社生产的 ZEONOR、ZEONEX、JSR 社生产的 ARTON 等)；乙烯与马来酰亚胺的共聚物等烯烃-

马来酰亚胺类树脂(例如, 东ソ社生产的 TI-PAS 等); 双酚 A、二(4-(2-羟基乙氧基)苯基)芴等双酚类或二乙二醇等二醇类与对苯二甲酸、间苯二甲酸等苯二甲酸类或脂肪族二酸类缩聚的聚酯等聚酯类树脂(例如, 钟纺社生产的 O-PET 等); 聚醚砜树脂、聚芳酯树脂、聚乙烯缩醛树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚酰胺树脂、聚硅氧烷树脂、氟树脂等; 天然橡胶、EPDM 等橡胶状树脂等。

上述热塑性树脂的分子中具有与 SiH 基有反应性的碳碳双键和/或 SiH 基也行。从使所得到的硬化物变得更强韧来说, 分子中平均 1 个分子有 1 个或 1 个以上与 SiH 基有反应性的碳碳双键和/或 SiH 基为优选。

上述热塑性树脂有其它的交联性基团也行。作为所述交联性基团, 列举有, 环氧基、氨基、自由基聚合性不饱和基团、羧基、异氰酸酯基、羟基、烷氧基甲硅烷基等。从所得到的硬化物的耐热性容易变得更高来说, 以平均 1 个分子中有 1 个或 1 个以上的交联性基团为优选。

对于所述热塑性树脂的分子量没有特别的限制, 从与成分(A)和成分(B)的相溶性容易变得良好而言, 数均分子量在小于或等于 10,000 为优选, 小于等于 5,000 为更优选。反之, 就使所得硬化物容易变得强韧而言, 数均分子量在等于或大于 10,000 为优选, 等于或大于 100,000 为更优选。对于分子量的分布没有特别的限制, 从混合物的粘度低、成形性能容易变得良好来说, 分子量分布在等于或小于 3 为优选, 等于或小于 2 为更优选, 等于或小于 1.5 为进一步优选。

对于所述热塑性树脂的配合量没有特别的限制, 但优选的用量的下限是硬化性组合物总量的 5wt%, 更优选 10wt%, 优选的加入量的上限是硬化性组合物中的 50wt%, 30wt%为更优选。加入量少时, 所得到的硬化物容易变脆, 而加入量多时耐热性(高温弹性模量)易变低。

所述热塑性树脂可以单独使用, 也可以多种合并使用。

在本发明的硬化性组合物中配合了所述热塑性树脂时, 可以以溶解在成分(A)和/或成分(B)中处于均匀状态进行混合, 也可以以粉碎的粒子状态进行混合, 也可以在溶剂中溶解而混合等分散状态。就得到的硬化物容易变成更透明而言, 以在溶解于成分(A)和/或成分(B)中作为均匀状态而混合为优选。在此场合, 可以把热塑性树脂直接溶解在成分(A)和/或成分(B)中, 也可以用溶剂等均匀混合, 或在其后把溶剂除去形成均匀分散状态和/或混

合状态也可以。

在把热塑性树脂分散的场合，其平均粒径可以做各种设定，但优选的平均粒径的下限是 10nm，优选的平均粒径的上限是 10 μ m。粒子分布无论是单分散还是有多个粒径峰值都行，但从使硬化性组合物的粘度低、成形性能容易变得良好来说，粒径的变动系数在小于或等于 10% 为优选。

本发明的硬化性组合物中配合了填充料也行。

对于所述填充料没有特别的限制，可以列举的有，例如，石英、烟雾二氧化硅、沉降性二氧化硅、无水硅酸、熔融二氧化硅、结晶性二氧化硅、超微粉无定形二氧化硅等二氧化硅类填充料、氮化硅、银粉、氧化铝、氢氧化铝、氧化钛、玻璃纤维、碳纤维、云母、炭黑、石墨、硅藻土、白土、粘土、滑石、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、无机气球(无机バルーン)等无机填充料；一般使用和/或已经提出的环氧类等历来作为模塑密封件的填充料的填充料等。

作为填充料，从难以使密封的半导体和电子材料损坏的观点来看，以低放射性的材料为优选。

用已经做了适当的表面处理的填充料也可以。对于所述表面处理没有特别的限制，列举的有，例如，烷基化处理，三甲基甲硅烷基化处理，聚硅氧烷处理，用偶合剂的处理等。

作为所述偶合剂的例子，列举的是硅烷偶合剂。所述硅烷偶合剂，只要是在分子中各至少有 1 个与有机基团有反应性的官能团和水解性硅基的化合物，就没有特别的限制。对于与有机基团有反应性的基团并没有特别的限制，但从处理性的观点看，以选自于环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基、异氰酸酯基、异氰脲酸酯基、乙烯基和氨基甲酸酯基中的至少 1 个官能团为优选，从硬化性和粘合性来看，以环氧基、甲基丙烯酰基、丙烯酰基为特别优选。作为水解性硅基没有特别的限制，但就处置性能而言，以烷氧基甲硅烷基为优选，从反应性看，甲氧基甲硅烷基、乙氧基甲硅烷基为特别优选。

作为优选的硅烷偶合剂的例子有，3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷等含有环氧基团的烷氧基硅烷类；3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、

3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三甲氧基硅烷、丙烯酰氧基甲基三乙氧基硅烷等有甲基丙烯酰基或丙烯酰基的烷氧基硅烷类。

在本发明的硬化性组合物中配合填充料的方法，除了在本发明的组合物中混合填充剂的方法之外，还可以列举的有，例如，把烷氧基硅烷、酰氧基硅烷、卤代硅烷等水解性硅烷单体或齐聚物和钛、铝等的金属醇盐、酰氧基化物(アシロキシド)、卤代物等加入到本发明的组合物中，在组合物中或组合物的部分反应物中反应而在组合物中生成填充料的方法。

在上述填充料中，从难以阻碍硬化反应、加大降低线膨胀系数的效果来说，以二氧化硅类填充料为优选。

从在模塑密封件的狭窄孔隙间的渗透性能容易变得良好的观点来说，上述填充料的平均粒径以等于或小于 $10\mu\text{m}$ 为优选，等于或小于 $5\mu\text{m}$ 为更优选。从在模塑密封件的狭窄孔隙间的渗透性能容易变得良好的观点来说，填充料中的粒径等于或大于 $50\mu\text{m}$ 的粒子的比例在小于或等于 1wt% 为优选，小于或等于 0.1wt% 为更优选。填充料的平均粒径和填充料中的粒径在 $50\mu\text{m}$ 或 $50\mu\text{m}$ 以上的粒子的比例可以用激光法微迹粒度分析计来测定。

上述填充料的粒径分布，可以以环氧类等历来的作为模塑密封件的填充料使用和/或已经提出的物质为代表，做各种的设定。例如，优选等于或大于 $24\mu\text{m}$ 的粒子为等于或大于 15wt% 且小于或等于 $1\mu\text{m}$ 的粒子为等于或大于 3wt%。

所述填充料的比表面积，可以以环氧类等历来的作为模塑密封件的填充料使用和/或已经提出的物质为代表，做各种的设定。例如，可以在等于或大于 $4\text{m}^2/\text{g}$ 、等于或小于 $4\text{m}^2/\text{g}$ 、等于或小于 $10\text{m}^2/\text{g}$ 等情况下任意设定。比表面积可以用 BET 法モノソブ(monosorb)比表面积测定装置来测定。

所述填充料的玻璃化率，可以从环氧类等历来的作为模塑密封件的填充料使用和/或已经提出的物质为代表，做各种的设定。例如，可以任意设定为等于或大于 97% 等。

所述填充料的形状，从模塑密封件的粘度容易变低观点看，以球形填充料为优选。

所述填充料单独或者 2 种或 2 种以上合并使用均可。

对于所述填充料的加入量没有特别的限制,从降低线膨胀系数的效果好且组合物的流动性良好的观点考虑,优选的加入量的下限是总组合物中的30wt%,50wt%为更优选,而优选的加入量的上限是总组合物中的80wt%,更优选为70wt%。

所述填充料的混合方法可以采用各种方法,但就组合物的中间原料的储存稳定性容易变得良好而言,以把成分(B)混合到在成分(A)中已经混合了成分(C)和填充料的混合物中的方法为优选。在使用把成分(A)混合到在成分(B)中已经混合了成分(C)和填充料的混合物中的方法的场合,由于成分(C)的存在和/或不存在下,成分(B)与环境中的水分和/或填充料有反应性,所以在储存中有变质的情况。

在本发明的硬化性组合物中配合防老化剂也行。对于防老化剂没有特别的限制,列举有一般使用的防老化剂,例如,柠檬酸、磷酸、硫系防老化剂等。对于硫系防老化剂没有特别的限制,列举有,例如,硫醇类、硫醇的盐类;硫化物(スルフィド)羧酸酯类、受阻酚系硫化物类等硫化物类;多硫化物类、二硫代羧酸盐类、硫脲类、硫代磷酸酯类、硫化合物、硫醛类、硫酮类、硫缩醛类、缩硫醇类、单硫代酸类、多硫代酸类、硫代酰胺类、亚砷类等。所述防老化剂单独或者2种或2种以上合并使用均可。

在本发明的硬化性组合物中配合自由基抑制剂也行。对于自由基抑制剂没有特别的限制,列举有,例如,2,6-二叔丁基-3-甲基酚(BHT)、2,2'-亚甲基二(4-甲基-6-叔丁基酚)、四(亚甲基-3(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯)甲烷等酚类自由基抑制剂;苯基-β-萘胺、α-萘胺、N,N'-仲丁基对苯二胺、吩噻嗪、N,N'-二苯基对苯二胺等胺类自由基抑制剂等。所述自由基抑制剂单独或2种或2种以上合并使用均可。

本发明的硬化性组合物中配合紫外线吸收剂也行。对于紫外线吸收剂没有特别的限制,列举有,例如,2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)癸二酸酯等。所述紫外线吸收剂单独或2种或2种以上合并使用均可。

本发明的硬化性组合物中配合粘合性改进剂也好。对于粘合性改进剂没有特别的限制,列举有,例如,一般已经使用的粘合剂、偶合剂、酚醛树脂、香豆酮-茛树脂、松香酯树脂、萜烯-酚树脂、α-甲基苯乙烯-乙烯基甲苯共聚物、聚乙基甲基苯乙烯、芳香族聚异氰酸酯等。

(荧光体)

在本发明的硬化性组合物中配合荧光体也可以。由此，吸收了从发光元件发出的光，进行波长变换，从而可以提供具有与发光元件的色调不同的色调的发光二极管。

在发光二极管中使用的荧光体可以使用主要是发蓝光的荧光体、发绿光的荧光体、发黄光的荧光体、发红光的荧光体中的至少1种或1种以上的任何荧光体。把这些荧光体加入到本发明有关的硬化性组合物中，混合一直到差不多均匀。把此混合物载置于发光元件的外围部分。此荧光体吸收来自于发光元件的光，进行波长变换，并放出与发光元件的光的波长不同的光。由此，由发光元件发出的光的一部分与从荧光体发出的光的一部分混合，就可以制作含白色的多色系发光二极管。

有各类上述那样的发蓝光的荧光体、发绿光的荧光体、发黄光的荧光体、发红光的荧光体。

作为发绿光的荧光体有，例如， $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce,Tb}$ 、 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce,Tb}$ 、 $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、(Mg、Ca、Sr、Ba中的至少1种或1种以上) $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 等。

作为发蓝光的荧光体有，例如， $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{SrCaBa})_5(\text{PO}_4)\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、(Mg、Ca、Sr、Ba中的至少1个或1个以上) $_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ 、Mn、(Mg、Ca、Sr、Ba中的至少1个或1个以上) $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu,Mn}$ 等。

发从绿光到黄光的荧光体有，至少用铈赋活的钇·铝氧化物荧光体、至少用铈赋活的钇·钆·铝氧化物荧光体、至少用铈赋活的钇·铝·石榴石氧化物荧光体以及至少用铈赋活的钇·镓·铝氧化物荧光体等(所谓YAG系荧光体)。具体说，可以使用 $\text{Ln}_3\text{M}_5\text{O}_{12}:\text{R}$ (Ln是从Y、Gd、La中选出的至少一种或一种以上。M是含Al、Ca中的至少任何1种。R是镧系。)、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Ga}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_5\text{O}_{12}:\text{R}$ (R是从Ce、Tb、Pr、Sm、Eu、Dy、Ho中选出的至少1种或1种以上。 $0 < \text{R} < 0.5$ 。)。

发红光的荧光体有，例如， $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 等。

不过，发绿、蓝、黄、红光的荧光体并不限于上述荧光体，可以使用各种荧光体。

在本发明的组合物中，除了上述成分之外，在不损及本发明的目的和

效果的范围内,可以添加着色剂、脱模剂、阻燃剂、阻燃助剂、表面活性剂、消泡剂、乳化剂、调平剂、防止开裂剂、离子捕集剂、蓄积(チケソ)性赋予剂、粘附性赋予剂、保存稳定改进剂、防臭氧老化剂、光稳定剂、增粘剂、增塑剂、反应性稀释剂、抗氧化剂、热稳定剂、导电性赋予剂、抗静电剂、放射线隔断剂、成核剂、磷系过氧化物分解剂、润滑剂、颜料、金属钝化剂、热导性赋予剂、物性调整剂等。

本发明的硬化性组合物也可以在溶剂中溶解使用。对于可以使用的溶剂没有特别的限制,列举的有,例如,苯、甲苯、己烷、庚烷等烃类溶剂、四氢呋喃、1,4-二氧六环、1,3-二氧杂戊环、乙醚等醚类溶剂、丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮类溶剂、氯仿、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤系溶剂等。其中,以甲苯、四氢呋喃、1,3-二氧杂戊环、氯仿为优选。

对于溶剂的使用量没有特别的限制,可以适当设定。但相对于1g硬化性组合物,优选的使用量的下限是0.1mL,优选的使用量的上限是10mL。使用量少,难以得到用低粘度化等溶剂的效果,使用量多时,材料中残留的溶剂容易变成热开裂等的问题,而且,从成本上讲也是不利的,降低了工业应用价值。

上述溶剂单独使用或作为2种或2种以上的混合溶剂使用均可。

在本发明的硬化性组合物中,配合为改善各种发光二极管特性的添加剂也可以。作为所述添加剂没有特别的限制,例如,通过吸收来自发光元件的光而发出更长波长的荧光、用铈赋活的钇·铝·石榴石系荧光体等荧光体;吸收特定波长的上蓝剂等着色剂;为扩散光的氧化钛、氧化铝、二氧化硅、石英玻璃等氧化硅、滑石、碳酸钙、密胺树脂、CTU鸟粪胺树脂、苯并鸟粪胺树脂等无机或有机扩散材料;玻璃、硅铝酸盐等金属氧化物、氮化铝、氮化硼等金属氮化物等导热性填充料等。

均匀含有改善发光二极管特性的添加剂也可以,而含量有倾斜也可以。含上述添加剂的树脂部分可以是把在发光面的前面的模塑密封件用树脂流入模具之后,接着,使含有上述添加剂的树脂流入并作为发光面后面的模塑密封件来形成。还有,在形成模塑密封件之后,可以通过将引线端子从里外两面包上粘合带地进行包覆,在此状态下,把引线框架整体在存放上述添加剂的树脂的槽内浸渍,使发光二极管的模塑密封件的下半部分被泡没之后,提上来干燥,以形成含有上述添加剂的树脂部分。

本发明的第一点的硬化性组合物，可以是把各种成分预先混合，由组合物中的与 SiH 基有反应性的碳碳双键与 SiH 基的一部分或全部反应而使之硬化成为硬化物。

所述的混合方法可以用各种方法，不过，优选的方法是把成分(A)、成分(C)和成分(E)混合的混合物，和把成分(B)和成分(D)混合的混合物加以混合的方法。在成分(A)与成分(B)的混合物中混合成分(C)的方法中对反应的控制有困难；而把成分(B)和成分(C)和/或成分(E)混合的混合物在成分(C)和/或成分(E)的存在下促进成分(B)与水分的反应，因此在储藏中等会变质而不被选用。

在组合物反应硬化时，可以把各种成分(A)、(B)、(C)、(D)、(E)按各自必须的量一次混合并进行反应也可以，不过，也可以是，部分混合反应之后再把余下的量混合并进一步反应的方法，或，混合后控制反应条件和利用取代基的反应性能的差别使组合物中仅有一部分官能团反应(B 阶化)之后进行成型等处理进一步硬化的方法。用这些方法使成形时的粘度调整变得容易。

作为硬化的方法，可以是仅简单的混合而反应，或者加热反应也可以。从通常反应快容易得到耐热性高的材料的观点来说，用加热反应的方法为优选。

对于反应温度没有特别的限制，可以做各种设定，但优选的温度下限是 30℃，100℃为更优选，150℃为进一步优选，优选的温度上限是 300℃，250℃更优选，200℃进一步优选。反应温度低时，为使反应充分就要把反应时间延长，而反应温度高时成形加工容易变得困难。反应可以在一定的温度下进行，但可以根据需要采用多阶段或连续地改变温度。

反应时间也可以做各种设定。

反应时的压力也可以根据要求而做各种设定，可以在常压、高压或减压状态下反应。

硬化得到的光学用材料的形状也随其用途而各种各样，并没有特别的限制，可以是，例如，薄膜状、薄片状、管状、棒状、涂膜状、块状等形状。

成型的方法可以用历来的热硬化性树脂成型方法为代表的各种方法，例如，浇铸法、热压法、注模法、转移成型法、涂布法、RIM 法等成

形方法都是可以适用的。成形的模具可以适用磨砂玻璃、硬质不锈钢磨砂板、聚碳酸酯板、聚对苯二甲酸乙二醇酯板、聚甲基丙烯酸甲酯板等。还有，为了提高与成型模具的脱模性，可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚碳酸酯膜、聚氯乙烯膜、聚乙烯膜、聚四氟乙烯膜、聚丙烯膜、聚酰亚胺膜等。

根据需要，可以在成形时实施各种处理。例如，为了抑制在成形时发生空隙，可以把组合物或部分反应组合物用离心、减压等来进行脱泡处理、热压时一下子把压力放开的处理等。

本发明的硬化性组合物可以适用作为各种光学材料。所说的本发明的光学材料通常表示用于要使可见光、红外光、紫外光、X射线、激光等光通过该材料中的用途中的材料。没有特别的限制，它可以作为，例如，彩色滤光片保护膜、薄膜场效应管 TFT 平坦化膜、衬底材料等液晶显示装置用材料；模塑密封件、芯片焊接剂(ダイボンド)等发光二极管(LED)中使用的材料。再是，本说明书中的模塑密封件是包含了模塑剂或包封剂在内的概念。

列举的还有，在液晶显示领域的衬底材料、导光板、棱镜片、偏振片、位相差片、视角补偿膜、偏光器保护膜、彩色滤光片等；在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

还可以列举的有，在 LED 装置中使用的 LED 元件的模塑密封件、LED 的模塑密封件、前面玻璃的保护膜、前面玻璃的替代材料；在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

还可以列举的有，彩色等离子显示器(PDP)的防反射膜、光学补偿膜、壳体材料、前面玻璃的保护膜、前面玻璃的替代材料等；这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。也还可以列举的有，等离子地址液晶(PALC)显示器中的衬底材料、导光板、棱镜片、偏振片、位相差片、视角补偿膜、偏光器保护膜；在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。还可以列举的有，在有机电致发光(EL)显示器中的前面玻璃保护膜、前面玻璃替代材料；在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。还列举的是，在场致发射(FED)显示器中的各种膜衬底、前面玻璃保护膜、前玻璃替代材料；在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

在光记录领域,列举的有,视盘((VD)(ビデオディスク)、CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、MO/MD、PD(相变光盘)、光卡用盘的衬底材料、拾波棱镜、保护膜;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

在光学仪器领域,列举的有,立体照相机的镜头用材料、寻像棱镜、靶标棱镜、寻像器盖、受光传感器部分;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。摄像机的摄像镜头、寻像器;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。投影电视的投影镜头、保护膜;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。光读出仪器的镜头用材料、各种膜;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

在光学部件领域,列举的有,光通讯系统的光开关外围的光纤材料、镜头、导波光路、元件;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。光连接器外围的光纤材料、环圈;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。受光运动部件、光回路部件中的镜头、导波光路;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。光电子集成电路(OEIC)外围的衬底材料、光纤材料;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

在光纤领域,列举的有,装饰显示用照明·光制导等、工业用途的传感器类、显示·标识类等、通信外用和连接家庭内的数字仪器用光纤;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

在半导体集成电路外围材料中,也可列举有LSI、超LSI材料用的微蚀刻用光刻胶材料。

在汽车、输送机领域,列举有,汽车用头灯、尾灯、室内灯等灯用材料、灯反光镜、灯的镜头、外装板·内用面板等各种内外装饰品、玻璃替代品;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。火车车辆用外装饰品、玻璃替代品;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。飞机的外装饰部件、玻璃替代品;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

在建筑领域,列举有,玻璃中间膜、玻璃替代品、太阳电池外围材料;在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。农用方面,

列举有，温室覆盖用膜。

作为下一代具有光、电功能的有机材料，列举有，有机 EL 元件的外围材料、有机光反射型元件、光-光转换器件的光增幅元件、光运算元件、有机太阳能电池的外围材料、光纤材料、元件的模塑密封件；在这些中使用的各种涂剂、保护膜、模塑密封件、粘合剂等。

<本发明的第二点>

本发明的第二点的硬化性组合物的成分(A)含有上述通式(II)表示的化合物。在本发明的第二点的硬化性组合物中，成分(A)不仅可以只由上述通式(II)表示的化合物所构成，或者也可以除了上述通式(II)表示的化合物之外，还含有在 1 个分子中至少含有 2 个与 SiH 基有反应性的碳碳双键的有机化合物。上述有机化合物是与本发明的第一点的成分(A)一样的。

本发明的第二点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样，含有成分(B)和成分(C)。本发明的第二点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样可以含有或不含有成分(D)。本发明的第二点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样可以含有或不含有成分(E)。本发明的第二点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样可以含有或不含有任意成分。

本发明的第二点的硬化性组合物可以是，把各种成分预先混合，使组合物中的与 SiH 基有反应性的碳碳双键与 SiH 基的一部分或全部反应而硬化形成硬化物。

所述的混合方法可以用各种方法，不过，优选的是把成分(A)和成分(C)混合的混合物，再与成分(B)混合的方法。在成分(A)与成分(B)的混合物中混合成分(C)的方法等难以控制反应；而把成分(B)和成分(C)混合的混合物，则因促进了成分(B)与水分的反应，因此在储藏中等会变质，所以不被选用。

关于本发明的第二点的硬化性组合物的硬化方法和成形方法与本发明的第一点的情况相同。

本发明的第二点的硬化性组合物可以在与本发明的第一点的硬化性组合物在同样的用途中使用。

<本发明的第三点>

本发明的第三点的硬化性组合物，作为成分(B)包含可由上述通式(III)

表示的化合物与 1 个分子中至少有 2 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应而得到的化合物，和/或，以上述通式(IV)表示的化合物与 1 个分子中至少有 3 个 SiH 基的化合物进行氢化硅烷化反应而得到的化合物。在本发明的第三点的硬化性组合物中，成分(B)即可以是只含上述的化合物所构成，也可以是除了上述化合物之外，还含有在 1 个分子中至少含有 2 个 SiH 基的化合物。上述 1 个分子中至少含有 2 个 SiH 基的化合物是与本发明的第一点的成分(B)一样的。

本发明的第三点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样，含有成分(A)和成分(C)。本发明的第三点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样可以含有或不含有成分(D)。本发明的第三点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样可以含有或不含有成分(E)。本发明的第三点的硬化性组合物，与本发明的第一点一样可以含有或不含有任意成分。

关于本发明的第三点的硬化性组合物的混合方法是与本发明的第二点一样的。关于本发明的第三点的硬化性组合物的硬化方法和成形方法与本发明的第一点的情况是同样的。

本发明的第三点的硬化性组合物可以在与本发明的第一点的硬化性组合物在同样的用途中使用。

<本发明的第四点>

本发明的第四点是用本发明的第一、第二和第三点的硬化性组合物封装的发光二极管。作为具体的形态是，该发光二极管是具备有发光元件、在上面形成了配置所述发光元件的外部电极的衬底以及接在此衬底上设置的模塑密封件的发光二极管，而且在以所述衬底与所述模塑密封件的接触面作为 100% 的场合，所述外部电极与所述模塑密封件的接触面作为 50%~90%，同时所述模塑密封件是作为本发明的第一点的硬化性组合物的发光二极管。

作为其它的形态，是备有发光元件、具有由配置此发光元件的底面和侧面所构成的开口部分的组件、把所述开口部分密封起来的模塑密封件的发光二极管、所述组件是如在所述开口部分的底面露出外部电极的一端那样用成形树脂一体成形的、当以所述开口部分底面的面积作为 100% 时，所述露出在所述开口部分底面的外部电极占有的面积则为 50~90%、同时所述

模塑密封件是作为本发明的第一点的硬化性组合物的发光二极管。

本发明的发光二极管可以用上述那样的组合物包覆发光元件来制造。

作为上述发光元件，并没有特别的限制，可以使用在发光二极管中使用的发光元件。列举有，例如，用所说的 MOCVD 法、HDVPE 法、液相生长法之各种方法，在根据需要设置 GaN、AlN 等缓冲层的衬底上，层压上半导体材料而制成的(发光元件)等。

对于所述衬底没有特别的限制，列举的有，例如，蓝宝石、尖晶石、SiC、Si、ZnO、GaN 单晶等。其中，从可以容易形成结晶性好的 GaN、工业利用价值高考虑，以蓝宝石为优选。

对于层压上去的半导体材料没有特别的限制，列举有，例如，GaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGaInP、GaN、InN、AlN、InGaIn、InGaAlN、SiC 等。其中，从得到高的亮度来说，以氮化物系半导体($\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$)为优选。上述半导体材料中可以含有赋活剂。

对于上述发光元件的结构没有特别的限制，可举例的是，例如，有 MIS 接合、pn 接合、PIN 接合的均接合、杂接合、双杂接合结构等，还有，也可以是单和多量子阱结构。

上述发光元件可以设置钝化层，也可以不设置。

上述发光元件上可以用历来已知的方法来形成电极。

在发光元件上的电极用各种方法与引线端子等进行电连接。对于电连接部材没有特别的限制，但优选与发光元件的电极的欧姆（オミツク）性机械的连接性能好的。列举有，使用例如，金、银、铜、铂、铝以及它们的合金等的接合线等。也可以用在树脂中填充了银、碳等导电性填充料的导电性粘合剂等。这些中，从作业性能良好出发，以铝线和金线为优选。

本发明中，以其垂直方向上显示的光度在 1cd 或 1cd 以上的发光元件为优选。用垂直方向上显示的光度在 2cd 或 2cd 以上的发光元件时，本发明的效果更显著，而用在 3cd 或 3cd 以上的发光元件时，本发明的效果更进一步明显。

对于上述发光元件的发光功率没有特别的限制，使用在 20mA 时为 1mW 或 1mW 以上的发光元件时，本发明的效果显著，用在 20mA 在 4mW 或 4mW 以上的发光元件时，本发明的效果更显著，而用在 20mA 在 5mW 或 5mW 以上的发光元件时，本发明的效果更进一步明显。

对于上述发光元件的发光波长只要在从紫外区即可，到红外区没有特别的限制，但在使用主发光的峰值波长在 550nm 或 550nm 以下的发光元件时，本发明的效果特别显著。上述发光元件无论是用一种的单色发光还是用多个的单色或多色发光都行。

对于本发明的发光二极管中使用的引线端子没有特别的限制，但以与接合线等电连接部件的粘附性能、导电性等良好的为优选。对于引线端子的电阻没有特别的限制，以在等于或小于 $300\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的为优选，等于或小于 $3\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 的为更优选。对于上述引线端子的材料没有特别的限制，但可以列举有，例如，铁、铜、铁铜合金、锡铜合金、在它们中镀有银、镍等的材料等。为了要得到良好的光扩展，把上述引线端子的光泽度作适当的调整为好。

本发明的发光二极管可以通过用本发明的第一点的硬化性组合物包覆上述发光元件而制造。所述包覆，并不限于把上述发光元件直接密封，也包括了间接包覆。具体说，可以把上述发光元件直接采用历来所用的各种方法用本发明的第一点的硬化性组合物进行密封；或者也可以用环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸类树脂、尿素树脂、聚酰亚胺树脂等的密封树脂和玻璃把发光元件密封之后，再在其上或周围用本发明的第一点的硬化性组合物进行包覆。还有，把上述发光元件用本发明的第一点的硬化性组合物密封之后，再用环氧树脂、有机硅树脂、丙烯酸类树脂、尿素树脂、聚酰亚胺树脂等进行压制(也叫密封)也行。用这些方法，也可以具有利用折射率和比重之差的棱镜效果等各种效果。

还可以用各种方法来作为密封方法。例如，用配量器和其它的方法把液体状的组合物注入到底部配置了发光元件的杯子、模腔、组件凹部等中，然后加热硬化，或者把固体状或高粘度液体状的组合物加热等使其流动，然后同样注入到组件凹部等，进一步加热等使之硬化。上述组件可以用各种材料来制成，可以列举有，例如，聚碳酸酯树脂、聚苯硫醚树脂、环氧树脂、丙烯酸类树脂、有机硅树脂、ABS 树脂、聚对苯二甲酸丁二醇酯树脂、聚酰酰胺树脂等。还有，先把组合物注入到模塑型框中、再把固定发光元件的引线架等在其中浸渍、然后硬化的方法也是可以适用的，或用配量器注入到插入了发光元件的型框中、用转移成形、注射成形等来形成用组合物构成的密封层，并使之硬化也行。简单的把液体状或流动状态的组

合物滴加或涂敷成发光元件状，然后硬化也行。在发光元件上，用孔版印刷、丝网印或通过掩模涂布等来使硬化性树脂成形和硬化也可以。把预先形成为板状或镜头状等进行部分硬化或硬化了的组合物固定在发光元件上的方法也行。进而，也可以作为焊接剂把发光元件固定于引线端子和组件上使用，也可以作为发光元件上的钝化膜使用。还有，可以作为组件衬底来使用。

对于包覆部分的形状也没有特别的限制，可以取各种形状。例如，镜头状、板状、薄膜状、特开平 6-244458 所述的形状等。这些形状可以通过使组合物成形硬化来形成，也可以通过使组合物硬化之后的后加工来形成。

本发明的发光二极管可以采取各种形式，例如，灯型、SMD 型、管型等的任何一种形式均可。作为 SMD 型、管型的组件衬底，可以使用各种材料，例如，环氧树脂、BT 树脂、陶瓷等。

本发明的发光二极管可以适用各种方式。可以列举的有，例如，在发光元件背面设置反射光或集光层的方式；在底部形成与密封树脂黄变相对应的补色着色部的方式；在发光元件上设置吸收光的波长比主发光峰的波长短的光的薄膜的方式；把发光元件用软质或液体状模塑密封件密封之后在其周围用硬质材料模塑的方式；用含有吸收来自发光元件的光而发出长波长荧光的荧光体的材料来密封发光元件之后将周围模塑的方式；把含荧光体的材料预先成形之后再与发光元件一起模塑的方式；用特开平 6-244458 中所述的模塑密封件作为特殊形状来提高发光效率的方式；为了降低亮度的起伏偏差而把组件取为 2 段状的凹部的方式；把发光二极管插入贯通孔而固定的方式；在发光元件表面形成吸收比主发光波长短的波长的光的薄膜的方式；用点焊等尖端接触连接把发光元件与引线部件等连接而把来自于衬底方向的光取出的方式等。

本发明的发光二极管可以在历来大家已经知道的各种用途中使用。具体可以列举的有，背光、照明、传感器光源、车辆用计量仪器光源、信号灯、显示灯、显示装置、面状发光体的光源、显示器、装饰、各种灯等。

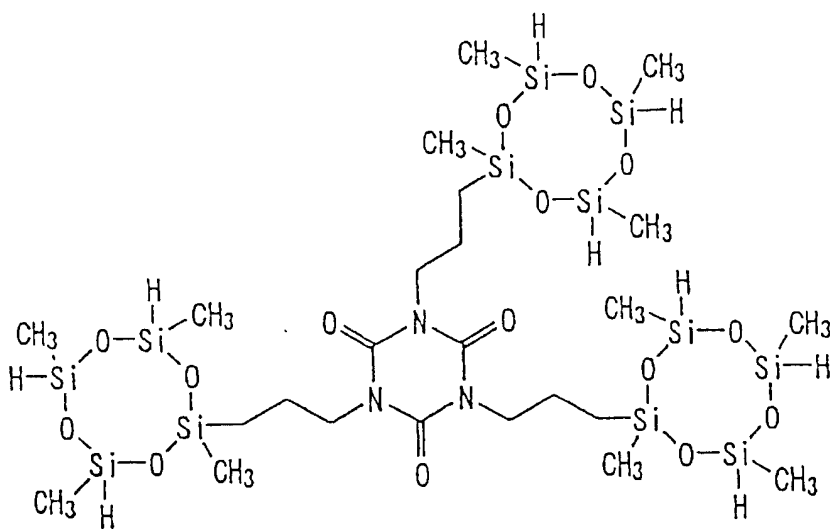
实施发明的最佳方案

下面列出本发明的实施例和比较例，不过，本发明并不限于以下所述内容。

首先,叙述作为成分(B)的 1 个分子中至少含 2 个 SiH 基的化合物的合成例。

(合成例 1)

在 5L 的可分离式的反应瓶中,加入 1.8kg 甲苯和 1.44kg 的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,加热到内温变为 104℃。然后,滴加入 200g 三烯丙基异氰脲酸酯、1.44mL 铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)与 200g 甲苯的混合物。在 120℃的油浴中加热回流 7 小时。加入 1.7g 的 1-乙炔基-1-环己醇。减压蒸馏除去未反应的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和甲苯。由 $^1\text{H-NMR}$ 可知,此物质是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的部分 SiH 基与三烯丙基异氰脲酸酯的反应物(称之为部分反应物 B1, SiH 值为 8.2mmol/g、烯丙基值为 0.12mmol/g)。生成物是混合物,但其含有的主要成分是本发明的成分(B)的下述物质。另外,它还含有作为本发明的成分(C)的铂乙烯基硅氧烷络合物。



(实施例 1)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、0.75g 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 0.15g 作为成分(E)的三(乙酰乙酸乙酯)合铝(川研精细化学(ファインケミカル)生产,商品名:ALCH-TR)。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻

玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来所制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/1 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化，得到厚度约 3mm 的目测均匀且无色透明的硬化物。

(比较例 1)

用 1.0g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、1.49g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、7.5mg 作为成分(C)的铂乙基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)。把上述成分(A)和成分(C)预先混合、搅拌，制成混合物 A 液。再把上述混合物 A 液和成分(B)混合、搅拌、脱泡，成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/1 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化，得到厚度约 3mm 的目测均匀且无色透明的硬化物。

(比较例 2)

用 1.0g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、1.49g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、7.5mg 作为成分(C)的铂乙基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)和 0.125g 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。把上述成分(A)和成分(C)预先混合、搅拌，制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)预先混合、搅拌，制成混合物 B 液。再把上述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡，成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/1 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化，得到厚度约 3mm 的目测均匀且无色透明的硬化物。

(测定例 1)

把实施例 1、比较例 1 和 2 所调制的液体混合物在铝板(A-1050P)上涂制约 20 μ m 的涂膜，在 120℃加热 1 小时，得到无色透明的光学材料。在冷却到室温之后，用 JISK5400 棋盘格胶带法进行附着性试验(2mm 的正方棋盘格 25 个)。表 1 示出了所得到的结果。

(测定例 2)

把由实施例 1、比较例 1 和 2 所得到的硬化物，用气体(スガ)试验机 M6T 型气候计量计(黑板温度 120℃、照射强度：50MJ/cm²)来进行耐热耐光性试验。用分光光度计(U-3300，日立)测定试验前后的着色状态和 470nm 的光线透过率。表 1 示出了所得到的结果。

表 1

		实施例 1	比较例 1	比较例 2
在氧化铝棋盘上的棋盘格试验		○	▲	×
耐热耐光试验前	着色状态	无色透明	无色透明	无色透明
	470nm 光线透过率	88.49%	89.68%	90.21%
耐热耐光试验后	着色状态	微黄色透明	微黄色透明	微黄色透明
	470nm 光线透过率	83.90%	84.26%	89.45%

棋盘格试验的评价：

○：没有剥离；△：剥离面积在 50 % 或 50 % 以下；

▲：剥离面积在 50 % 或 50 % 以上；×：100 % 剥离

由表 1 可知，本发明的硬化性组合物的粘合性优异，热、光老化不带色而有高的耐热耐光性。

(实施例 2)

把实施例 1 制成的薄片状硬化物切断成合适的形状，并固定在罐装型用的金属帽上设置的透光窗的部分。另一方面，准备好在蓝宝石衬底上用 MOCVD(有机金属气相生长)法形成的、用 n 型与 p 型 AlGa_{0.3}N 包覆层把掺杂了 Si 与 Zn 的 InGa_{0.3}N 活性层夹起来的双杂结结构的发光元件。接着，把此发光元件载置在罐装型用的金属管座上，然后用金线把 p 电极、n 电极与各自引线进行引线连接。用上述罐装型用的金属帽把它气密密封。这样可以制成罐装型用的发光二极管。

(实施例 3)

在洗净的蓝宝石衬底上，用 MOCVD(有机金属气相生长)法依次层压上未掺杂的氮化物半导体 n 型 GaN 层、形成 Si 掺杂的 n 型电极并构成 n 型接

触层之 GaN 层、未掺杂的氮化物半导体 n 型 GaN 层、接着是构成发光层的阻挡层的 GaN 层、构成阱层的 InGaN 层、成为阻挡层的 GaN 层(量子阱结构)、作为在发光层上掺杂了镁(Mg)的 p 型包覆层的 AlGaIn 层、掺杂了镁的 p 型接触层的 GaN 层。用蚀刻使之在蓝宝石衬底上的氮化物半导体同一侧面上,并使 pn 各接触层表面露出来。在各接触层上用溅射法蒸镀上 Al,分别形成正负各电极。用划线器在所得到的半导体晶片上划线之后,用外力分割形成作为发光元件的发光元件。

由表面镀银的铁铜合金构成的引线架(マウントリード)的杯底面上,利用作为芯片焊接树脂的环氧树脂组合物把上述发光元件焊接上去。把它在 170℃加热 75 分钟,使环氧树脂组合物硬化而把发光元件固定。接着,把发光元件的正负各电极与引线架和内引线用金线进行引线连接,使电路接通。

把与实施例 1 同样调制的硬化性组合物注入到是炮弹型的型箱的浇铸盒内。把上述的发光元件配置在杯内的引线架和内引线的一部分插入到浇铸盒内,在 100℃下进行 1 小时的预硬化。把发光二极管从浇铸盒内拔出,在氮气气氛下 120℃进行 1 小时硬化。这样就可以制成炮弹型等的灯型发光二极管。

(实施例 4)

用实施例 1 的方法制作硬化性组合物。

通过用蚀刻在玻璃环氧树脂上形成一对铜箔图案而形成了带引线电极的衬底。用环氧树脂把发光元件芯片焊接在玻璃环氧树脂上。发光元件的各个电极、各引线电极分别用金线连接而使电导通。用环氧树脂把作为掩模兼侧壁具有贯通孔的玻璃环氧树脂固定配置在衬底上。在此状态下配置到真空装置内,同时把硬化性组合物分散在配置了发光元件的玻璃环氧树脂衬底上,利用贯通孔向腔内填充硬化性组合物。在此状态下,100℃硬化 1 小时,进而在 150℃硬化 1 小时。把各发光二极管芯片分割则制成芯片型发光二极管。

(实施例 5)

用实施例 1 的方法制作硬化性组合物。

由镶嵌模塑来形成用 PPS 树脂的芯片型发光二极管的组件。在组件内，备有配置发光元件的开口部分，配置作为外部电极的镀银铜板。在组件内部，用环氧树脂把发光元件进行芯片焊接而固定。用作为导线的金线把发光元件的各个电极与设置在组件中的各个外部电极分别进行线连接而使电路接通。在组件开口部内填充了作为模塑密封件的硬化性组合物。在此状态下，100℃1 小时、进而 150℃1 小时使之硬化。这样，就可以制成芯片型发光二极管。

(实施例 6)

用实施例 1 的方法制作硬化性组合物。

实施例 6 的发光二极管备有发蓝光的发光元件、具有由配置此发光元件的底面和侧壁构成的开口部的组件，以及把此开口部封起来的模塑密封件。在此模塑密封件中，使用由实施例 1 所述方法制作的组合物和 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 的 YAG 系荧光体。把此实施例 1 的组合物与 YAG 系荧光体均匀混合之后，把此混合物注入到配置发光元件的组件的开口部内。在注入此混合物后，在热风干燥机中，于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化。由此制作成发白光的发光二极管。

(比较例 3)

用与实施例 6 的发光二极管同样的方法，只是用环氧树脂代替本发明的硬化性组合物，来制作发光二极管。此环氧树脂配合 30g セロキサイド 2021P(大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社生产)、70g YX8000(ジャパン环氧树脂株式会社生产)、1g サンエイド SI-100L(三新化学工业株式会社生产)来使用。在把此环氧树脂与上述组成的 YAG 系荧光体均匀混合之后，把此混合物注入到配置发光元件的组件的开口部内。注入了环氧树脂之后，在热风干燥机中，于 90℃/3 小时、150℃/4 小时加热硬化。由此制作出比较例 3 的发光二极管。

以往，在为保护发光元件用的模塑密封件中，使用环氧树脂来制作发光二极管。此环氧树脂具有粘合性、光透过性、强度、硬度等优点。然而，此环氧树脂具有所说的容易吸湿等性质。因此，水分会从保护发光元件的

环氧树脂的外表面透过。如后所述，来自模塑密封件的透入水，产生了组件的电极的腐蚀、和伴随通电使发光元件的发热而引起发光元件的剥离等问题。特别是，在把发光二极管软溶安装时，引起水蒸汽爆沸，容易发生剥离、因此，树脂密封型发光元件的耐湿性问题是极为重要的。

(发光二极管的驱动试验)

用实施例 6 和比较例 3 中所制作的发光二极管进行驱动试验。表 2 示出了在预定条件下对实施例 6 的发光二极管和比较例 3 的发光二极管进行的驱动试验的结果。

表 2

	室温、10mA (%)	室温、20mA (%)	60℃、90%、 10mA(%)	85℃、 10mA(%)	85℃、85%、 5mA(%)
实施例 6	100	100	101	101	98
比较例 3	89	80	62	108	26

表面安装型塑料·组件有以下问题。在表面安装型塑料·组件吸湿之后，进行软溶，但在此软溶时引起水蒸汽爆沸。由此水蒸汽爆沸，使得在发光元件与组件的界面发生剥离。由此剥离，在发光元件与组件的界面产生了间隙。通常，发光元件与组件的界面处于没有间隙的状态，而当发光元件通电时，由发光元件产生的热通过组件而放热，因此，几乎不发生发光元件的老化。与此相反，在因剥离使发光元件与组件的界面之间产生了间隙的情况下，发光元件通电时，发光元件发生的热不能充分传到组件。因此，由发光元件发生的热量就难以释放到外部。由此，促进了发光元件外围的树脂部的热老化，降低了光功率。还有，水与杂质侵入到由剥离所产生的间隙中而腐蚀了发光元件。还有，组件·开裂一直到组件表面，使组件膨胀而变形，外观变差，失去了商品价值。

在高温/高湿地域，只要把组件放置在大气中，就吸湿足以引起开裂数量的水分。把发光二极管在 30℃/70%下放置、吸湿 168 小时之后，进行软熔安装。此安装之后，在预定的温度和湿度下，进行发光二极管的驱动试验。

概述发光二极管的驱动试验时，在预定温度和湿度下，在发光二极管上加一定量的正向电流，测定光功率与经过时间的关系。软熔之后马上测定光功率，取此测定值为 100 %。接着，测定通电 1000 小时的光功率，用其相对值来表示。此相对值越高，表示越耐长时间的保管和驱动。

首先，把实施例 6 所得到的发光二极管与比较例 3 的发光二极管，在室温下，加 10mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 6 的发光二极管比较例 3 的发光二极管显示出高的光功率。还有，实施例 6 的发光二极管，没有发生光功率的下降。

其次，把实施例 6 所得到的发光二极管与比较例 3 的发光二极管，在室温下，加 20mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 6 的发光二极管比较例 3 的发光二极管显示出高的光功率。还有，实施例 6 的发光二极管，没有发生光功率的下降。

接着，把实施例 6 所得到的发光二极管与比较例 3 的发光二极管，在温度 60℃、湿度 90 % 的高温高湿下，加 10mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 6 的发光二极管比较例 3 的发光二极管显示出高的光功率。还有，实施例 6 的发光二极管，没有发生光功率的下降。

接着，把实施例 6 所得到的发光二极管与比较例 3 的发光二极管，在 85℃ 的高温条件下，加 10mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 6 的发光二极管比较例 3 的发光二极管显示出高的光功率。还有，实施例 6 的发光二极管，没有发生光功率的下降。

进而，把实施例 6 所得到的发光二极管与比较例 3 的发光二极管，在温度 85℃、湿度 85 % 的高温高湿下，加 5mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 6 的发光二极管比较例 3 的发光二极管显示出高的光功率。还有，实施例 6 的发光二极管，没有发生光功率的下降。

从以上试验结果可知，本发明的发光二极管即使在严酷的保管条件和安装条件以及使用条件下，也可以维持高可靠性。

(实施例 7)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的

合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、750mg 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 150mg 作为成分(E)的硼酸三甲酯。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中,在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热,得到透明的硬质成形体。

(实施例 8)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、750mg 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 150mg 作为成分(E)的硼酸三正丁酯。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中,在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热,得到透明的硬质成形体。

(实施例 9)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、750mg 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 150mg 作为成分(E)的硼酸三异丙酯。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中,在热

风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热，得到透明的硬质成形体。

(实施例 10)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙烷基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、750mg 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 150mg 作为成分(E)的硼酸三正丙酯。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌，制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌，制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡，成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热，得到透明的硬质成形体。

(测定例 3)

在具有引线电极的宽为 2.5mm、长为 3mm、深为 2mm 的树脂制组件中，填充实施例 7~10 和实施例 1 的硬化性组合物，在 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热。对这些组件实施热冲击试验。热冲击试验是，把组件暴露于-40℃下 5 分钟之后，升温到 100℃，在 100℃暴露 5 分钟，接着，降温到-40℃，再在-40℃暴露 5 分钟，这样的循环重复 100 次。在 100 个循环完了之后，用实施例 7~10 的硬化物密封的组件，组件底面以及侧面的粘合性良好，实施例 1 得到的硬化物显示同等的性能。

(测定例 4)

评价实施例 7 和实施例 1 得到的试样的拉伸弹性模量以及拉伸伸长率。试验片是从厚度 3mm 的板状硬化物上切出 6×55×3mm 的长方形，制作在长边方向的中央附近的两侧嵌入 $r=1.0\text{mm}$ 深度 1mm 的 U 形凹口的试样。测定是用置于 23℃、50% RH 环境下的自动绘图仪，使卡盘中央附近的试验片的 U 形凹口与卡盘间距为 15mm 那样，用卡盘夹住两端，以 1mm/分钟的速度

进行拉伸试验。表 3 示出了所得到的结果。

表 3

	拉伸特性	
	强度, MPa	伸长率, %
实施例 7	30	6
实施例 1	21	3

由表 3 可知,用硼酸酯为成分(E)的本发明的硬化物有高的拉伸强度 伸长率。

(测定例 5)

对实施例 7~10 和实施例 1 得到的试样,评价其初期和 180℃/24 小时、190℃/24 小时、200℃/24 小时加热后的波长 470nm 处的光线透过率。测定装置用的是日立制作所制作的分光光度计 U-3300,表 3 示出了结果。

表 4

	在 470nm 处的光线透过率, %			
	初期	180℃/24 小时	190℃/24 小时	200℃/24 小时
实施例 7	90	82	79	72
实施例 8	89	82	65	52
实施例 9	90	82	66	52
实施例 10	89	81	61	51
实施例 1	88	34	18	11

由表 4 可知,用硼酸酯为成分(E)的本发明的硬化物在高温下的光线透过率的变化小。

(实施例 11)

把实施例 7 制成的薄片状硬化物切断成合适的形状,固定在罐装型用的金属帽上设置的透光窗的部分。另一方面,准备好在蓝宝石衬底上用 MOCVD(有机金属气相生长)法形成的、用 n 型与 p 型 AlGaIn 包覆层把掺杂

了 Si 与 Zn 的 InGaN 活性层夹起来的双杂结构的发光元件。接着,把此发光元件载置在罐装型用的金属管座上,然后用金线分别将 p 电极、n 电极与各引线进行线连接。用上述罐装型用的金属帽把它气密密封。这样则制成罐装型用的发光二极管。

(实施例 12)

在洗净的蓝宝石衬底上,用 MOCVD(有机金属气相生长)法依次层压作为未掺杂的氮化物半导体的 n 型 GaN 层、形成 Si 掺杂的 n 型电极并构成 n 型接触层的 GaN 层、作为未掺杂的氮化物半导体的 n 型 GaN 层、接着是构成发光层的阻挡层形成的 GaN 层、构成阱层的 InGaN 层、成为阻挡层的 GaN 层(量子阱结构)、作为在发光层上掺杂镁的 p 型包覆层的 AlGaIn 层、掺杂镁的 p 型接触层的 GaN 层。由蚀刻使蓝宝石衬底上的氮化物半导体在同一侧面上,使 p n 各接触层表面露出。在各接触层上用溅射法蒸镀 Al,分别形成正负各电极。在用划线器把所得到的半导体晶片划线之后,用外力分割形成作为发光元件的发光元件。

由表面镀银的铁铜合金构成的引线架的杯底面上,利用作为芯片焊接树脂的环氧树脂组合物把上述发光元件进行芯片焊接。把它在 170℃加热 75 分钟,使环氧树脂组合物硬化而把发光元件固定。接着,把发光元件的正负各电极与引线架和内引线用金线进行线连接而使电路接通。

把与实施例 7 同样调制的硬化性组合物注入到炮弹型型箱的浇铸盒内。把杯内配置了引线架和内引线的一部分插入到浇铸盒内,在 100℃下进行 1 小时的上述发光元件的预硬化。把发光二极管从浇铸盒内拔出,在氮气气氛下 120℃进行 1 小时硬化。这样则制成炮弹型等灯型发光二极管。

(实施例 13)

用实施例 7 的方法制作硬化性组合物。

用蚀刻在玻璃环氧树脂上形成一对铜箔图案借此形成带引线电极的衬底。用环氧树脂把发光元件芯片焊接在玻璃环氧树脂上。发光元件的各个电极、各引线电极分别用金线进行线连接使电导通。用环氧树脂把在衬底上有作为掩模兼侧壁的贯通孔的玻璃环氧树脂固定配置。在此状态下配置到真空装置内,同时把硬化性组合物分散在配置了发光元件的玻璃环氧树

脂衬底上,利用贯通孔向腔内填充硬化性组合物。在此状态下,100℃硬化1小时,进而在150℃硬化1小时。把各发光二极管芯片分割则制成芯片型发光二极管。

(实施例 14)

用实施例 7 的方法制作硬化性组合物。

通过镶嵌模塑来形成用 PPS 树脂形成芯片型发光二极管的组件。在组件内,备有配置了发光元件的开口部,配置了镀银铜板制的外部电极。用环氧树脂把发光元件进行芯片焊接并固定在组件内部。用作为导电性线的金线把发光元件的各个电极与设置在组件内的各个外部电极分别进行线连接而使电路接通。在组件开口部分内填充了作为模塑密封件的硬化性组合物。在此状态下,进行100℃1小时、进而150℃1小时的硬化。这样,就可以制成芯片型发光二极管。

(实施例 15)

用12.04g作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g作为成分(B)的合成例1的反应物(B1)、90mg作为成分(C)的铂乙烷基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂3wt%)、750mg作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和150mg作为成分(E)的硼酸三正丁酯。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌,制成混合物A液。再把上述成分(B)、成分(D)和90mg的1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌,制成混合物B液。把所述混合物A液和混合物B液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由2片玻璃板以3mm厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中,在热风干燥器中于60℃/6h、70℃/1小时、80℃/1小时、120℃/1小时、150℃/1小时、170℃/30分钟加热,得到透明的硬质成形体。

(实施例 16)

用12.04g作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g作为成分(B)的合成例1的反应物(B1)、90mg作为成分(C)的铂乙烷基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂3wt%)、750mg作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和150mg作为成分(E)的硼酸三异丙酯。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)

预先混合、搅拌，制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌，制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡，成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/6h、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时、170℃/30 分钟加热，得到透明的硬质成型体。

(实施例 17)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、750mg 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 150mg 作为成分(E)的硼酸三正丙酯。把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌，制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌，制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡，成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时、170℃/30 分钟加热，得到透明的硬质成型体。

(比较例 4)

用 12.06g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、95mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、0.75g 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷。把上述成分(A)、成分(C)预先混合、搅拌，制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌，制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡，成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/1 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时、170℃/30 分钟加热硬化，得到透明的硬质成型体。

(比较例 5)

用 30.0g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、44.7g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、224mg 作为成分(C)的铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)。把上述成分(A)、成分(C)预先混合、搅拌，制成混合物 A 液。再把上述成分(B)和 224mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌，制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡，成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/1 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时、170℃/30 分钟加热硬化，得到透明的硬质成形体。

(测定例 6)

把实施例 7 和实施例 1 所得到的硬化物进一步在 170℃/10 分钟加热，评价初期和 180℃/24 小时、190℃/24 小时、200℃/24 小时加热后在波长 470nm 的光线透过率。测定装置用的是日立制作所制作的分光光度计 U-3300，表 5 示出了结果。

表 5

	在 470nm 处的光线透过率，%			
	初期	180℃/24 小时	190℃/24 小时	200℃/24 小时
实施例 7	90	81	68	57
实施例 1	88	34	18	11

由表 5 可知，用硼酸酯作为成分(E)的本发明的硬化物在高温下的光线透过率的变化小。

(测定例 7)

作为组件的成形树脂使用热硬化性部材中含有高熔点结晶的半结晶性聚合物树脂作为主剂的树脂，在镶嵌模塑镀银制的引线架的表面安装用树脂组件中，填充实施例 7~10、实施例 15~17 和实施例 1 的硬化性组合物，进行 60℃/1 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时、170℃/30 分钟的加热。对这些组件实施热冲击试验。热冲击试验是把组件

暴露在-40℃5分钟之后，升温到100℃，在100℃暴露5分钟，接着，降温到-40℃，再在-40℃暴露5分钟，这样的循环重复1000次。在1000个循环完了之后，用实施例7~10和实施例15~17的硬化物密封的组件，组件的底面以及侧面的粘合性良好，实施例1得到的硬化物显示同等的性能。

(测定例8)

作为组件的成形树脂使用热硬化性密封件中含有高熔点结晶的半结晶性聚合物树脂作为主剂，在镶嵌模塑树脂的镀银制引线架的表面安装用树脂组件中，填充比较例4的硬化性组合物，进行60℃/1小时、70℃/1小时、80℃/1小时、120℃/1小时、150℃/1小时、170℃/30分钟的加热。由填充了比较例4的硬化性组合物的组件在硬化完了之后，树脂与组件总数的6成已经观测到侧面剥离。进而，对这些组件实施热冲击试验。热冲击试验是把组件暴露在-40℃5分钟之后，升温到100℃，在100℃暴露5分钟，接着，降温到-40℃，再在-40℃暴露5分钟，这样的循环重复1000次。在1000个循环完了之后，用比较例4的硬化物密封的组件，硬化物已经从组件的底面以及侧面完全剥离。

(测定例9)

作为组件的成形树脂使用热硬化性部材中含有高熔点结晶的半结晶性聚合物树脂作为主剂的树脂，在镶嵌模塑镀银制引线架的表面安装用树脂组件中，填充比较例5的硬化性组合物，进行60℃/1小时、70℃/1小时、80℃/1小时、120℃/1小时、150℃/1小时、170℃/10分钟的加热。由填充了比较例5的硬化性组合物的组件在硬化完了之后，树脂与组件总数的7成已经观测到侧面剥离。

可知，用硼酸酯作为成分(E)的本发明硬化性组合物比测定例4和6有更高的强度和伸长率，而且可以提供在高温条件下着色少的硬化物。还有，由测定例7可知，LED组件中也有良好的粘合性。另一方面，由测定例8和测定例9可知，要呈现本发明的第一点的效果，仅使用成分(D)和成分(E)中的任何一方是不够的，与测定例7比较可知，把成分(D)和成分(E)组合使用对于显现本发明的第一点的效果是至关重要的。

(实施例 18)

在本实施例中，以与在上面形成一对外部电极的玻璃环氧树脂衬底和在此玻璃环氧树脂衬底上设置的模塑密封件的接触面为 100% 地形成外部电极与模塑密封件的接触面为 75% 的特定构成的发光二极管。

本实施例的发光二极管是把模塑密封件的整个接触面与外部电极的接触面的比例特定为 50% ~ 90%，同时，由于在所述模塑密封件中使用吸湿率低的本发明的硬化性组合物，强化了与所述模塑密封件底面的界面的粘附性，得到了即使在严酷使用环境条件下也可以维持高可靠性的发光二极管。

近年来，表面安装型发光二极管的使用日益广泛，电子仪器的小型化、高密度化正在实现。这样的表面安装型发光二极管用膏状钎焊料装载在印刷电路板上，把它们一起采用通过红外加热炉的软熔装置，把所述膏状钎焊料熔融固定。还有，从环境问题考虑，现在使用的焊剂优选不含铅，这样的无铅焊剂的熔点非常高，因此对发光二极管也就要求其有更高的耐热温度。

特别是，对发光二极管而言，在外部电极的表面上，为了很好的把来自所载置的发光元件发出的光发向外部，则形成光反射率高的贵金属膜。考虑到由于这样的贵金属在表面没有形成氧化膜，因此与树脂成分的粘接力低。当在上面形成了外部电极的树脂衬底与在此树脂衬底上设置的模塑密封件的接触面为 100% 的场合中，在所述外部电极与所述模塑密封件的接触面在 50% 或 50% 以上时，组件开口部分的底面与模塑密封件底面缺乏粘附力，就有产生使发光二极管致命功能受损程度的剥离的趋势。

因此，以提高与外部电极的接触性能为目的，在考虑使用具有在分子内有多个羟基的化学结构或硬化后生成羟基的化学结构的环氧树脂，但是，使具有由环氧树脂构成的模塑密封件的发光二极管在温度环境严酷的条件下的软熔焊料安装时，其模塑密封件与外部电极的界面存在有多发剥离的倾向。

已经确认，在模塑密封件的吸湿性高的场合，与外界气氛接触的模塑密封件表面所吸湿的水分向与内部的外部电极连接的模塑密封件的底面扩散，因此，在模塑密封件与外部电极的界面上夹有水分。因此认为，即使是外部电极与模塑密封件的界面的粘合性良好的发光二极管，上述在界面

夹有水分的场合，高温爆晒使得在所述界面存在的水分发生水蒸汽暴沸，引起了所述界面的剥离。为了抑制这种情况，保管条件就不得不严格。

另一方面，如上所述，模塑密封件与组件的剥离程度取决于模塑密封件与外部电极的接触面。因此，露出在所述开口部分底面的外部电极的面积要尽可能减小，模塑密封件与组件粘附性要高。

然而，由于外部电极面积的极度减小时，放热性下降，所以高可靠性载置高功率的发光元件就变得困难了。还有，与模塑密封件的接触面，随着比外部电极的光反射率小的树脂部分所占有的面积而变大时，配置于模塑密封件内部的发光元件的光取出效率降低了。还有，外部电极面积变小时，载置和接通多个发光元件就变得困难了时，发光装置的多功能化也就变得不可能了。

本发明中，使用了同时满足耐热性、粘合性良好和吸湿性低的硬化性组合物的硬化物作为模塑密封件，因此，提供既不损失多功能化又可以维持高可靠性的发光二极管成为可能。

(实施例 19)

本实施例所用的组件，除了备有由底面和侧壁构成的开口部分、在所述底面的面积取为 100 % 时，露出底面的外部电极的占有面积为 75 % 之外，与实施例 18 一样，形成发光二极管，得到了同样的效果。

本实施例的发光二极管，特定其模塑密封件的接触面整体中与外部电极的接触面占的比例在 50 % ~ 90 %，同时，所述模塑密封件使用了吸湿率低的本发明硬化性组合物，所以强化了树脂组件与模塑密封件底面的界面的粘附性，得到了在严格使用条件下也可以维持高可靠性的发光二极管。

(实施例 20)

在组件开口部分的底面上，按预定的间隔露出正的外部电极与负的外部电极的各个端部，进而，除了在各外部电极中设置了至少一对由露出组件的成形树脂构成的树脂露出部分之外，与实施例 19 同样形成发光二极管。这样的组件，与不设置上述树脂露出部分的情况相比，可以增强把所述开口部分封起来的模塑密封件与组件的粘结强度。还有，此一对露出部分优选以沿着与各外部电极对向的一个端面垂直的中心线为轴左右对称设置。

由此，使得发光装置的指向特性可以左右对称。还有，此树脂露出部分是由切入到外部电极中而形成的，在此切入等的内部由成形树脂所形成，由此，可以把外部电极与成形树脂牢固的固定在一起了，就可以防止它们的剥离。

(实施例 21)

在本实施例中，除了由在热硬化性部材中含有高熔点结晶的半结晶性聚合物树脂衬底上由蚀刻形成一对铜箔图案而形成了具有引线电极的衬底之外，与实施例 18 同样形成发光二极管时，得到了可靠性更高的发光二极管。而且，在本说明书中，所述半结晶性聚合物树脂是指结晶度在 10wt%~60wt% 的聚合物树脂。本实施例使用的半结晶性聚合物树脂是熔点 280℃、玻璃化转变温度 100℃ 的结晶度 25wt% 的芳香族聚邻苯二甲酰胺。由此，由玻璃化转变温度低的树脂构成的组件是各向同性材料且吸湿率低，所以可以抑制因热应力导致的与模塑密封件的剥离。还有，在半结晶性聚合物树脂中，可以根据目的而含有各种添加剂。例如，可以适当含有提高反射性能的材料氧化钛、提高机械强度的添加剂玻璃纤维、作为脱模剂的烃蜡以及作为阻燃剂的溴化试剂。

还有，不限于本实施例，把至少设置了模塑密封件的表面，用历来使用的各种洗净方法洗净之后，设置模塑密封件，就可以更提高各部件之间的粘附性。

再是，液体与半结晶性聚合物树脂的接触角，要比与液晶聚合物的小(接触角 69.3)，半结晶性聚合物树脂的表面能大。由此，在由半结晶性聚合物树脂构成的固体表面，与本发明的硬化性组合物的浸润性要比由液晶聚合物构成的固体表面来得好。为此，由半结晶性聚合物构成的组件与本发明的硬化性组合物构成的模塑密封件之间的粘附性变得更好。例如，在填充了模塑树脂的硬化工序中，冷却时组件与模塑树脂的界面尽管有发生剥离的情况，但是与结晶性聚合物比较，用半结晶性聚合物芳香族聚酰胺的界面剥离极少。

再有，为了测定构成设置有连接模塑密封件的树脂衬底或组件的材料接触角，可以使用共和界面化学(株)接触角仪 CA-X150 型(液体样品是纯水)。

(实施例 22)

在本实施例中，除了使用热硬化性部材中含有高熔点结晶的半结晶性聚合物为主剂的组合物作为组件的成形树脂之外，与实施例 19 同样形成发光二极管。

用本实施例所得到的发光二极管，在常温 25℃ 下，加正向电流 40mA，测定功率与经过时间的关系，经过 1000 小时，没有发生功率的下降。进而，在 85℃85% 的高温高湿下，加正向电流 10mA，测定功率与经过时间的关系，经过 700 小时，仍维持功率，经过 1000 小时，相对功率在 90% 或 90% 以上。还有，把本实施例的发光二极管由无铅导电材料在安装衬底上安装，在 260℃ 下实施约 10 秒的软熔工序，实施 2 个循环进而 3 个循环的软熔工序，没有发生功率下降。由此，本实施例的发光二极管在严酷的保管条件和安装条件以及使用条件下可以保持高可靠性。

还有，用洗净液把实施了上述软熔工序 1 个循环的发光二极管的模塑密封件表面洗净之后，喷上染红色的渗透杀伤剂墨水 (NEW MICRO-CHECK(株)コ-ザイ)，放置约 3 小时，在模塑密封件与露出组件开口部分的外部电极的全部接触面积 100% 中，染上红色的面积不到 50%。因此可以说，在本实施例的发光二极管中，上述软熔工序中没有发生使功能受到致命损伤的剥离，而是高可靠性的。

(实施例 23)

除了把具有沿着半导体层压方向上设置一对把发光元件的半导体层夹起来的电极的发光元件通过以导电部件为中介载置在组件开口部分内部的外部电极上之外，与实施例 19 同样形成发光二极管，得到了与实施例 19 同样的效果。

外部电极与在此外部电极上载置的上述发光元件之间的界面的剥离是起因于覆盖此元件的模塑密封件的热膨胀。如本实施例那样，采取了外部电极与载置在此外部电极上的发光元件的界面导通时，就与所述界面的剥离不再关连了。而且，在本实施例中，由于把本发明的硬化性组合物与组件结合，所以抑制了模塑密封件的热膨胀，就可以防止配置在内部的发光元件与外部电极的剥离。

(实施例 24)

除了在上述组件开口部分的内部露出的外部电极上载置所述发光元件以及作为保护元件的齐纳二极管(Zener 二极管)之后形成模塑密封件之外,与实施例 19 同样形成发光二极管。本实施例使用的组件,其露出开口部分的底面的外部电极的面积是 75%,外部电极上足够可以载置多个元件,同时,由于所述开口部分的内部的模塑密封件是用本发明的硬化性组合物形成的,因此,所述外部电极与各元件的界面可以维持粘附性。由此,由于发光元件是与保护元件一起配置的,就可以进一步提高发光装置的可靠性。这样得到的发光二极管进行上述前处理和吸湿实验时,得到了与实施例 18 同样的效果。这样,本发明的发光二极管就可以得到如本实施例那样的配置多个元件而在各构成部件之间不发生剥离的高可靠性。

(实施例 25)

除了将组件开口部分的内部露出的外部电极上载置了由具有所述发光元件的构成的发蓝光 LED、发绿光 LED 和设置了把 GaAs 系半导体层夹起来的一对电极的发红光的 LED 来作为发光元件之外,与实施例 18 同样形成发光二极管,得到了与实施例 18 同样的效果。由此,在有多个发光元件的发光二极管中,特别是在于各自的发光色有互补关系时,至少 1 个发光元件的导通切断时,在发光二极管的发光面上观测到的发光色的变化很大。但是,在本实施例中,由于使用了由吸湿性小且粘合性优异的本发明的硬化性组合物所构成的模塑密封件和可以与模塑密封件粘附性高的组件的组合,因此可以防止设置在所述 GaAs 系发光元件的底面侧的电极与所述外部电极的导通结合界面的剥离,从而得到了光学特性和可靠性优异的发光二极管。

(比较例 6)

除了形成由环氧树脂构成的模塑密封件之外,与实施例 22 同样形成发光二极管,与实施例 22 同样在常温 25℃下加正向电流 40mA,测定功率与经过时间的关系时,随时间迁移其功率下降,经过 1000 小时的相对功率变为 45%。进而,在 85℃85%的高温高湿下,加正向电流 10mA,测定功率

与经过时间的关系,经过 600 小时的相对功率下降为 60%,经过 1000 小时的相对功率下降为 38%。还有,把本比较例 5 的发光二极管用无铅导电部件在安装衬底上进行安装,在 260℃下实施约 10 秒的软熔工序,在 1 个循环的软熔工序中,相对功率减少至 88%。还有,2 个循环时减少至 82%。即,实施在安装衬底的主面一侧上载置比较例 6 的发光二极管的第 1 次软熔工序之后,在背面一侧装上其它的发光装置和散热器等,实施第 2 次软熔工序、实施两面软熔,则使比较例 6 的发光二极管的功率大幅度下降。据认为,此功率下降起因于模塑密封件与组件开口部分底面的剥离,来自于发光元件的光被关在剥离部分中,降低了光的取出效果,同时,促进了模塑密封件的局部老化。

又,与实施例 22 同样,把实施了上述软熔工序 1 个循环的发光二极管的模塑密封件的表面用洗净液洗净之后,喷上染红色的渗透杀伤剂墨水(NEW MICRO-CHECK(株)コ-ザイ),放置约 3 小时,在模塑密封件与露出组件开口部分的外部电极的全部接触面积 100%中,已经都染上红色。因此可以说,比较例 5 的发光二极管的模塑密封件与组件开口部分的底面完全剥离,由于软熔工序的热处理使功能受到足以致命的损伤。

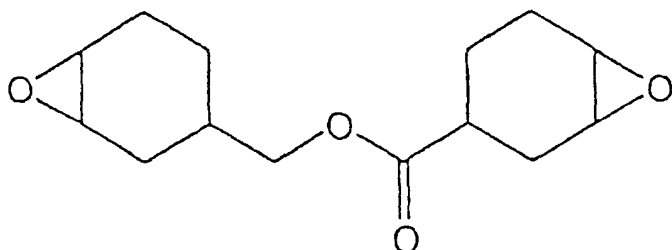
(比较例 7)

除了形成由液晶聚合物构成的模塑密封件之外,与实施例 22 同样形成发光二极管,其模塑密封件与组件开口部分的侧壁部分的粘附性良好,但是模塑密封件与组件开口部分的底面部分的粘附性差。据认为这是由于液晶聚合物是各向异性的材料引起的。在镶嵌模塑外部电极构成的树脂组件,是把外部电极插入到成型用模具中,从成形树脂注入口流入成形树脂使外部电极与成形树脂形成一体而得到的。使用各向异性材料作为此成形树脂时,成形树脂的流动方向上发生了结晶,所形成的组件的结晶使得组件的 X 轴向和 Y 轴向,即开口部分的侧壁与底面成为各向异性。本实施例中的组件,由于是在与电路衬底对向的底面一侧上形成了成形树脂注入口,所以作为各向同性材料的模塑密封件与组件开口部分的底面部分的粘附性差。

(实施例 26)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的

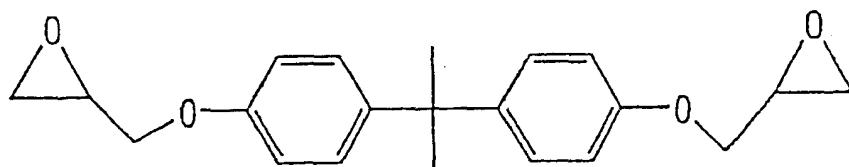
合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、750mg 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 3.0g 以下式表示的含有环氧基团的化合物以及 150mg 作为成分(E)的硼酸三甲酯。



把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中,在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时、180℃/30 分钟加热硬化,得到透明的硬质成形物。

(实施例 27)

用 12.04g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、90mg 作为成分(C)的铂乙烯基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)、750mg 作为成分(D)的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷和 3.0g 以下式表示的含有环氧基团的化合物以及 150mg 作为成分(E)的硼酸三甲酯。



把上述成分(A)、成分(C)和成分(E)预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、成分(D)和 90mg 的 1-乙炔基-1-环己醇预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄

片作为隔板夹起来制成的池中，在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时、180℃/30 分钟加热硬化，得到透明的硬质成形物。

(测定例 10)

用实施例 26、27、比较例 1 和 2 调制的一液混合物在铝板(A-1050P)上制作约 20μm 的涂膜，在 120℃加热 1 小时，成为无色透明的光学材料。冷却到室温之后，用 JISK5400 棋盘格胶带法进行附着性试验(2mm 的正方棋盘格 25 个)。表 6 示出了所得到的结果。

(测定例 11)

把由实施例 26、27、比较例 1 和 2 所得到的硬化物，用スガ试验机 M6T 型气候计量计(黑板温度 120℃、照射强度：50MJ/cm²)来进行耐热耐光性试验。用分光光度计(U-3300，日立)测定试验前后的着色状态和 470nm 的光线透过率。表 6 示出了所得到的结果。

表 6

		实施例 26	实施例 27	比较例 1	比较例 2
在氧化铝棋盘上的棋盘格 试验		○	○	▲	×
耐热耐光试验前	着色状态	无色透明	无色透明	无色透明	无色透明
	470nm 光线透过率	88.0%	89.0%	89.68%	90.21%
耐热耐光试验后	着色状态	微黄色透明	微黄色透明	微黄色透明	微黄色透明
	470nm 光线透过率	85.0%	85.0%	84.26%	89.45%

棋盘格试验的评价：

○：没有剥离；△：剥离面积在 50% 或 50% 以下；

▲：剥离面积在 50% 或 50% 以上；×：100% 剥离

由表 6 可知，本发明的硬化性组合物的粘合性优异，热、光老化不带

色, 有高的耐热耐光性能。

(实施例 28)

用 10.3g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯和 2.75g 二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯(成分(A)的 21wt%)、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、93mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)。把上述成分(A)、成分(C)和 310mg 三(乙酰乙酸乙酯)合铝(川研精细化学生产, 商品名: ALCH-TR)预先混合、搅拌, 制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、93mg 的 1-乙炔基-1-环己醇和 1.55g 的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷预先混合、搅拌, 制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡, 成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中, 在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化, 得到透明的硬质成形物。

(实施例 29)

用 7.23g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯和 7.70g 二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯(成分(A)的 52wt%)、17.96g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、99mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)。把上述成分(A)、成分(C)和 0.15g 三(乙基乙酰乙酸)合铝(川研精细化学生产, 商品名: ALCH-TR) 329mg 预先混合、搅拌, 制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、99mg 的 1-乙炔基-1-环己醇和 1.64g γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷预先混合、搅拌, 制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡, 成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中, 在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化, 得到透明的硬质成形物。

(实施例 30)

用 7.23g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯和 7.70g 二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯(成分(A)的 52wt%)、17.96g 作为成分(B)的合成例 1

的反应物(B1)、99mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)。把上述成分(A)、成分(C)和 164mg 硼酸三甲酯预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、99mg 的 1-乙炔基-1-环己醇和 822mg 的 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中,在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化,得到透明的硬质成形物。

(实施例 31)

使用作为成分(A)为 6.06g 的三烯丙基异氰脲酸酯和 9.67g 二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯(成分(A)的 61wt%)、18.07g 作为成分(B)的合成例 1 的反应物(B1)、103mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)。把上述成分(A)、成分(C)和 171mg 硼酸三甲酯预先混合、搅拌,制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、103mg 的 1-乙炔基-1-环己醇和 857mg γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷预先混合、搅拌,制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡,成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中,在热风干燥器中于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时连续加热,180℃/30 分钟后加热,得到透明的硬质成形物。

(测定例 12)

评价实施例 28~31 得到的试样的拉伸弹性模量以及拉伸伸长率。把试验片从厚度 3mm 的板状硬化物切出 6×55×3mm 的长方形,制作在长边方向的中央附近的两侧嵌入了 $r=1.0\text{mm}$ 深 1mm 的 U 形凹口的试样。测定是用置于 23℃、50%RH 环境下的自动绘图仪,使卡盘中央附近的试验片的 U 形凹口与卡盘间距为 15mm 那样,用卡盘夹住两端,以 1mm/分钟的速度进行拉伸张试验。表 7 示出了所得到的结果。

表 7

	拉伸特性	
	强度, MPa	伸长率, %
实施例 28	28	4
实施例 29	30	5
实施例 30	31	6
实施例 31	26	6

由表 7 可知, 本发明的硬化物有高的拉伸强度、伸长率, 韧性高。

(测定例 13)

用由实施例 28~31 得到的试样, 实施其初期和用氙耐气候试验仪照射 70 小时的耐光试验。评价其试验前后的波长 470nm 处的光线透过率。评价是用スガ试验机制造的超级氙耐气候试验仪装置 (降雨 18 分钟 + 照射 102 分钟), 在照射强度 180W/m^2 、黑板温度 63°C 、湿度 50% 条件下实施 70 小时。透过率测定装置用的是日立制作所制作的分光光度计 U-3300, 表 8 示出了结果。

表 8

	在 470nm 处的光线透过率, %	
	初期	耐光性试验后
实施例 28	88	89
实施例 29	85	86
实施例 30	89	88
实施例 31	89	88

由表 8 可知, 本发明的硬化物有优异的耐光性。

(实施例 32)

把实施例 31 制成的薄片状硬化物切断成合适的形状, 固定在罐装型用

的金属帽上设置的透光窗的部分。另一方面,准备好在蓝宝石衬底上用 MOCVD(有机金属气相生长)法形成的、用 n 型与 p 型 AlGaIn 包覆层把掺杂了 Si 与 Zn 的 nGaIn 活性层夹起来的双杂结构的发光元件。接着,把此发光元件载置在罐装型用的金属管座上,然后把 p 电极、n 电极分别用金线与各引进行线连接。把它用上述罐装型用的金属杯气密密封。这样就可以制成罐装型用的发光二极管。

(实施例 33)

在洗净的蓝宝石衬底上,用 MOCVD(有机金属气相生长)法依次层压上未掺杂的氮化物半导体的 n 型 GaIn 层、形成 Si 掺杂的 n 型电极的 n 型接触层构成的 GaIn 层、未掺杂的氮化物半导体 n 型 GaIn 层、接着是构成发光层的阻挡层的 GaIn 层、构成阱层的 InGaIn 层、成为阻挡层的 GaIn 层(量子阱结构)、作为在发光层上掺杂了镁的 p 型包覆层的 AlGaIn 层、掺杂了镁的 p 型接触层的 GaIn 层。由蚀刻在蓝宝石衬底上的氮化物半导体同一侧面上,使 pn 各接触层表面露出。在各接触层上用溅射法蒸镀 Al, 分别形成正负各电极。在用划线器把所得到的半导体晶片划线之后,用外力分割形成作为发光元件的发光元件。

由表面镀银的铁铜合金构成的引线架的杯底面上,利用作为芯片焊接树脂的环氧树脂组合物把上述发光元件芯片焊接。把它在 170℃ 加热 75 分钟,使环氧树脂组合物硬化而把发光元件固定。接着,把发光元件的正负各电极与引线架和内引线用金线进行线连接而使电导通。

把与实施例 31 同样调制的硬化性组合物注入到炮弹型型箱的浇铸盒内。把杯内配置了引线架和内引线的一部分插入到浇铸盒内,在 100℃ 下进行 1 小时的上述发光元件的预硬化。把发光二极管从浇铸盒内拔出,在氮气氛下 120℃ 进行 1 小时硬化。这样就可以制成炮弹型等灯型发光二极管。

(实施例 34)

用实施例 31 的方法制作硬化性组合物。

用蚀刻在玻璃环氧树脂上形成一对铜箔图案,借此形成带引线电极的衬底。用环氧树脂把发光元件芯片焊接在玻璃环氧树脂上。发光元件的各个电极、各引线电极分别用金线进行线连接使电导通。用环氧树脂把在衬

底上有作为掩模兼侧壁的贯通孔的玻璃环氧树脂固定配置。在此状态下配置到真空装置内，同时把硬化性组合物分散在配置了发光元件的玻璃环氧树脂衬底上，利用贯通孔向腔内填充硬化性组合物。在此状态下，100℃硬化1小时，进而在150℃硬化1小时。把各发光二极管芯片分割就可以制成芯片型发光二极管。

(实施例 35)

用实施例 31 的方法制作硬化性组合物。

通过镶嵌模塑来形成用 PPS 树脂的芯片型发光二极管的组件。在组件内，备有配置发光元件的开口部，配置作为外部电极的镀银铜板。在组件内部，用环氧树脂把发光元件进行芯片焊接而固定。用作导电线线的金线把发光元件的各个电极与设置在组件内的各个外部电极分别进行线连接而使电连接。在组件开口部分内填充了作为模塑密封件的硬化性组合物。在此状态下，100℃1小时、进而150℃1小时硬化。这样，就可以制成芯片型发光二极管。

(实施例 36)

用实施例 28 的方法制作硬质成形物。

实施例 36 的发光二极管备有发蓝光的发光元件和有由配置此发光元件的底面和侧壁构成的开口部分的组件以及把所述开口部分密封起来的模塑密封件。在此模塑密封件中，使用实施例 28 所述方法制作的硬质成形物和 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 的 YAG 系荧光体。在把此实施例 28 的硬质成形物和 YAG 系荧光体均匀混合后，把此混合物注入到配置发光元件的组件的开口部分内。在注入了此混合物之后，在热风干燥机中进行 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化。由此，制作了发白光系的发光二极管。

(比较例 8)

用与实施例 36 同样的方法，只是用环氧树脂代替本发明的硬化性组合物，制作发光二极管。所述环氧树脂配合使用了 30g セロキサイド 2021P(大赛璐(ダイセル)化学工业株式会社生产)、70g YX8000(ジャパン环氧树脂株

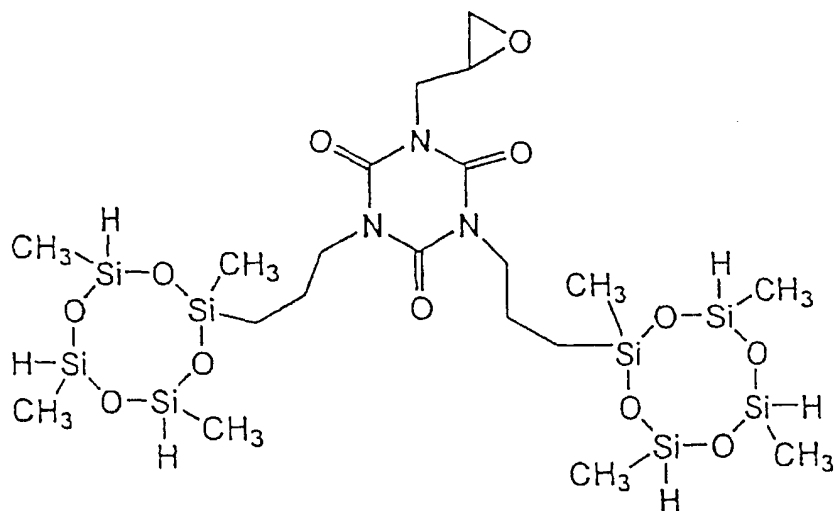
式会社生产)、1g サンエイド SI-100L(三新化学甘油株式会社生产)。在把此环氧树脂与上述组成的 YAG 系荧光体均匀混合之后,把此混合物注入到配置发光元件的组件的开口部分内。注入环氧树脂之后,在热风干燥机中,于 90℃/3 小时、150℃/4 小时加热硬化。由此制作比较例 8 的发光二极管。

(粘合性试验)

实施例 36 的发光二极管与比较例 8 的发光二极管相比,有高的粘合性。还有,实施例 36 的发光二极管与比较例 8 的发光二极管相比,有高的热冲击性。

(合成例 2)

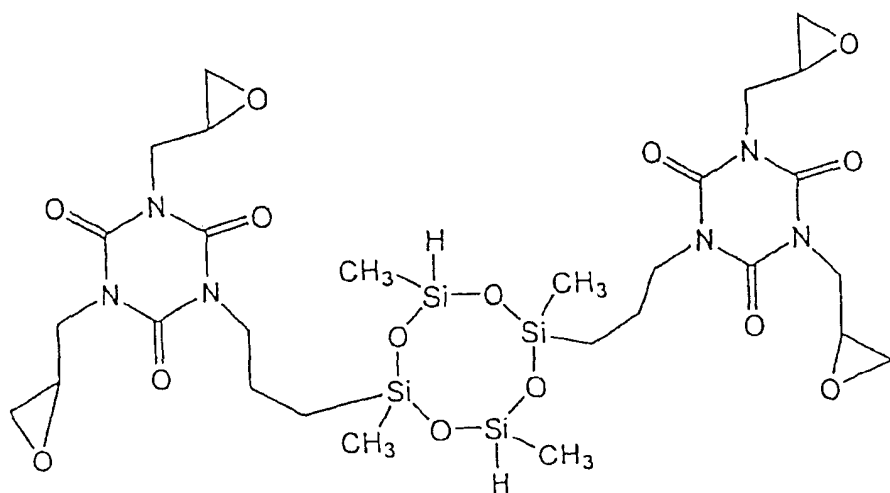
在 5L 的可拆分的反应瓶中,加入 1.38kg 甲苯和 1.36kg 的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷,加热到内温变为 100℃。然后,滴加入 300g 二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、1.36mL 铂乙烷基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)与 300g 甲苯的混合物。用 30 分钟滴完。滴加中,内温上升到 109℃。减压蒸馏除去未反应的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和甲苯。由 $^1\text{H-NMR}$ 可知,此物质是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的部分 SiH 基与二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物(称之为部分反应物 B2, SiH 值为 8.7mmol/g)。生成物是混合物,但其含有的主要成分是本发明的成分(B)的下述物质。还有,它还含有作为本发明的成分(C)的铂乙烷基硅氧烷络合物。



(合成例 3)

在 1L 的可拆分的反应瓶中,加入 0.2kg 甲苯和 0.2kg 的 1,3,5,7-四甲基

环四硅氧烷, 加热到内温变为 100°C 。然后, 滴加入 234g 单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯、0.50mL 铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)与 234g 甲苯的混合物, 用 25 分钟滴完。滴加中, 内温上升到 106°C 。减压蒸馏除去未反应的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷和甲苯。由 $^1\text{H-NMR}$ 可知, 此物质是 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷的部分 SiH 基与单烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯的反应物(称之为部分反应物 B3, SiH 值为 3.9mmol/g)。生成物是混合物, 且其含有的主要成分是作为本发明的成分(B)的下述物质。还有, 它还含有作为本发明的成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物。



(实施例 37)

用 6.68g 作为成分(A)的三烯丙基异氰脲酸酯和 7.11g 二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯、18.87g 作为成分(B)的合成例 2 的反应物(B2)、98mg 作为成分(C)的铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%)。把上述成分(A)、成分(C)和 0.15g 三(乙酰乙酸乙酯)合铝(川研精细化学生产, 商品名: ALCH-TR) 327mg 预先混合、搅拌, 制成混合物 A 液。再把上述成分(B)、98mg 的 1-乙炔基-1-环己醇和 1.63g γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷预先混合、搅拌, 制成混合物 B 液。把所述混合物 A 液和混合物 B 液混合、搅拌、脱泡, 成为一液混合物。把此一液混合物注入到由 2 片玻璃板以 3mm 厚的硅橡胶薄片作为隔板夹起来制成的池中, 在热风干燥器中于 $60^{\circ}\text{C}/6$ 小时、 $70^{\circ}\text{C}/1$ 小时、 $80^{\circ}\text{C}/1$ 小时、 $120^{\circ}\text{C}/1$ 小时、 $150^{\circ}\text{C}/1$ 小时加热, 得到透明硬质成形物。

(实施例 38)~(实施例 45)

根据表 9 的配合表实施配合,在与实施例 37 同样条件下进行硬化,得到更透明的硬质成形物。

表 9

	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45
(混合物 A 液)									
TAIC ¹⁾	g	6.68	3.04	6.68	4.45	3.32	2.53	1.33	6.13
DA-MGIC ²⁾	g	7.11	12.93	7.11	4.74	6.56	10.77	12.70	-
PTVTS ³⁾	mg	98	105	98	65	67	87	89	75
ALCH-TR ⁴⁾	mg	327	348	-	-	-	-	-	-
B(OMe) ₃	g	-	-	0.16	0.22	0.23	0.15	0.15	0.13
(混合物 B 液)									
部分反应物(B2)	g	18.87	18.87	18.87	12.58	12.58	15.72	15.72	-
部分反应物(B3)	g	-	-	-	-	-	-	-	18.87
1-ECH ⁵⁾	mg	98	105	98	65	67	87	89	75
A-187 ⁶⁾	g	1.63	1.74	0.82	1.09	1.12	0.73	0.74	0.63
									0.69

1) 三烯丙基异氰脲酸酯, 日本化成

2) 二烯丙基单缩水甘油基异氰脲酸酯, 四国化成

3) 铂乙炔基硅氧烷络合物的二甲苯溶液(含铂 3wt%), オ-エムジ-プレシヤスメタルズ・ジヤパン

4) 川研精细化学(川研フアインミカル)

5) 1-乙炔基-1-环己醇, Aldrich

6) γ-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷, 日本 Unica

(测定例 14)

评价实施例 37~45 得到的试样的拉伸弹性模量以及拉伸伸长率。把试验片从厚度 3mm 的板状硬化物切出 6×55×3mm 的长方形，制作在长边方向的中央附近的两侧嵌入了 r=1.0mm 深 1mm 的 U 形凹口的试样。测定是用置于 23℃、50 %RH 环境下的自动绘图仪，使卡盘中央附近的试验片的 U 形凹口与卡盘间距为 15mm 那样，用卡盘夹住两端，以 1mm/分钟的速度进行拉伸试验。表 10 示出了所得到的结果。

表 10

	拉伸强度, MPa	拉伸伸长率, %
实施例 37	31.6	5.8
实施例 38	35.1	4.9
实施例 39	43.1	7.3
实施例 40	39.4	10.6
实施例 41	42.9	14.7
实施例 42	53.3	12.2
实施例 43	52.3	9.4
实施例 44	56.5	10.3
实施例 45	53.4	11.3

由表 10 可知，本发明的硬化物有高的拉伸强度・伸长率，高韧性。

(测定例 15)

用由实施例 37~45 得到的试样测定波长 470nm 处的光线透过率。透过率测定装置用的是日立制作所制作的分光光度计 U-3300,表 11 示出了结果。

表 11

	实施例 37	实施例 38	实施例 39	实施例 40	实施例 41	实施例 42	实施例 43	实施例 44	实施例 45
光线透 过 率, %	87	87	90	90	90	90	90	90	90

由表 11 可知, 本发明的硬化物与由比较例得到的硬化物有同样高的光线透过率。

(实施例 46)

把实施例 37 制成的薄片状硬化物切断成合适的形状, 固定在罐装型用的金属帽上设置的透光窗的部分。另一方面, 准备好在蓝宝石衬底上用 MOCVD(有机金属气相生长)法形成的、用 n 型与 p 型 AlGaIn 包覆层把掺杂了 Si 与 Zn 的 InGaIn 活性层夹起来的双杂结构的发光元件。接着, 把此发光元件载置在罐装型用的金属管座上, 然后把 p 电极、n 电极分别用金线与各引线线进行线连接。把它用上述罐装型用的金属帽气密密封。这样就可以制成罐装型用的发光二极管。

(实施例 47)

在洗净的蓝宝石衬底上, 用 MOCVD(有机金属气相生长)法依次层压未掺杂的氮化物半导体的 n 型 GaN 层、形成 Si 掺杂的 n 型电极的 n 型接触层构成的 GaN 层、未掺杂的氮化物半导体的 n 型 GaN 层、接着是构成发光层的阻挡层构成的 GaN 层。构成阱层的 InGaIn 层。成为阻挡层的 GaN 层(量子阱结构)、作为在发光层上掺杂了镁的 p 型包覆层的 AlGaIn 层、掺杂了镁的 p 型接触层的 GaN 层。由蚀刻在蓝宝石衬底上的氮化物半导体同一侧面上, 使 p n 各接触层表面露出。在各接触层上用溅射法蒸镀 Al, 分别形成正负各电极。在用划线器把所得到的半导体晶片划线之后, 用外力分割形成作为发光元件发光元件。

由表面镀银的铁铜合金构成的引线架的杯底面上, 利用作为芯片焊接树脂的环氧树脂组合物把上述发光元件进行芯片焊接。把它在 170℃加热 75 分钟, 使环氧树脂组合物硬化而把发光元件固定。接着, 把发光元件的正负各电极与引线架和内引线用金线进行线连接而使电导通。

把与实施例 37 同样调制的硬化性组合物注入到炮弹型型箱的浇铸盒内。把杯内配置的引线架和内引线的一部分插入到浇铸盒内, 在 100℃下进行 1 小时的上述发光元件的预硬化。把发光二极管从浇铸盒内拔出, 在氮气气氛下 120℃进行 1 小时硬化。这样就可以制成炮弹型等灯型发光二极管。

(实施例 48)

用实施例 37 所述的方法制作硬化性组合物。

用蚀刻在玻璃环氧树脂上形成一对铜箔图案，形成带引线电极的衬底。用环氧树脂把发光元件芯片焊接在玻璃环氧树脂上。发光元件的各个电极、各引线电极分别用金线连接而使电导通。用环氧树脂把在衬底上有作为掩模兼侧壁的贯通孔的玻璃环氧树脂固定配置。在此状态下配置到真空装置内，同时把硬化性组合物分散在配置了发光元件的玻璃环氧树脂衬底上，利用贯通孔向腔内填充硬化性组合物。在此状态下，100℃硬化 1 小时，进而在 150℃硬化 1 小时。把各发光二极管芯片分割就可以制成芯片型发光二极管。

(实施例 49)

用实施例 37 所述的方法制作硬化性组合物。

由镶嵌模塑来形成用 PPS 树脂的芯片型发光二极管的组件。在组件内，备有配置了发光元件的开口部分，配置了作为外部电极的镀银铜板。在组件内部，用环氧树脂把发光元件芯片焊接而固定。用作为导电线金线的金线把发光元件的各个电极与设置在组件内的各个外部电极分别进行线连接而使电连接。在组件开口部分内填充了作为模塑密封件的硬化性组合物。在此状态下，100℃1 小时、进而 150℃1 小时硬化。这样，就可以制成芯片型发光二极管。

(实施例 50)

用实施例 39 所述的方法制作硬化性组合物。

实施例 50 的发光二极管备有发蓝光的发光元件、和由配置此发光元件的底面和侧壁构成的开口部分的组件以及把此开口部分密封的模塑密封件。在此模塑密封件中，使用由实施例 39 所述方法制作的组合物和 $(Y_{0.8}Gd_{0.2})_3Al_5O_{12}:Ce$ 的 YAG 系荧光体。把此实施例 39 的硬质成形物与 YAG 系荧光体均匀混合之后，把此混合物注入到配置发光元件的组件的开口部分内。在注入此混合物后，在热风干燥机中，于 60℃/6 小时、70℃/1 小时、80℃/1 小时、120℃/1 小时、150℃/1 小时加热硬化。由此制作了发白光的发光二极管。

(比较例 9)

用与实施例 50 的发光二极管同样的方法，只是用环氧树脂代替本发明的硬化性组合物，来制作发光二极管。此环氧树脂配合使用了 30g セロキサイド 2021P(ダイセル化学工业株式会社生产)、70gYX8000(ジャパン环氧树脂株式会社生产)、1g サンエイド SI-100L(三新化学甘油株式会社生产)。在把此环氧树脂与上述组成的 YAG 系荧光体均匀混合之后，把此混合物注入到配置发光元件的组件的开口部分内。注入了环氧树脂之后，在热风干燥机中，于 90℃/3 小时、150℃/4 小时加热硬化。由此制作了比较例 9 的发光二极管。

(发光二极管的驱动试验)

用实施例 50 和比较例 9 中所制作的发光二极管进行驱动试验。表 12 示出了在预定条件下实施例 50 的发光二极管和比较例 9 的发光二极管进行的驱动试验的结果。

表 12

	室温、20mA 1000 小时(%)	室温、40mA 1000 小时(%)	室温、60mA 1000 小时(%)	60℃、90%、20mA 1000 小时(%)
实施例 50	108	107	80	100
比较例 9	90	62	21	60

把发光二极管在 30℃/70%下放置、吸湿 168 小时之后，进行软熔安装。此安装之后，在预定的温度和湿度下，进行发光二极管的驱动试验。

概述发光二极管的驱动试验，在预定温度和湿度下，在发光二极管上加一定量的正向电流，测定光功率与经过时间的关系。软熔之后马上测定光功率，取此测定值作为 100 %。接着，测定通电 1000 小时时的光功率，以相对值表示。此相对值越高，表示越耐长时间的保管和驱动。

首先，把实施例 50 所得到的发光二极管与比较例 9 的发光二极管，在室温下，加 20mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 50 的发光二极管比较例 9 的发光二极管显示出高的光功率。还有，实施例 50 的发光二极管，没有发生光功率的下降。

其次，把实施例 50 所得到的发光二极管与比较例 9 的发光二极管，在室温下，加 40mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 50 的发光二极管比较例 9 的发光二极管显示出极高的光功率。还有，实施例 50 的发光二极管，几乎没有发生光功率的下降。

其次，把实施例 50 所得到的发光二极管与比较例 9 的发光二极管，在室温下，加 60mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 50 的发光二极管比较例 9 的发光二极管显示出高得多的光功率。

接着，把实施例 50 所得到的发光二极管与比较例 9 的发光二极管，在温度 60℃、湿度 90% 的高温高湿下，加 20mA 的正向电流，测定经过 1000 小时之后的光功率。结果是，实施例 50 的发光二极管比较例 9 的发光二极管显示出高得多的光功率。还有，实施例 50 的发光二极管，几乎没有发生光功率的下降。

从以上试验结果可知，本发明的发光二极管即使在严酷的保管条件和安装条件以及使用条件下，也可以维持高可靠性。

工业实用性

本发明的发光二极管中使用的硬化性组合物具有优异的粘合性、高的透明性。还有，由于有高韧性、高透明性，故可以用作发光二极管用模塑密封件。