(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117881747 A
(43)申请公布日 2024.04.12

(21)申请号 202280056297.6
(22)申请日 2022.08.22
(30)优先权数据
2021-140800 2021.08.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/031578 2022.08.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/032734 JA 2023.03.09
(71)申请人 陶氏东丽株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 山崎亮介 林正之 松嶋秀典 尾崎弘一 今泉彻
(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
专利代理师 徐舒
(51)Int.Cl.
C08L 83/07(2006.01)
C08J 5/00(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08K 5/544(2006.01)
C08L 83/05(2006.01)
C08L 91/06(2006.01)
H01L 23/29(2006.01)
H01L 23/31(2006.01)

权利要求书2页 说明书31页

(54)发明名称

固化性有机硅组合物、其固化物及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种固化性有机硅组合物等,该固化性有机硅组合物具有良好的热熔性和优异的熔融特性,因此密封时的操作作业性和固化特性优异,同时固化物的机械强度和对基材的粘合强度优异,适合作为半导体器件的密封剂。一种固化性有机硅组合物及其用途,其特征在于,含有:(A)具有特定的硅氧烷单元比的热熔性MDT型有机聚硅氧烷树脂;(B)有机氢硅氧烷化合物;(C)氢化硅烷化催化剂;以及(D)相对于(A)~(C)成分合计100质量份为400~3000质量份的功能性无机填料,该固化性有机硅组合物在25℃下为固体,在200℃以下的温度下具有热熔性。

CN 117881747 A

1.一种固化性有机硅组合物,其特征在于,所述固化性有机硅组合物含有:

(A)由$(R^1{}_3SiO_{1/2})_a(R^2{}_2SiO_{2/2})_b(R^2SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^3O_{1/2})_e$

(式中,各R^1独立地为具有1~10个碳原子的一价烃基,其中一分子中的全部R^1的至少两个为烯基,各R^2独立地为不包含烯基且具有1~10个碳原子的一价烃基;各R^3为氢原子或具有1~10个碳原子的烯基;a、b、c、d以及e为满足以下的数:0.10≤a≤0.40、0.05≤b≤0.50、0.30≤c≤0.90、0≤d≤0.20、0≤e≤0.05,其中,a+b+c+d=1)

所示的热熔性的有机聚硅氧烷树脂;

(B)一分子中具有至少两个硅原子键合氢原子的有机氢硅氧烷化合物;

(C)氢化硅烷化催化剂,其量足以进行所述反应性有机硅组合物的氢化硅烷化;以及

(D)功能性无机填料,相对于(A)~(C)成分合计100质量份为400~3000质量份,

所述固化性有机硅组合物在25℃下为固体,在200℃以下的温度下具有热熔性。

2.根据权利要求1所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,作为(E)成分,进一步包含由

$(R^1{}_3SiO_{1/2})_{a'}(R^2{}_2SiO_{2/2})_{b'}(R^2SiO_{3/2})_{c'}(SiO_{4/2})_{d'}(R^3O_{1/2})_{e'}$

(式中,各R^1独立地为具有1~10个碳原子的一价烃基,其中一分子中的全部R^1的至少两个为烯基,各R^2独立地为不包含烯基且具有1~10个碳原子的一价烃基;各R^3为氢原子或具有1~10个碳原子的烯基;a'、b'、c'、d'以及e'为满足以下的数:0.40≤a'≤0.80、0≤b'≤0.90、0≤c'≤0.60、0≤d'≤0.50、0≤e'≤0.05,其中,a'+b'+c'+d'=1)

所示的、包含10质量%以上的一分子中所含的烯基的有机硅氧烷化合物。

3.根据权利要求1或2所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,

进一步含有基于组合物的总质量为1~5000ppm的、在大气压下沸点为200℃以上的氢化硅烷化反应用固化延迟剂作为(F)成分。

4.根据权利要求1~3所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,进一步含有选自杂氮硅三环衍生物和碳杂氮硅三环衍生物的一种以上的增粘剂作为(G)成分。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,进一步含有熔点在30~160℃的范围内的有机系蜡作为(H)成分。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,

(C)成分由通式:

$HR^4{}_2SiO(R^4{}_2SiO)_nSiR^4{}_2H$

所示的直链状有机聚硅氧烷、

(C-2)由平均单元式:

$(R^4SiO_{3/2})_p(R^4{}_2SiO_{2/2})_q(HR^4{}_2SiO_{1/2})_r(SiO_{4/2})_s(XO_{1/2})_t$

所示的支链状有机聚硅氧烷、

(式中,R^4为相同或不同的苯基、或碳原子数1~6的烷基,需要说明的是,全部R^4内的苯基的含量在30~70摩尔%的范围内,

n为1~50的范围内的整数,p为正数,q为0或正数,r为正数,s为0或正数,t为0或正数,且q/p为0~10的范围内的数,r/p为0.1~5的范围内的数,s/(p+q+r+s)为0~0.3的范围内的数,t/(p+q+r+s)为0~0.4的范围内的数,)

这两种化合物的组合组成,相对于组合物整体的每一个烯基,成为(C-1):(C-2)=0.05

～0.6:0.4～0.95的范围。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的固化性有机硅组合物,其中,

(C)成分包含玻璃转化温度为80℃以上的含有铂系催化剂的热塑性树脂微粒(相对于本组合物,微粒中的铂金属以质量单位计为0.1～2,000ppm的量)。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的固化性有机硅组合物,其中,

(D)成分通过在分子内具有至少一个聚硅氧烷结构和水解性硅烷基的有机硅系的表面处理剂处理而成。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,

通过固化提供在25℃～200℃的范围的平均线膨胀系数为30ppm/℃以下的固化物。

10.根据权利要求1～9中任一项所述的固化性有机硅组合物,其特征在于,

通过固化提供通过JIS K6911-1995“热固化性塑料一般试验方法”中规定的方法测定出的固化物的弯曲强度为15MPa以上的固化物。

11.根据权利要求1～10中任一项所述的固化性有机硅组合物,其中,(D)成分为增强性填料、颜料、导热性填料、导电性填料、荧光体或这些的至少两种的混合物。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的固化性有机硅组合物,其中,

所述固化性有机硅组合物为粒状、颗粒状、丸状以及片状的任一种形态。

13.一种固化物,所述固化物是使权利要求1～12中任一项所述的固化性有机硅组合物固化而成的。

14.一种半导体装置用构件,所述半导体装置用构件由权利要求13的固化物组成。

15.一种半导体装置,所述半导体装置具有权利要求13的固化物。

16.一种固化物的成型方法,其中,所述成型方法至少包括下述工序(I)～(III):

(I)将权利要求1～12中任一项所述的固化性有机硅组合物加热至100℃以上,进行熔融的工序;

(II)将由所述工序(I)软化的固化性有机硅组合物注入模具的工序、或者通过合模使所述工序(I)中得到的固化性有机硅组合物遍布模具的工序;以及

(III)使所述工序(II)中注入的固化性有机硅组合物固化的工序。

17.根据权利要求16所述的固化物的成型方法,其中,

所述成型方法包括覆盖工序:通过使权利要求1～12中任一项所述的固化性有机硅组合物固化而成的固化物,一次进行半导体元件的二次成型和底部填充。

18.根据权利要求16所述的固化物的成型方法,其中,

所述成型方法包括覆盖工序:通过使权利要求1～12中任一项所述的固化性有机硅组合物固化而成的固化物,覆盖搭载有单个或多个半导体元件的半导体基板的表面,且以半导体元件的间隙通过该固化物填充的方式进行二次成型。

固化性有机硅组合物、其固化物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化性有机硅组成,其具有良好的热熔性,且形成具有优异的机械强度和对基材的粘合强度的固化物。而且,本发明涉及一种由所述有机硅组合物形成的固化物、该固化物的成型方法、具备该固化物的半导体装置。

背景技术

[0002] 固化性有机硅组合物进行固化而形成具有优异的耐热性、耐寒性、电绝缘性、耐候性、防水性、透明性的固化物,因此被用于广泛的产业领域。这样的固化性有机硅组合物的固化物通常与其他有机材料相比不易变色,此外,物理上的物性的降低小,因此也适合作为光学材料和半导体装置的密封剂。另一方面,近年来,从操作作业性等观点考虑,热熔性的固化性有机硅组合物被广泛用作光学材料和半导体装置的密封剂。

[0003] 在半导体器件产业中,通常使用环氧系的密封剂,但已知环氧系的材料与有机硅系的材料相比耐热特性差。另一方面,有机硅系的材料有时得到的固化物的机械强度比环氧系的材料差。

[0004] 在近年的半导体器件的小型化、高输出化的潮流中,耐热性优异的硅酮系密封剂的用途扩大,本申请人在专利文献1～3中提出了能够用于上述那样的用途的以树脂状有机硅为主要成分的成型用的热熔性的固化性有机硅组合物。同样地,专利文献4中公开了混合有有机骨架和有机硅成分的热熔性的固化性组合物,专利文献5、6中公开了使用具有特定结构的树脂状有机硅的白色的固化性组合物。

[0005] 然而,在使用这些有机硅系的固化性组合物作为密封剂的情况下,与使用了环氧系密封剂的固化物相比,有时其固化物的机械强度差,需要一种除了操作作业性、固化物的耐热性以外还赋予更优异的机械强度的热熔性的固化性有机硅组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2018/030288号小册子

[0009] 专利文献2:国际公开第2018/235491号小册子

[0010] 专利文献3:日本特开2001-19933号公报

[0011] 专利文献4:国际公开第2013/051600号小册子

[0012] 专利文献5:日本特开2015-74751号公报

[0013] 专利文献6:日本特开2013-221075号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的问题

[0015] 本发明目的在于,提供一种固化性有机硅组合物,其具有良好的热熔性、以及优异的熔融特性与固化特性,因此在密封时的操作作业性优异,同时固化物的机械强度和对基材的粘合强度优异,并且适合作为半导体器件的密封剂。进一步地,本发明提供一种由该固

化性有机硅组合物固化而成的固化物、由该固化物组成的半导体装置用构件、具有该固化物的半导体装置以及固化物的成型方法。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,上述问题可以通过热熔性的固化性有机硅组合物来解决,该组合物以由后述的特定硅氧烷单元构成的热熔性的有机聚硅氧烷树脂作为主剂,且功能性无机填料的含量高。

[0018] 更具体而言,上述问题能够由固化性有机硅组合物来解决,其特征在于,含有:

[0019] (A)由$(R^1{}_3SiO_{1/2})_a(R^2{}_2SiO_{2/2})_b(R^2SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^3O_{1/2})_e$

[0020] (式中,各R^1独立地为具有1~10个碳原子的一价烃基,其中一分子中的全部R^1的至少两个为烯基,各R^2独立地为不包含烯基且具有1~10个碳原子的一价烃基;各R^3为氢原子或具有1~10个碳原子的烯基;a、b、c、d以及e为满足以下的数:$0.10\leqslant a\leqslant 0.40$、$0.05\leqslant b\leqslant 0.50$、$0.30\leqslant c\leqslant 0.90$、$0\leqslant d\leqslant 0.20$、$0\leqslant e\leqslant 0.05$,其中,a+b+c+d=1)

[0021] 所示的热熔性的有机聚硅氧烷树脂;(B)在一分子中具有至少两个硅原子键合氢原子的有机氢硅氧烷化合物;(C)氢化硅烷化催化剂,其量足以进行所述反应性有机硅组合物的氢化硅烷化;以及

[0022] (D)功能性无机填料,相对于(A)~(C)成分合计100质量份为400~3000质量份,所述固化性有机硅组合物在25℃下为固体,在200℃以下的温度下具有热熔性。

[0023] 该组合物还可以进一步包含由特定的硅氧烷单元构成,且含有10质量%以上烯基的有机硅氧烷化合物,也可以包含其他任选成分。另外,该组合物可以是粒状、颗粒状、丸状以及片状中的任一种形态。

[0024] 另外,上述问题可以通过上述固化性有机硅组合物的固化物、其作为半导体装置用构件的用途以及该固化物的成型方法来解决。

[0025] 发明的效果

[0026] 本发明的固化性有机硅组合物具有如下优点:具有良好的热熔性和优异的熔融特性,因此熔融时的间隙填充性以及密封时的操作作业性优异,进一步地固化特性优异,因此容易应用于成型工序。另外,本发明的组合物的固化物在室温~高温下的硬度高,以低线膨胀系数和强弯曲强度为代表的机械强度优异,因此强韧,且与基材的粘合强度优异,因此适合作为半导体器件的密封剂。特别地,具有这些特性的本发明的固化性有机硅组合物可以优选地应用于半导体元件通过模具底部填充或二次成型而一体密封的半导体装置。

[0027] 进一步地,这样的固化性有机硅组合物具有能够仅通过简便的混合工序进行生产,能够高效地制造的优点。另外,本发明的固化物作为半导体装置的构件是有用的,通过使用本发明的成型方法,具有能够根据用途高效地制造这些固化物的优点。

具体实施方式

[0028] [固化性有机硅组合物]

[0029] 本发明的固化性有机硅组合物的特征在于,含有:

[0030] (A)由$(R^1{}_3SiO_{1/2})_a(R^2{}_2SiO_{2/2})_b(R^2SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^3O_{1/2})_e$

[0031] (式中,各R^1独立地为具有1~10个碳原子的一价烃基,其中一分子中的全部R^1的至少两个为烯基,各R^2独立地为不包含烯基且具有1~10个碳原子的一价烃基;各R^3为氢原子

或具有1～10个碳原子的烯基;a、b、c、d以及e为满足以下的数:0.10≤a≤0.40、0.05≤b≤0.50、0.30≤c≤0.90、0≤d≤0.20、0≤e≤0.05,其中,a+b+c+d=1)

[0032] 所示的热熔性的有机聚硅氧烷树脂;

[0033] (B)一分子中具有至少两个硅原子键合氢原子的有机氢硅氧烷化合物;

[0034] (C)氢化硅烷化催化剂,其量足以进行所述反应性有机硅组合物的氢化硅烷化;以及

[0035] (D)功能性无机填料,相对于(A)～(C)成分合计100质量份为400～3000质量份,

[0036] 所述固化性有机硅组合物在25℃下为固体,在200℃以下的温度下具有热熔性,也可以包含其他任选成分。以下,对各成分进行说明以下,对组合物的各成分和任选成分进行说明。需要说明的是,在本发明中,只要“平均粒径”没有特别定义,就是指粒子的一次平均粒径。

[0037] 在本发明中,在没有特别记载的情况下,“具有热熔性”是指软化点为50℃以上,在180℃下具有熔融粘度(优选为小于1000Pa·s的熔融粘度),具有流动的性质。另一方面,在软化点为200℃以上的情况下,为成型用途等的通常的使用温度以上,因此定义为“不具有热熔性”。

[0038] [(A)成分]

[0039] (A)成分为本组合物的主要成分之一,为由平均单元式:

[0040] $(R^1{}_3SiO_{1/2})_a(R^2{}_2SiO_{2/2})_b(R^2SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^3O_{1/2})_e$

[0041] 所示的在室温下为固体,但随着升温而软化的具有热熔特性的有机聚硅氧烷。这里,该(A)成分为MDT型的热熔性有机聚硅氧烷树脂成分,其特征之一在于由$R^1{}_3SiO_{1/2}$所示的硅氧烷单元(以下有时称为“M单元”)、由$R^2{}_2SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元(以下有时称为“D单元”)以及由$R^1{}_3SiO_{1/2}$所示的硅氧烷单元(以下有时称为“T单元”)的比例即a、b、c的值在特定范围内,且在分子内具有至少两个与M单元键合的烯基。

[0042] 式中,各R^1独立地为具有1～10个碳原子的一价烃基,其中一分子中的全部R^1的至少两个为烯基。R^1优选选自任意地烃基的一部分可以由氟等卤原子取代的甲基等烷基、苯基等芳基、苄基等芳烷基、乙烯基等烯基,工业上优选选自甲基、苯基以及后述的烯基。各R^2独立地为不包含烯基且具有1～10个碳原子的一价烃基,可举例示出甲基等烷基、苯基等芳基、苄基等芳烷基,工业上优选甲基或苯基。进一步地,从能够赋予本成分优选的热熔特性的观点考虑,特别优选R^2的至少一部分为芳基,更优选为苯基。各R^3为氢原子或具有1～10个碳原子的烷基,优选为氢原子、甲基、乙基或丙基。

[0043] 从本组合物的固化性的观点考虑,优选(A)成分中的R^1的至少两个为烯基,且在R^1中以相对于分子内的全部硅原子键合一价烃基(即R^1和R^2的和)为10～20摩尔%的范围包含烯基。其原因在于,当(A)成分中的烯基的含量为所述范围时,固化物的强度得到充分改善,可以得到无脆性的强韧的固化物。作为(A)成分中的烯基,可举例示出:乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基。

[0044] (A)成分是以特定的范围包含M单元、D单元以及T单元的MDT型的热熔性有机聚硅氧烷树脂成分,具体而言,式中,a是表示由通式:$R^1{}_3SiO_{1/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0.10≤a≤0.40、优选0.10≤a≤0.30的数。其原因在于,当a为上述范围的上限以下时,得到的固化物在室温下的硬度良好,当为下限范围的下限以上时,可以得到良好的热熔性。

另外,式中,b是表示由通式:$R^2_2SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0.05≤b≤0.50的数,更优选为0.05≤b≤0.40。其原因在于,当b为上述范围的上限以下时,得到的固化物的硬度足够高,当为下限以上时,可见到得到的固化物的强度得到改善。另外,c是表示由通式:$R^2SiO_{3/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0.30≤c≤0.90、优选0.35≤c≤0.85的数。其原因在于,当c为上述范围的下限以上时,得到的固化物在室温下的硬度良好,另一方面,当为上述范围的上限以下时,得到的固化物的机械强度良好。另外,d是表示由通式:$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0≤d≤0.20、优选0≤b≤0.10的数。其原因在于,当d为上述范围的上限以下时,得到的固化物的机械强度良好。另外,e是表示由通式:$R^2O_{1/2}$所示的单元的比例的数,是满足0≤e≤0.05的数。其原因在于,当e为上述范围的上限以下时,得到的固化物在室温下的硬度良好。需要说明的是,式中,a、b、c以及d的合计为1。

[0045] (A)成分其自身显示出热熔性,优选在25℃下为非流动性,150℃的熔融粘度为8000Pa·s以下、优选为5000Pa·s以下、更优选为10~3000Pa·s的范围内。非流动性是指,在无载荷的状态下不流动,例如,表示低于下述软化点试验方法测定的软化点的状态,所述软化点试验方法通过基于JIS K 6863-1994“热熔粘接剂的软化点试验方法”规定的热熔粘接剂的环球法来进行。即,为了在25℃下为非流动性,软化点需要高于25℃。

[0046] 另外,由于(A)成分如前所述在室温下为固体,因此从与其他成分混合时的操作性的观点考虑,优选制成微粒状的树脂,或者使其溶解于本组合物所必需的其他成分而作为液体的混合物来使用。

[0047] 在将(A)成分作为微粒状使用的情况下,其粒径没有限定,平均一次粒径优选在1~5000μm的范围内、1~500μm的范围内、1~100μm的范围内、1~20μm的范围内、或者1~10μm的范围内。该平均一次粒径例如可以通过利用光学显微镜或SEM观察来求出。微粒状的(A)成分的形状没有限定,可举例示出:球状、纺锤状、板状、针状、不定形状,从均匀熔融的观点考虑,优选球状或者正球状。特别是通过将(A)成分制成正球状的微粒,可以高效地实施后述的通过粉体混合或熔融混炼来生产本组合物的工艺。

[0048] 在将(A)成分微粒化的情况下,其制造方法没有限定,可以使用公知的方法。需要说明的是,在得到微粒状的(A)成分时,可以将后述的(C)成分即氢化硅烷化反应催化剂与(A)成分一并微粒化,且优选。

[0049] 作为将(A)成分微粒化的方法,具体而言,可列举出:使用粉碎机将在室温下为固体的(A)成分粉碎的方法、或者在溶剂存在下直接微粒化的方法。粉碎机没有限定,例如,可列举出:辊式捏合机、球磨机、喷射式粉碎机、涡轮研磨机、行星式研磨机。另外,可以在溶剂存在下将所述(A)成分直接微粒化,例如,可列举出:利用喷雾干燥器进行的喷雾,或者利用双螺杆混炼机、带式干燥器进行的微粒化。在将(A)成分微粒化时,优选作为通过使用喷雾干燥器进行的喷雾而得到的正球状的热熔性有机聚硅氧烷树脂微粒。

[0050] 通过使用喷雾干燥器等,能制造正球状且平均一次粒径为1~500μm的(A)成分。需要说明的是,喷雾干燥器的加热/干燥温度需要基于有机聚硅氧烷树脂微粒的耐热性等来适当设定。需要说明的是,为了防止有机聚硅氧烷树脂微粒的二次凝聚,优选将有机聚硅氧烷树脂微粒的温度控制为其玻璃化转变温度以下。如此得到的有机聚硅氧烷树脂微粒可以利用旋风除尘器(cyclone)、袋式过滤器(bag filter)等回收。

[0051] 出于得到均匀的(A)成分的目的,在上述工序中,也可以在不阻碍固化反应的范围

内使用溶剂。溶剂没有限定,可举例示出:正己烷、环己烷、正庚烷等脂肪族烃;甲苯、二甲苯、均三甲苯(mesitylene)等芳香族烃;四氢呋喃、二丙基醚等醚类;六甲基二硅氧烷、八甲基三硅氧烷、十甲基四硅氧烷等有机硅类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸丙二醇单甲基醚酯等酯类;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类。

[0052] (A)成分也可以溶解在后述的(B)成分中使用。后述的(B)成分是有机硅化合物,在室温下为液体,因此与(A)成分显示出某种程度的相互溶解性,通过相对于(A)成分100质量份添加(B)成分10~50质量份,可以使(A)成分溶解。通过使(A)成分液化,可以通过粉体混合或熔融混炼高效地生产后述的本组合物。

[0053] [(B)成分]

[0054] (B)成分为作为本组合物的交联剂的、一分子中具有至少两个硅原子键合氢原子的有机氢硅氧烷化合物。其结构没有特别限定,可以是直链状、支链状、环状或树脂状,但从所得组合物的固化特性优异的观点出发,优选为末端具有由$HR^4_2SiO_{1/2}$所示的氢化二有机甲硅烷氧基单元(M^H单元,R独立地为一价有机基团)的有机氢化聚硅氧烷。

[0055] (B)成分优选为在一分子中具有两个以上的硅原子键合氢原子,且与硅原子键合的全部有机基团的20~70摩尔%为苯基的有机聚硅氧烷。(B)成分中的硅原子键合氢原子在一分子中为两个以上,其用于固化的交联充分,得到的固化物的硬度良好。另外,其原因在于,当苯基的含量为上述范围的下限以上时,得到的固化物在高温下的机械强度良好,另一方面,当为上述范围的上限以下时,得到的固化物的机械强度良好。

[0056] 另外,作为(B)成分中的与硅原子键合的有机基团,可举例示出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、环戊基、环己基、环庚基等烷基;苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基;苄基、苯乙基等芳烷基等的不具有脂肪族不饱和键的一价烃基,优选为苯基或者碳原子数1~6的烷基。

[0057] 作为这样的(B)成分,可举例示出:

[0058] (B-1)由通式:

[0059] $HR^4_2SiO(R^4_2SiO)_nSiR^4_2H$

[0060] 所示的直链状有机聚硅氧烷、以及

[0061] (B-2)由平均单元式:

[0062] $(R^4SiO_{3/2})_p(R^4_2SiO_{2/2})_q(HR^4_2SiO_{1/2})_r(SiO_{4/2})_s(XO_{1/2})_t$

[0063] 所示的支链状有机聚硅氧烷这两种,优选将该两种(B)成分组合使用。

[0064] 式中,R^4为相同或不同的苯基或者碳原子数1~6的烷基。作为R^4的烷基,可举例示出:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、环戊基、环己基。需要说明的是,全部R^4内的苯基的含量在30~70摩尔%的范围内。

[0065] 另外,式中,n为5~1,000的范围内的整数。另外,式中,p为正数,q为0或正数,r为正数,s为0或正数,t为0或正数,且q/p为0~10的范围内的数,r/p为0.1~5的范围内的数,s/(p+q+r+s)为0~0.3的范围内的数,t/(p+q+r+s)为0~0.4的范围内的数。

[0066] 在这样的(B)成分中,从容易控制组合物的固化速度和得到的固化物的交联密度的观点考虑,优选组合使用(B-1)成分和(B-2)成分。作为两种成分的优选比例,相对于组合物整体的每一个烯基,为(B-1):(B-2)=0.05~0.6:0.4~0.95的范围,优选0.05~0.5:0.5~0.95,更优选0.05~0.4:0.5~0.95的范围。

[0067] [(C)成分]

[0068] (C)成分为用于开始本组合物的固化反应的氢化硅烷化反应用催化剂。可举例示出:铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂,从能够显著促进本组合物的固化的观点考虑,优选铂系催化剂。作为该铂系催化剂,可举例示出铂微粉末、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯烃络合物、铂-羰基络合物以及将这些铂系催化剂通过有机硅树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂等热塑性树脂进行了分散或胶囊化的催化剂,特别优选铂-烯基硅氧烷络合物。作为所述烯基硅氧烷,可举例示出:1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、由乙基、苯基等取代了这些烯基硅氧烷的甲基的一部分的烯基硅氧烷、由烯丙基、己烯基等取代了这些烯基硅氧烷的乙烯基的烯基硅氧烷。特别是,从该铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性良好的观点考虑,优选1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。需要说明的是,作为促进氢化硅烷化反应的催化剂,可以使用铁、钌、铁/钴等非铂系金属催化剂。

[0069] 另外,从组合物生产时的稳定性、操作作业性以及组合物的适用期改善的观点考虑,(C)成分优选包含含有铂系催化剂的热塑性树脂微粒,也可以是铂系催化剂溶解或分散在热塑性树脂中的微粒、或者在热塑性树脂的壳中含有铂系催化剂作为核的结构的微胶囊微粒的任一种。作为铂系催化剂,可举例示出:铂黑、铂担载碳微粉末、铂担载二氧化硅微粉末、氯铂酸、醇改性氯铂酸、铂的烯烃络合物、铂的烯基硅氧烷络合物。另外,热塑性树脂只要至少在本组合物的生产中和贮藏中实质上不透过铂系催化剂、且实质上不溶解于本组合物的主要成分的有机聚硅氧烷中即可,没有特别限定,但该热塑性树脂的软化点或玻璃化转变点优选为80℃以上,更优选为120℃以上。具体而言,可以优选使用有机硅树脂、聚硅烷树脂、环氧树脂、丙烯酸树脂、甲基纤维素聚碳酸酯树脂。该软化点是树脂由于自重或自身的表面张力而开始流动的温度,可以通过一边以一定速度升温一边利用显微镜观察粉碎粒子的方法来测定。另外,该玻璃化转变点可以通过DSC(Differential Scanning Calorimeter:示差扫描热量计)进行测定。本发明中,优选软化点和玻璃化转变点中的任一个为120℃以上。其原因在于,当热塑性树脂的软化点或玻璃化转变点低于120℃时,在后述的均匀混合本组合物的工序中,铂成分有可能开始溶出。另外,该含有铂系催化剂的热塑性微粒的平均粒径没有限定,但优选为0.1~500μm的范围内,更优选为0.3~100μm的范围内。其原因在于,难以制备平均粒径小于上述范围的下限的含有铂系催化剂的热塑性树脂微粒,另一方面,当超过上述范围的上限时,在固化性有机硅树脂组合物中的分散性降低。

[0070] 制备这样的含有铂系催化剂的热塑性树脂微粒的方法没有限定,可举例示出以往公知的界面聚合法或原位(in-situ)聚合法等化学方法、凝聚法或液中干燥法等物理/机械方法。特别是,从较容易得到窄粒径分布的微囊微粒考虑,优选液中干燥法和气相干燥法。通过这些方法得到的微粒可以直接使用,但为了得到储存稳定性优异的固化性有机硅树脂组合物,优选将所述微粒通过适当的清洗溶剂清洗而去除附着于其表面的铂系催化剂。在此,适当的洗净溶剂是指,具有不溶解热塑性树脂,但溶解铂系催化剂的性质的洗净溶剂。作为这样的清洗溶剂,例如,可列举出:甲醇、乙醇等醇类;六甲基二硅氧烷等低分子量有机聚硅氧烷类等。氢化硅烷化反应用催化剂相对于热塑性树脂的比率根据粒状物的制造方法而大幅变化,因此无法特别限定,但优选铂系催化剂相对于热塑性树脂的含量为0.01质量%以上。其原因在于,当铂系催化剂的含量小于0.01质量%时,若不大量含有在本组合物

中所占的含有铂系催化剂的热塑性树脂微粒,固化物的物性因本组合物而受损害。

[0071] 氢化硅烷化反应用催化剂的添加量为催化剂量,优选为相对于组合物整体金属原子以质量单位计成为0.01～500ppm的范围内的量、成为0.01～100ppm的范围内的量、或者成为0.01～50ppm的范围内的量。

[0072] [(D)成分]

[0073] (D)成分为功能性无机填料,能够提供通过进行固化而提供从室温到高温下硬质性和强韧性优异的固化物的固化性有机硅组合物。在本发明中,从对于得到的固化物实现机械强度(特别是低平均线膨胀系数、弯曲强度等)的观点考虑,相对于(A)～(C)成分合计100质量份,以400～3000质量份的范围包含(C)成分,优选在500～3000质量份的范围内,或者可以在800～3000质量份的范围内。进一步地,从实现固化物的低平均线膨胀系数的观点考虑,优选(D)成分的含量为组合物整体的50体积%以上,更优选为60体积以上,进一步优选为70体积%以上,特别优选为80～95体积%的范围。

[0074] 为了实现上述的调配量,对得到的固化物实现低平均线膨胀系数,(D)成分优选是通过特定的表面处理剂处理而成,特别是优选通过相对于(D)成分整体的质量为0.1～2.0质量%、0.1～1.0质量%、0.2～0.8质量%的表面处理剂处理而成的。通过利用上述的处理量的表面处理剂对(D)成分进行处理,具有能在组合物中以高体积%稳定地调配(D)成分的优点。此外,表面处理方法任选,可以使用利用了机械力的均匀混合法(干式)、利用溶剂进行的湿式混合法等期望的方法。

[0075] 作为这些表面处理剂的例子,例如,可以为:甲基氢聚硅氧烷、硅树脂、金属皂、硅烷偶联剂;全氟烷基硅烷和全氟烷基磷酸酯盐等氟化合物,但特别优选以下所述的有机硅系的表面处理剂。需要说明的是,在选择甲基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷等硅烷系的表面处理剂作为(D)成分的表面处理剂的情况下,除了有时会损害组合物整体的热熔性以外,有时还会无法将(D)成分稳定地调配到所述的体积%的含量。此外,在选择具有辛基等长链烷基的烷基三烷氧基硅烷作为表面处理剂的情况下,存在能维持组合物的热熔性和(D)成分的调配稳定性的倾向,但有时将本发明的组合物固化而得到的固化物的强度也会恶化,成为裂缝或者成型不良的原因。

[0076] 在此,作为表面处理剂的有机硅化合物的例子为硅烷、硅氮烷、硅氧烷或同类物等低分子量有机硅化合物以及聚硅氧烷、聚碳硅氧烷或同类物等有机硅聚合物或低聚物。优选的硅烷的例子为所谓的硅烷偶联剂。作为这样的硅烷偶联剂的代表例子,为烷基三烷氧基硅烷(甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、己基三甲氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、癸基三甲氧基硅烷或同类物等)、含有机官能团的三烷氧基硅烷(环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、环氧基环己基乙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三甲氧基硅烷或同类物等)。作为优选的硅氧烷和聚硅氧烷,可列举出:六甲基二硅氧烷、1,3-二己基四甲基二硅氧烷、三烷氧基硅烷基单末端化(single-terminated)聚二甲基硅氧烷、三烷氧基硅烷基单末端化二甲基乙烯基单末端化聚二甲基硅氧烷、三烷氧基硅烷基单末端化有机官能团单末端化聚二甲基硅氧烷、三烷氧基硅烷基两末端化(doubly terminated)聚二甲基硅氧烷、有机官能团两末端化聚二甲基硅氧烷或同类物。在使用硅氧烷时,硅氧烷键的数量n优选在2～150的范围。优选的硅氮烷的例子为六甲基二硅氮烷、1,3-二己基四甲基二硅氮烷或同类物。优选的聚碳硅氧烷的例子为在聚合物主链内具有Si-C-C-Si键的聚合

物。

[0077] 特别优选的有机硅系的表面处理剂例如可列举出在分子内具有至少一个聚硅氧烷结构和水解性硅烷基的有机硅系的表面处理剂。最优选的是,优选使用在分子内具有至少一个聚硅氧烷结构和水解性硅烷基的有机硅系的表面处理剂,可举例示出:

[0078] 结构式(1):

[0079] $R'_n(RO)_{3-n}SiO-(R'_2SiO)_m-SiR'_n(RO)_{3-n}$

[0080] 或

[0081] 结构式(2):

[0082] $R'_3SiO-(R'_2SiO)_m-SiR'_n(RO)_{3-n}$

[0083] 所示的具有直链状的烷氧基硅烷基末端的有机聚硅氧烷类。式中,R为氢原子或碳原子数1~3的烷基(=甲基、乙基或丙基),R'各自独立地为碳原子数1~20的烷基、碳原子数1~20的卤代烷基、碳原子数2~20的烯基、碳原子数6~20的芳基、碳原子数6~20的卤代芳基或碳原子数7~20的芳烷基,可举例示出与上述相同的基团。n为0~2的范围的数,m为2~200的范围的数,m可以为2~150的范围的数。

[0084] 这样的(D)成分优选为在室温至200℃之间不具有软化点的至少一种的无机填料,也可以为提高本组合物的操作作业性,对本组合物的固化物赋予机械特性或其他特性的成分。作为(D)成分的无机填料,可举例示出:增强性填料、白色颜料、导热性填料、导电性填料、荧光体以及这些中的至少两种的混合物,为了实现成为高体积%的填充量,优选含有平均粒径10.0μm以上的增强性填料。另外,作为能够与(D)成分同时使用的有机填料,可举例示出:有机硅树脂系填料、氟树脂系填料、聚丁二烯树脂系填料。需要说明的是,这些填料的形状没有特别限制,可以为球状、纺锤状、扁平状、针状、板状、不定形等。

[0085] (D)成分优选(D)成分整体的50%以上为平均粒径为10.0μm以上的无机填料,特别是,从室温~高温中的硬质性和储能模量的变化率小的观点考虑,特别优选为平均粒径为10.0μm以上的球状的无机填料。这样的无机填料能够相对于(A)成分~(C)成分较大量地调配或填充,具有改善固化物的机械强度或者降低平均线膨胀系数等的实际利益。另一方面,出于赋予或者改善本发明组合物的光反射特性、导电性、导热性、荧光特性以及应力松弛特性等的目的,可以调配平均粒径为5μm以下的无机填料或有机填料。

[0086] 在将本组合物用于密封剂、保护剂、粘接剂、光反射材料等用途的情况下,从对固化物赋予机械强度、提高保护性或粘接性的观点考虑,优选调配增强性填料作为(E)成分。作为该增强性填料,可举例示出:气相二氧化硅、沉降性二氧化硅、熔融二氧化硅、煅烧二氧化硅、气相二氧化钛、石英、碳酸钙、硅藻土、氧化铝、氢氧化铝、氧化锌、碳酸锌、玻璃珠、玻璃粉、滑石、粘土及云母高岭土、碳化硅、氮化硅、氮化铝、碳黑、石墨、二氧化钛、硫酸钙、碳酸钡、碳酸镁、硫酸镁、硫酸钡、纤维素、芳族聚酰胺等。此外,也可以通过如下物质对这些增强性填料进行表面处理:甲基三甲氧基硅烷等有机烷氧基硅烷;三甲基氯硅烷等有机卤硅烷;六甲基二硅氮烷等有机硅氮烷;α,ω-硅烷醇基封端二甲基硅氧烷低聚物、α,ω-硅烷醇基封端甲基苯基硅氧烷低聚物、α,ω-硅烷醇基封端甲基乙烯基硅氧烷低聚物等硅氧烷低聚物等。进一步地,作为增强性填料,可以使用偏硅酸钙、钛酸钾、硫酸镁、海泡石、金蛭石、硼酸铝、石棉、玻璃纤维、碳素纤维、石棉纤维、金属纤维、硅灰石、凹凸棒石、海泡石、硼酸铝晶须、钛酸钾纤维、碳酸钙晶须、氧化钛晶须、陶瓷纤维等纤维状无机填充材料;芳族聚酰胺

纤维、聚酰亚胺纤维、聚对苯撑苯并二噁唑纤维等纤维状填料。另外,也可以使用滑石、高岭土、碳酸钙、氧化锌、硅酸钙水合物、云母、玻璃片、玻璃粉、碳酸镁、二氧化硅、氧化钛、氧化铝、氢氧化铝、氢氧化镁、硫酸钡、硫酸钙、亚硫酸钙、硼酸锌、偏硼酸钡、硼酸铝、硼酸钙、硼酸钠、氮化铝、氮化硼、氮化硅、上述纤维状填充材料的粉碎物等板状填充材料或粒状填充材料。

[0087] 特别是,从赋予固化物的室温~高温下的硬质性的观点考虑,本组合物中,全部(D)成分的50质量%以上优选为平均粒径为10.0μm以上的球状二氧化硅或者氧化铝(Alumina)。

[0088] (D)成分也可以包含有机硅微粒,能够改善应力松弛特性等,或者根据期望来调整。有机硅微粒可列举出非反应性的有机硅树脂微粒和有机硅弹性体微粒,从改善柔软性或应力缓和特性的观点考虑,可优选举例示出有机硅弹性体微粒。

[0089] 有机硅弹性体微粒为主要由二有机甲硅烷氧基单元(D单元)构成的直链状二有机聚硅氧烷的交联物。有机硅弹性体微粒能通过基于氢化硅烷化反应、硅烷醇基的缩合反应等进行的二有机聚硅氧烷的交联反应来制备,其中,可以通过在氢化硅烷化反应催化剂下使侧链或末端具有硅键合氢原子的二有机聚硅氧烷与侧链或末端具有烯基等不饱和烃基的二有机聚硅氧烷进行交联反应来优选得到。有机硅弹性体微粒可以采取球状、扁平状以及不定形状等各种形状,从分散性的方面考虑优选为球状,其中更优选为正球状。作为这样的有机硅弹性体微粒的市售品,例如,可列举出:Toray Dow公司制的“TREFIL E系列”,“EP Powder系列”,信越化学工业公司制的“KMP系列”等。需要说明的是,有机硅弹性体微粒也可以经表面处理。

[0090] 另外,弹性体微粒也可以使用丙烯腈丁二烯橡胶、异戊二烯、丁苯橡胶、乙丙橡胶等。

[0091] 另外,在将本组合物用于LED的波长变换材料的情况下,为了对来自光半导体元件的发光波长进行变换,也可以调配荧光体作为(D)成分。作为该荧光体,没有特别限制,可举例示出广泛用于发光二极管(LED)的、由氧化物系荧光体、氧氮化物系荧光体、氮化物系荧光体、硫化物系荧光体、氧硫化物系荧光体等构成的黄色、红色、绿色以及蓝色发光荧光体。作为氧化物系荧光体,可举例示出:包含铈离子的钇、铝、石榴石系的YAG系绿色~黄色发光荧光体;包含铈离子的铽、铝、石榴石系的TAG系黄色发光荧光体;包含铈和铕离子的硅酸盐系绿色~黄色发光荧光体。另外,作为氧氮化物系荧光体,可举例示出包含铕离子的硅、铝、氧、氮系的SiAlON系红色~绿色发光荧光体。作为氮化物系荧光体,可举例示出包含铕离子的钙、锶、铝、硅、氮系的CASN系红色发光荧光体。作为硫化物系荧光体,可举例示出包含铜离子、铝离子的ZnS系绿色发色荧光体。作为氧硫化物系荧光体,可举例示出包含铕离子的Y_2O_2S系红色发光荧光体。在本组合物中,也可以组合使用两种以上这些荧光体。

[0092] 而且,在本组合物中,为了对固化物赋予导热性或导电性,也可以含有导热性填料或导电性填料。作为该导热性填料或导电性填料,可举例示出:金、银、镍、铜、铝等的金属微粉末;在陶瓷、玻璃、石英、有机树脂等微粉末表面蒸镀有或镀敷有金、银、镍、铜、锡、铅、锌、铋、锑等金属的微粉末;氧化铝、氧化镁、氮化铝、氮化硼、氧化锌等金属化合物;石墨以及这些的两种以上的混合物。在对本组合物要求电绝缘性的情况下,优选金属氧化物系粉末或金属氮化物系粉末,特别优选氧化铝粉末、氧化锌粉末或氮化铝粉末。

[0093] 进一步地,为了使固化物具有色调,本组合物中也可以含有着色剂。作为这样的着色剂,例如可举例示出黑色氧化钛、沥青(将通过石油、煤、木材等有机物质的干馏而得到的焦油蒸馏时的残留物)、碳黑、乙炔黑、氧化铁红等。在想要减少金属杂质的含量时,可以优选使用乙炔黑。另外,也可以含有蒽醌系染料(有时也记为"蒽醌")、吖嗪系染料、偶氮系染料、双偶氮系染料以及铬络盐系染料等黑色染料,当与次甲基系染料、双偶氮系染料、偶氮钴络合物系染料以及偶氮铬络合物系染料等黄色染料并用时,可以接近使用黑色颜料的色调。

[0094] 进一步地,本组合物可以任选地包含热膨胀性填料。通过调配热膨胀性填料,可以改善本发明的组合物的体积膨胀率,有时可以减少组合物的散布不均。优选地,上述热膨胀性填料为核壳结构,在核壳结构中的壳的内部包含挥发性膨胀剂。在此,挥发性膨胀剂是指在壳的软化点以下的温度下产生气体的物质,该热膨胀性填料具有在具有气体阻隔性的壳的内部内包挥发性膨胀剂作为芯剂的结构,因此上述挥发性膨胀剂通过热而成为气体状,并且上述壳软化而膨胀。这样的成分在例如日本特开2020-084094等中举例说明,并且可以获得松本油脂制药株式会社制造的FN-100SSD、FN-80GSD等。

[0095] 将使本组合物固化而成的固化物用于压粉磁针、线圈、电磁波屏蔽材料等磁性构件时,可以包含磁性体粒子作为(C)成分。这样的磁性粒子包含选自由Fe、Cr、Co、Ni、Ag以及Mn组成的组中的一种或两种以上的元素,特别是作为软磁性体粒子,可以包含由铁(Fe)、Fe-Si合金、Fe-Al合金、Fe-Ni合金、Fe-Co合金、Fe-Si-Al合金、Fe-Si-Cr合金、Fe-Cr合金、羰基铁、不锈钢等组成的磁性体粒子,从获取性等观点考虑,也可以是由羰基铁组成的磁性体粒子。这些磁性体粒子与前述的无机填料同样,可以通过硅烷化合物、钛酸盐化合物、铝酸盐化合物或其部分水解物进行表面处理,有时可以防止固化催化剂或交联剂的失活,可以提高贮藏稳定性。此外,这些磁性体粒子例如也可以通过日本特开2021-036013号公报中记载的方法等具有包含硅氧烷聚合物的表面被覆层。

[0096] [(E)成分]

[0097] 在本组合物中,作为(E)成分,还可以包含:

[0098] $(R^1{}_3SiO_{1/2})_a$,$(R^2{}_2SiO_{2/2})_b$,$(R^2SiO_{3/2})_c$,$(SiO_{4/2})_d$,$(R^3O_{1/2})_e$,

[0099] (式中,各R^1独立地为具有1~10个碳原子的一价烃基,其中一分子中的全部R^1中至少两个为烯基,各R^2独立地为不包含烯基且具有1~10个碳原子的一价烃基;各R^3为氢原子或具有1~10个碳原子的烷基;)

[0100] 所示的、包含10质量%以上的一分子中所含的烯基的有机硅氧烷化合物。

[0101] 这样的(E)成分为在分子内包含一定量以上的烯基的有机硅氧烷化合物,作为交联密度的调节剂发挥作用。具体而言,通过与上述(A)~(C)成分并用,可以提高本组合物的固化物的交联密度,改善其机械强度,同时降低得到的热熔性的固化性有机硅组合物的熔融粘度,改善操作作业性和间隙填充性。

[0102] 式中,各R^1、R^2、R^3独立地为与所述相同的基团,可举例示出同样的基团。a'、b'、c'、d'以及e'是满足以下条件的数:$0.40 \leq a' \leq 0.80$、$0 \leq b' \leq 0.90$、$0 \leq c' \leq 0.60$、$0 \leq d' \leq 0.50$、$0 \leq e' \leq 0.05$,其中,$a'+b'+c'+d'=1$。

[0103] 从改善将本组合物固化而得到的固化物的机械强度的观点考虑,优选(E)成分中的R^1的至少两个为烯基,且在分子内以10质量%以上、优选10~40质量%的范围在R^1中包含

烯基。其原因在于,当(E)成分中的烯基的含量在所述范围内时,固化物的强度得到充分改善,得到无脆性的强韧的固化物。作为(E)成分中的的烯基,可举例示出:乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基。

[0104] 式中,a'是表示由通式:$R^1{}_3SiO_{1/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0.40≤a'≤0.90、优选0.50≤a'≤0.85的数。其原因在于,当a'为上述范围的上限以下时,得到的固化物的强度良好,当为下限范围的下限以上时,降低组合物的熔融粘度的效果变得充分。另外,式中,b'是表示由通式:$R^2{}_2SiO_{2/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0≤b'≤0.50的数。其原因在于,当b'为上述范围的上限以下时,改善得到的固化物的强度的效果变得充分。另外,c'是表示由通式:$R^2SiO_{3/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0≤c'≤0.60的数。其原因在于,当c'为上述范围的上限以下时,得到的固化物的机械硬度变得良好。另外,d'是表示由通式:$SiO_{4/2}$所示的硅氧烷单元的比例的数,是满足0≤d'≤0.50的数。其原因在于,当d'为上述范围的上限以下时,得到的固化物的机械强度良好。另外,e'是表示由通式:$R^2O_{1/2}$所示的单元的比例的数,是满足0≤e'≤0.05的数。其原因在于,当e'为上述范围的上限以下时,得到的固化物在室温下的硬度良好。需要说明的是,式中,a'、b'、c'、以及d'的合计为1。

[0105] 这样的(E)成分由于具有上述结构,因此在室温下呈液状,特别优选25℃下的粘度为10,000mPa·s以下。

[0106] 另外,在本组合物中,只要不损害本发明的目的,作为其他任选的成分,也可以含有(F)固化延迟剂、(G)增粘剂以及(H)有机系蜡。

[0107] [(F)成分]

[0108] (F)成分是固化延迟剂,特别是通过氢化硅烷化反应使本组合物固化时,有时可以有效地抑制副反应,进一步改善本发明的组合物的保存稳定性和加热熔融时的可使用时间等。

[0109] 可利用的固化延迟剂特别是其结构和种类没有限定,可以从公知的氢化硅烷化反应抑制剂选择,例如,可举例示出:2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、2-苯基-3-丁炔-2-醇、1-乙炔基-1-环己醇等炔醇;3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物;四甲基四乙烯基环四硅氧烷、四甲基四己烯基环四硅氧烷等含有烯基的低分子量硅氧烷;以及甲基-三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)硅烷、乙烯基-三(1,1-二甲基丙炔氧基)硅烷等炔氧基硅烷。

[0110] (F)成分特别优选使用在大气压下沸点为200℃以上的化合物。其原因在于,从组成的均匀化的观点考虑,本发明的组合物能够经过组合物的熔融混炼等伴随加热的工艺进行制造,但当使用沸点低的化合物作为延迟固化剂时,在熔融混炼等工序中,固化延迟剂的一部分或全部可能会挥发,无法得到针对固化性有机硅组合物的目标固化延迟效果。需要说明的是,甲基-三(1,1-二甲基-2-丙炔氧基)硅烷在大气压下的沸点为245℃,作为优选的(F)成分的一个示例可以列举。

[0111] (F)成分的使用量为任意,但优选相对于组合物整体,以质量单位计在1~10000ppm的范围内。

[0112] [(G)成分]

[0113] (G)成分为增粘剂,可举例示出一分子中具有至少一个与硅原子键合的烷氧基的

有机硅化合物。作为该烷氧基,可举例示出:甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、甲氧基乙氧基,特别优选甲氧基。另外,作为有机硅化合物中的烷氧基以外的与硅原子键合的基团,可举例示出:烷基、烯基、芳基、芳烷基、卤代烷基等卤素取代或非取代的一价烃基;3-环氧丙氧基丙基、4-环氧丙氧基丁基等环氧丙氧基烷基;2-(3,4-环氧环己基)乙基、3-(3,4-环氧环己基)丙基等环氧环己基烷基;3,4-环氧丁基、7,8-环氧辛基等环氧烷基;3-甲基丙烯酰氧基丙基等含有丙烯酰基的一价有机基团;氢原子。该有机硅化合物优选具有能够与本组合物中的烯基或硅原子键合氢原子反应的基团,具体而言,优选具有硅原子键合氢原子或烯基。另外,从能够对各种基材赋予良好的粘接性的方面考虑,该有机硅化合物优选一分子中至少具有一个含有环氧基的一价有机基团。作为这样的有机硅化合物,可举例示出:有机硅烷化合物、有机硅氧烷低聚物、烷基硅酸盐。作为该有机硅氧烷低聚物或烷基硅酸盐的分子结构,可举例示出直链状、具有一部分支链的直链状、支链状、环状、网状,特别优选为直链状、支链状、网状。作为有机硅化合物,可举例示出:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等硅烷化合物;一个分子中各具有至少一个硅原子键合烯基或硅原子键合氢原子以及硅原子键合烷氧基的硅氧烷化合物、具有至少一个硅原子键合烷氧基的硅烷化合物或硅氧烷化合物与一个分子中各具有至少一个硅原子键合羟基和硅原子键合烯基的硅氧烷化合物的混合物、含氨基的有机烷氧基硅烷与含环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物、一个分子中具有至少两个烷氧基硅烷基并且在这些硅烷基之间含有硅-氧键以外的键的有机化合物、通式:$R^a_nSi(OR^b)_{4-n}$

[0114] (式中,R^a为一价的含有环氧基的有机基团,R^b为碳原子数1~6的烷基或氢原子。n为1~3的范围的数)

[0115] 表示的含有环氧基的硅烷或其部分水解缩合物、含有乙烯基的硅氧烷低聚物(包括链状或环状结构的硅氧烷低聚物)与含有环氧基的三烷氧基硅烷的反应混合物、聚硅酸甲酯、聚硅酸乙酯以及含有环氧基的聚硅酸乙酯。该增粘剂优选为低粘度液状,其粘度没有限定,但优选在25℃下在1~500mPa·s的范围内。另外,该增粘剂的含量没有限定,相对于本组合物的合计100质量份,优选在0.01~10质量份的范围内。

[0116] 在本发明中,作为特别优选的增粘剂,可举例示出:含有氨基的有机烷氧基硅烷与含有环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物。这样的成分为改善固化性有机硅组合物在固化途中对接触的各种基材的初始粘接性,特别是对未清洗被粘物的低温粘接性的成分。这样的反应混合物在日本特公昭52-8854号公报、日本特开平10-195085号公报中被公开。

[0117] 作为构成这样的成分的具有含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷,可举例示出:氨基甲基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)氨基甲基三丁氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-苯胺基丙基三乙氧基硅烷。

[0118] 此外,作为含有环氧基的有机烷氧基硅烷,可举例示出:3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷。

[0119] 这些具有含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含有环氧基的有机基团的烷

氧基硅烷的比率以摩尔比计优选在(1:1.5)～(1:5)的范围内,特别优选在(1:2)～(1:4)的范围内。该成分可以通过将如上所述的具有含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含有环氧基的有机基团的烷氧基硅烷混合,在室温下或者加热下进行反应而容易地合成。

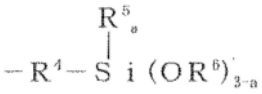
[0120] 特别是,在本发明的固化性热熔有机硅组合物中,特别优选含有在通过日本特开平10-195085号公报所记载的方法使具有含有氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含有环氧基的有机基团的烷氧基硅烷反应时,特别通过醇交换反应使其环化而成的、以通式:

[0121] [化学式1]

[0122] 

[0123] {式中,R^1为烷基、烯基或烷氧基,R^2为相同或不同的选自由通式:

[0124] [化学式2]

[0125] 

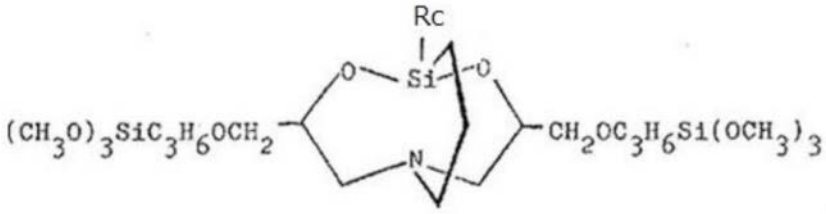
[0126] $-R^7-O-R^8$

[0127] (式中,R^4为亚烷基或亚烷基氧基亚烷基,R^5为一价烃基,R^6为烷基,R^7为亚烷基,R^8为烷基、烯基或酰基,a为0、1或2。)

[0128] 表示的基团组成的组中的基团,R^3为相同或不同的氢原子或烷基。}

[0129] 表示的碳杂氮硅三环衍生物。作为这样的碳杂氮硅三环衍生物,可举例示出以下的结构所示的在一个分子中具有硅原子键合烷氧基或硅原子键合烯基的碳杂氮硅三环衍生物。

[0130] [化学式3]

[0131] 

[0132] (式中,Rc为选自甲氧基、乙氧基、乙烯基、烯丙基和己烯基中的基团。)

[0133] 另外,在本发明中,也可以将下述结构式所示的杂氮硅三环衍生物用作增粘剂。

[0134] [化学式4]

[0135] 

[0136] 式中的R^1为相同或不同的氢原子或烷基,特别是,作为R^1,优选氢原子或甲基。另外,上式中的R^2为选自由氢原子、烷基以及由通式:$-R^4-Si(OR^5)_xR^6_{(3-x)}$所示的含有烷氧基甲硅烷基的有机基团构成的组中的相同或不同的基团,其中,R^2的至少一个为该含有烷氧基甲硅烷基的有机基团。作为R^2的烷基,可举例示出甲基等。另外,在R^2的含有烷氧基甲硅烷基的有机基团中,式中的R^4为二价有机基团,可列举出亚烷基或亚烷基氧基亚烷基,特别优选亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚甲基氧基亚丙基、亚甲基氧基亚戊基。另外,式中的R^5为碳原子数1~10的烷基,优选为甲基、乙基。另外,式中的R^6为取代或未取代的一价烃基,优选为甲基。另外,式中的x为1、2或3,优选为3。

[0137] 作为这样的R^2的含有烷氧基甲硅烷基的有机基团,可举例示出如下述的基团。

[0138] $-(CH_2)_2Si(OCH_3)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_2CH_3$

[0139] $-(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)(CH_3)_2$

[0140] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$

[0141] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$

[0142] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_2CH_3$

[0143] $-CH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_2CH_3$

[0144] $-CH_2OCH_2Si(OCH_3)_2CH_2OCH_2Si(OCH_3)(CH_3)_2$

[0145] 上式中的R^3为选自由取代或未取代的一价烃基、碳原子数1~10的烷氧基、环氧丙氧基烷基、环氧乙基烷基以及酰氧基烷基构成的组中的至少一种基团,作为R^3的一价烃基,可举例示出甲基等烷基,作为R^3的烷氧基,可举例示出甲氧基、乙氧基、丙氧基,作为R^3的环氧丙氧基烷基,可举例示出3-环氧丙氧基丙基,作为R^3的环氧乙基烷基,可举例示出4-环氧乙基丁基、8-环氧乙基辛基,作为R^3的酰氧基烷基,可举例示出乙酰氧基丙基、3-甲基丙烯酰氧基丙基。特别是,作为R^3,优选烷基、烯基、烷氧基,更优选烷基或烯基,特别优选举例示出选自甲基、乙烯基、烯丙基以及己烯基中的基团。

[0146] (G)成分的使用量没有特别限制,但从改善对难粘接基材的粘接性的观点考虑,优选在组合物整体的0.1~1.0质量%的范围,更优选在0.2~1.0质量%的范围。另外,(G)成分的调配量相对于(A)成分和(B)成分的合计100质量份可以在5~50质量份的范围,也可以在5~40质量份的范围。

[0147] [(H)成分]

[0148] (H)成分是(A)成分以外的热熔性微粒,具体而言,是熔点在30~160℃范围内的有机系蜡。作为这样的(H)成分,可举例示出选自各种热熔性的合成树脂、蜡类、脂肪酸金属盐等中的一种以上。该蜡成分在高温(150℃)下呈现低的运动粘度,形成流动性优异的熔融物。此外,通过并用所述(A)~(C)成分,由本组合物形成的熔融物内的蜡成分在高温下向组合物整体迅速扩散,由此呈现如下效果:降低应用了熔融的组合物的基材面与组合物整体

的粘度,并且急剧降低基材与熔融组合物的表面摩擦,使组合物整体的流动性大幅上升。因此,相对于其他成分的总量,仅添加极少量,就能大幅改善熔融组合物的粘度和流动性。

[0149] 蜡成分只要满足上述的滴点以及熔融时的运动粘度的条件即可,也可以为石蜡等石油系蜡类、巴西棕榈蜡等天然蜡、褐煤酸酯蜡等合成蜡,但从本发明的技术效果的观点考虑,优选为由脂肪酸金属盐或赤藓糖醇衍生物的脂肪酸酯组成的热熔成分,特别优选为硬脂酸、棕榈酸、油酸、异壬酸等高级脂肪酸的金属盐或季戊四醇四硬脂酸酯、二季戊四醇己二酸硬脂酸酯、丙三醇三-18-羟基硬脂酸酯、季戊四醇全硬脂酸酯。在此,上述的脂肪酸金属盐的种类也没有特别限制,可优选举例示出:锂、钠、钾等碱金属盐;镁、钙、钡等碱土类金属盐;或锌盐。

[0150] 作为蜡成分,特别优选的是,游离脂肪酸量为5.0%以下的脂肪酸金属盐、赤藓糖醇衍生物,特别优选为4.0%以下、0.05%～3.5%的脂肪酸金属盐、赤藓糖醇衍生物。作为这样的成分,例如,可举例示出至少一种以上的硬脂酸金属盐。具体而言,最优选使用选自硬脂酸钙(熔点150℃)、硬脂酸锌(熔点120℃)、以及硬脂酸镁(熔点130℃)、季戊四醇四硬脂酸酯(熔点60-70℃)、季戊四醇己二酸硬脂酸酯(熔点55-61℃)、季戊四醇全硬脂酸酯(熔点62-67℃)等的、熔点为150℃以下的热熔成分。

[0151] 就蜡成分的使用量而言,在将组合物整体设为100质量份的情况下,其含量在0.01～5.0质量份的范围,可以为0.01～3.5质量份、0.01～3.0质量份。当蜡成分的使用量超过所述上限时,有时由本发明的粒状固化性有机硅组合物得到的固化物的粘接性和机械强度会变得不充分。另外,当使用量小于所述下限时,有时会无法实现加热熔融时的充分的流动性。

[0152] 进一步地,在本组合物中,只要不损害本发明的目的,作为其他任选成分,可以含有氧化铁(氧化铁红)、氧化铈、二甲基硅烷醇铈、脂肪酸铈盐、氢氧化铈、锆化合物等耐热剂;染料、白色以外的其他颜料、阻燃性赋予剂、氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、钼酸锌以及磷腈等除热剂、水滑石、氧化铋或氧化钇等离子捕捉剂/pH调节剂;氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、钼酸锌、磷腈等阻燃剂;受阻酚化合物、受阻胺化合物、硫醚化合物等抗氧化剂;纯铁、硅钢、铁-钴合金、铁-镍合金、铁-铬合金、铁-铝合金、羰基铁、不锈钢或含有这些中的一种或两种以上的复合材料等软磁性粒子、无机系阻燃剂(例如氢氧化铝等水合金属系化合物)、卤素系阻燃剂、磷系阻燃剂、有机金属盐系阻燃剂、硅油、硅橡胶、聚异戊二烯、1,2-聚丁二烯、1,4-聚丁二烯等聚丁二烯、苯乙烯-丁二烯橡胶、丙烯腈-丁二烯橡胶、羧基封端的丁二烯丙烯腈橡胶聚氯丁二烯、聚(氧丙烯)、聚(氧四亚甲基)二醇、聚烯烃二醇、聚-ε-己内酯等热塑性弹性体、聚硫橡胶、氟橡胶等低应力化剂、钛酸钡($BaTiO_3$)、钛酸锶($SrTiO_3$)、锆酸钛酸铅(Pb(Zr,Ti)O_3、别称:PZT)、氧化铝(Al_2O_3、别称:三氧化二铝)、氧化锆(ZrO_2、别称:二氧化锆)、氧化镁(MgO、别称:镁氧)、二氧化硅(SiO_2、别称:氧化硅)、二氧化钛(TiO_2、别称:氧化钛)、氮化铝(AlN)、氮化硅(Si_3N_4)、碳化硅(SiC)、钛酸锆酸钡钙(别名:BCTZ)、聚偏二氟乙烯等电介质陶瓷;氯化铜、碘化亚铜、乙酸铜、硬脂酸铈等金属盐稳定剂;受阻胺类、受阻酚类、含硫化合物类、丙烯酸酯类、磷类有机化合物等抗氧化剂或耐热稳定剂;二苯甲酮类、水杨酸酯类、苯并三唑类等紫外线吸收剂或耐候剂、光稳定剂等。

[0153] [本组合物的使用]

[0154] 本组合物可以通过其制造工序获取粒状、颗粒状、丸状、片状中的任一种形态。在

此,粒状或颗粒状的组合物可以进一步通过公知的方法将其压片成型,以丸状成型物或锭状成型物的形态使用。

[0155] 在此,“丸”和“锭”是由树脂组合物组成的粒状的打锭成型物的一般的称呼或通称。丸/锭的形状没有限定,通常为球状、椭圆球状或者圆柱状。另外,丸的大小没有限定,例如,具有500μm以上的平均粒径或当量圆直径,也可以具有1mm以上的平均粒径或当量圆直径。

[0156] [固化性有机硅组合物的制造方法]

[0157] 本组合物可以通过将(A)成分～(D)成分、还有其他任选的成分在100℃以下的温度下进行粉体混合,作为粒状的组合物来制造。本制造方法中使用的粉体混合机没有限定,可举例示出:单轴或双轴的连续混合机、双辊混合机、罗斯搅拌机、霍巴特搅拌机、牙科材料混合器(dental mixer)、行星式搅拌机、捏合机、Labo Millser、小型粉碎机、亨舍尔混合机,优选Labo Millser、小型粉碎机、亨舍尔混合机。通过这些混合机可以制成粉体的固化性有机硅组合物,通过用打锭机等将所述粒状的组合物压实,可以生产转移成型用的固化性锭组合物。

[0158] 特别是,在希望将本组合物用于压缩成型等的情况下,优选在超过仅通过机械力进行混合的程度、150℃以下的温度下用单轴或双轴的连续混合机、双辊、罗斯混合机、捏合混合机等进行熔融混炼,从而成型为组成均匀的颗粒状或片状的形态来使用。

[0159] 其原因在于,在压缩成型中材料的移动少,因此与转移成型不同,需要完全均匀化的组合物。例如,平均厚度为100～1000μm的由固化性有机硅组合物组成的片材具有热熔性,在高温下具有加热固化性,因此特别是在用于压缩成型或真空层压等的情况下,在操作作业性和熔融特性优异的方面是有利的。另外,由粒径为0.1～10mm的固化性有机硅组合物组成的颗粒具有热熔性,在高温下具有加热固化性,因此特别优选用于密封或粘接大面积的压缩成型。这样的片状或颗粒状的组合物可以通过将用所述方法得到的固化性粒状组合物用连续混炼机等熔融混炼或者将本组合物的构成成分分别恒定地供给至连续混炼机进行熔融混炼后,用后述的方法进行片状化或颗粒化来生产。

[0160] [固化性有机硅片材的制造方法]

[0161] 本发明的固化性有机硅片材的特征在于,含有(A)～(D)成分作为必须成分,含有其他成分作为任选成分,其制造方法包含以下的工序1～3。

[0162] 工序1:将固化性有机硅组合物的构成成分一边加热熔融一边混炼的工序

[0163] 工序2:将工序1中得到的加热熔融后的混合物层叠于具备至少一个剥离面的膜之间的工序

[0164] 工序3:使工序2中得到的层叠体在辊之间拉伸,成型具有特定的膜厚的固化性有机硅片材的工序

[0165] 在此,“具有热熔性”是指软化点在50℃～200℃的范围内,具有通过加热而软化或流动的性质。

[0166] [工序1]

[0167] 上述工序1是将本发明的固化性有机硅组合物的构成成分一边加热熔融一边混炼的工序,通过将具有加热熔融性的混合物在其软化点以上的温度、优选在50℃～150℃、更优选在50℃～120℃的温度范围进行加热混炼,使组合物整体熔融或软化,从而能够将(A)

～(D)成分以及任选的成分均匀地分散在整体中。

[0168] 工序1中的混合装置没有限定,只要是具备加热/冷却功能的捏合机、班伯里密炼机、亨舍尔混合机、行星式混合机、双辊式捏合机、三辊式捏合机、罗斯式混合机、LABO PLASTOMILL等批次(间歇)式、具备加热/冷却功能的单轴挤出机、双轴挤出机等连续式的加热混炼装置即可,没有特别限定,根据处理时间的效率和剪切发热的控制能力来选择。若在处理时间的方面考虑,可以为单轴挤出机、双轴挤出机等连续式的加热混炼装置,也可以为LABO PLASTOMILL等间歇式的混合机。其中,从固化性有机硅片材的生产效率的观点考虑,优选使用单轴挤出机、双轴挤出机等连续式的加热混炼装置。

[0169] 存在下述实际利益:在经过工序2而在工序3中进行加压成型为片状的情况下,能够通过一次加压而形成均匀的薄层状的成型片材,能够避免成型不良或片材字体的裂纹。一方面,温度低于所述下限时,软化变得不充分,有时即使使用机械力也难以得到各成分整体上均匀分散的熔融或软化的混合物,这样的混合物经过工序3在工序4中,即使将该混合物加压成型为片状,有时也无法形成均匀的薄层状的成型片材,成为片材的破损/裂纹的原因。反之,当温度超过所述上限时,有时固化剂在混合时会反应,整体显著增粘或固化而失去热熔性,形成固化物,因此不优选。因此,(C)成分优选使用在其软化点为混炼温度以上的热塑性树脂中分散或者胶囊化的微粒状的含有铂的氢化硅烷化反应催化剂。

[0170] 作为将本发明的构成成分投入到前述混炼装置中的方法,可以将各成分分别恒定地供给到混炼装置中,也可以将全部构成成分进行粉体混合并作为粒状的固化性有机硅组合物投入到混炼装置中。

[0171] [工序2]

[0172] 工序2是将工序1中得到的加热熔融后的混合物层叠于具备至少一个剥离面的膜之间的工序,是为了在工序3中进行加压成型的预备工序。通过形成将工序1中得到的混合物夹入膜之间的层叠体,从该膜上进行基于辊拉伸的加压成型,能够得到片状的成型物,且在成型后,能够利用剥离面从该片状的成型物上仅去除膜。

[0173] 取决于得到的固化性有机硅片材的使用形态,但优选两张膜均具有剥离面,特别优选在工序2中,在工序1中得到的混合物层叠于各个膜的剥离面之间。通过采用这样的层叠形态,经过工序3中的加压成型、之后的任意的裁断,能够得到将薄层状的固化性有机硅片材夹在剥离性膜之间的、能够从两面剥离的层叠片材,在使用时,形成的固化性有机硅片材不会破损,可以剥下两面的膜而仅使固化性有机硅片材露出。

[0174] 工序2中使用的膜的基材没有特别限定,可举例示出纸板、瓦楞纸、粘土涂层纸以及聚烯烃层压纸,特别举例示出:聚乙烯层压纸、合成树脂膜/片、天然纤维布、合成纤维布、人工皮革布、金属箔。特别优选合成树脂膜/片,作为合成树脂,可举例示出:聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙。特别是在要求耐热性的情况下,优选聚酰亚胺、聚醚醚酮、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、液晶聚芳酯、聚酰胺酰亚胺、聚醚砜等耐热性合成树脂的膜。另一方面,在显示设备等要求视觉确认性的用途中,优选透明基材,具体而言,优选聚丙烯、聚苯乙烯、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、PEN等透明材料。

[0175] 膜的厚度没有特别限制,但通常为5～300μm左右。

[0176] 优选的是,膜具备至少一个剥离层,该剥离层与工序1中得到的混合物接触。由此,

经过工序2和工序3,能够将加压成型的热熔性的固化性有机硅片材从膜容易地剥离。剥离层有时也称为剥离衬底、隔离件、脱模层或者剥离涂层,优选为有机硅系剥离剂、氟系剥离剂、醇酸系剥离剂或氟有机硅系剥离剂等具有剥离涂布能力的剥离层,也可以为在基材表面物理地形成微细的凹凸,或不易与本发明所涉及的热熔性的固化性有机硅片材附着的基材其本身。

[0177] 在工序2中,将工序1中得到的混合物层叠于两张膜之间。其工序没有特别限制,可以通过在工序1中得到的混合物通过在一个的膜的剥离层上排出或涂布而供给,从该混合物上,贴合另一个的膜的剥离层来形成层叠体。此时,在连续的固化性有机硅片材的制造工序中,各膜经由旋转式的辊搬运至工序1的混合物的供给位置,对膜间进行层叠操作。

[0178] 工序2中向膜间供给工序1中得到的混合物的供给量可以根据其制造速度、规模来设计。作为一个示例,可以以1～10kg/小时的供给量,将工序2中得到的混合物供给至膜之间,但当然并不限定于此。其中,在工序2中,将工序1中得到的混合物层叠于膜间的量需要根据在工序3中设计的固化性有机硅片材的平均厚度来决定,且需要为在工序3中能够进行压延加工的厚度。

[0179] 在工序1中得到的混合物的加热熔融粘度低,且富有流动性的情况下,优选的是,在工序2中,使用模具将工序1中得到的加热熔融后的混合物一边成型为膜状一边排出,层叠于膜间。在此,模头用于将该混合物临时成型,其种类、临时成型时的厚度没有特别限制,可以使用T型模头,临时成型为具有100～2000μm(＝2mm)的范围的厚度的大致片状,并且优选。

[0180] 在工序1中得到的混合物的加热熔融粘度低,且富有流动性的情况下,优选的是,在上述的临时成型后,在作为工序3的前一工序或工序3中,包括对工序2中得到的层叠体整体进行冷却或温度调节的工序。其原因在于,通过将加热熔融物冷却而成为固体状,有效地进行工序3中的加压成型。该冷却工序没有特别限制,但可以通过将利用冷却辊等将供给或层叠至膜上的混合物使用空冷或者冷却溶剂等冷却单元在-50℃～室温的范围内进行冷却来进行。需要说明的是,对于温度调节的详情在工序3中进行说明。

[0181] 另一方面,在工序1中得到的混合物的加热熔融粘度高,且流动性不足的情况下,在工序2中不进行半固体状的混合物临时成型而供给至膜上并层叠即可。

[0182] [工序3]

[0183] 工序3是将上述的工序2中得到的层叠体在辊之间拉伸,成型具有特定的膜厚的固化性有机硅片材的工序,是从膜上对工序1中得到的混合物进行加压拉伸,成型为均匀的固化性有机硅片材的形态的工序。

[0184] 工序3中的压延加工可以对工序2中得到的层叠体使用辊压延等公知的压延方法来进行。特别是,在辊压延的情况下,具有能通过调整辊之间的间隙来设计所期望的厚度的固化性有机硅片材的优点,例如,通过以平均厚度在10～2000μm的范围内将辊之间的间隙调整为固定并进行压延,能得到平坦性优异且上述的片表面和片内部的缺陷极少的固化性有机硅片材。更详细而言,在辊压延的情况下,特别优选的是,以相对于作为目的的有机聚硅氧烷固化物膜的平均厚度为1.5～4.0倍的范围内调整辊之间的间隙。

[0185] 通过工序3进行拉伸,由此能够得到实质上平坦的、厚度10～2000μm的固化性有机硅片材。将工序1中的加热熔融后的混合物通过工序2以层叠于剥离性膜之间的形态进行辊

拉伸,由此能够得到低缺陷且基于剥离的操作作业性优异的、包含具有热熔性的固化性有机硅片材的剥离性层叠体。

[0186] [工序3中的温度调节]

[0187] 在工序3中,在将工序2中得到的层叠体在辊之间拉伸的情况下,优选的是,该辊进一步具备温度调节功能,在辊压延时进行层叠体整体的温度调节,根据需要进行加热或冷却。通过该温度调节,具有下述实际利益:能稳定地保持辊之间的间隙,改善所得到的热熔性的固化性有机硅片材的平坦性和均匀性(膜厚的均匀性)。具体的温度调节的范围可以根据膜的耐热性、固化性有机硅片材的厚度(设计厚度)、其反应性等来适当设计,但大致在5~150℃的范围内。

[0188] [裁断工序]

[0189] 通过工序3,能够得到在剥离性膜之间夹装有热熔性的固化性有机硅片材的剥离性层叠体,但可以任选地包括对包含该固化性有机硅片材的层叠体进行裁断的工序。另外,该固化性有机硅片材还可以具有由卷取装置进行卷取的工序。由此,能得到包含期望的尺寸的热熔性的固化性有机硅片材的剥离性层叠体。

[0190] [层叠体]

[0191] 由以上的工序得到的层叠体为具备如下结构的层叠体:由本发明中的(A)~(D)成分以及任选成分组成,实质上平坦的、厚度10~2000μm的具有热熔性的固化性有机硅片材层叠于具备至少一个剥离面的膜之间。需要说明的是,该膜可以均具备剥离面,且优选。

[0192] [固化性有机硅片材]

[0193] 通过本发明的制造方法得到的固化性有机硅片材具有热熔性,在加热熔融时显示粘合性/粘接性,因此,成型性、间隙填充性以及粘合力优异,可以用作芯片贴装膜、膜粘接剂、膜密封剂。另外,也可以优选用作压缩成型用、压制成型用、真空层压用的固化性有机硅片材。

[0194] 具体而言,就由本发明的制造法得到的固化性有机硅片材而言,从剥离性膜剥下后,配置于半导体等的期望的部位,使对凹凸、间隙发挥了间隙填充性的膜粘接层形成于被粘物,进行被粘物之间的临时固定、配置以及贴合,而且,可以将该固化性有机硅片材加热至150℃以上,从而被粘物之间通过该固化性有机硅片材的固化物粘接。需要说明的是,剥离性膜可以在加热固化性有机硅片材而使固化物形成之后剥离,可以根据该固化性有机硅片材的用途和使用方法来选择剥离的时机。

[0195] 该固化性有机硅片材由于热熔性,因此通过在最终固化前加热该片材,使其柔软化或流动化,例如,即使在被粘物的被粘面存在凹凸,也能无间隙地填充凹凸、间隙而形成粘接面。作为该固化性有机硅片材的加热方法,例如可以使用各种恒温槽、加热板、电磁加热装置、加热辊等。为了更高效地进行贴合和加热,例如优选使用电热压机、隔膜方式的层压机,辊层压机等。

[0196] [颗粒状固化性有机硅组合物的制造方法]

[0197] 本组合物是至少包含上述(A)~(C)成分的组合物整体超过仅通过机械力进行混合的程度而在组成上均匀化的颗粒的形态。这样的颗粒状组合物优选通过伴随着加热的组合物整体的熔融混炼而得到,更具体而言,优选将(A)成分~(C)成分、以及其他任选的成分在50℃~150℃、更优选50~120℃的温度范围用单轴或双轴的连续混合机、双辊、罗斯混合

机、捏合混合机等熔融混炼后,成型为颗粒状而使用。以下举例示出具体的生产方法。

[0198] 本发明的颗粒状固化性有机硅组合物的制造方法包括:

[0199] 将包含上述(A)成分~(C)成分,还包含其他任选的成分,且(C)成分的含量相对于(A)成分和(B)成分的合计100质量份为400~3000质量份的范围内的固化性有机硅组合物在50℃~150℃、更优选在50~120℃的温度范围内熔融混炼后,成型为平均粒径在0.1~10.0mm的范围内的颗粒状的工序,只要经过组合物的熔融混炼成型为颗粒状,则没有特别限制,但例如包括以下工序1~3。

[0200] 工序1:将固化性有机硅组合物的构成成分在50℃~150℃、更优选50~120℃的温度范围一边进行加热熔融一边进行混炼的工序

[0201] 工序2:将工序1中得到的加热熔融后的混合物一边排出一边冷却的工序

[0202] 工序3:将工序2中得到的混合物进行切断或者破坏而成型为颗粒状的固化性有机硅组合物的工序

[0203] [工序1]

[0204] 上述工序1是将本发明的固化性有机硅组合物的构成成分在50℃~150℃的温度范围一边加热熔融一边混炼的工序,通过将具有加热熔融性的混合物在其软化点以上的温度、优选在50℃~120℃的温度范围进行加热混炼,使组合物整体熔融或软化,能够将(A)~(C)成分以及任选成分整体均匀分散。

[0205] 工序1中的混合装置没有限定,只要是具备加热/冷却功能的捏合机、班伯里密炼机、亨舍尔混合机、行星式混合机、双辊式捏合机、三辊式捏合机、罗斯式混合机、LABO PLASTOMILL等批次(间歇)式、具备加热/冷却功能的单轴挤出机、双轴挤出机等连续式的加热混炼装置即可,没有特别限定,根据处理时间的效率和剪切发热的控制能力来选择。若在处理时间的方面考虑,可以为单轴挤出机、双轴挤出机等连续式的加热混炼装置,也可以为LABO PLASTOMILL等间歇式的混合机。其中,从颗粒状固化性有机硅组合物的生产效率的观点考虑,优选使用单轴挤出机、双轴挤出机等连续式的加热混炼装置。

[0206] 该混合物经过工序2在工序3中制成颗粒状,但当温度低于所述下限时,软化不充分,即使使用机械力,有时也难以得到各成分整体均匀分散的熔融或软化的混合物,这样的混合物有时各成分的均匀性不优异,将得到的颗粒状固化性有机硅组合物用于成型工序时,有时不能得到均匀的固化物。反之,当温度超过所述上限时,有时固化剂在混合时会反应,整体显著增粘或固化而失去热熔性,形成固化物,因此不优选。因此,作为(C)成分,优选使用在其软化点为混炼温度以上的热塑性树脂中分散或者胶囊化的微粒状的氢化硅烷化反应催化剂。

[0207] 作为将本发明的构成成分投入到前述混炼装置中的方法,可以将各成分分别恒定地供给到混炼装置中,也可以通过机械力等将全部构成成分进行粉体混合,制成粒状的固化性有机硅组合物后投入到混炼装置中。

[0208] [工序2]

[0209] 工序2是将通过工序1熔融混炼的混合物从混炼机中排出的工序。混合物可以以任意形状排出,但为了通过工序3将混合物切断、破坏而成为颗粒状,优选形成为容易进行切断和破坏的形状。例如,可举例示出直径为0.5~5.0mm左右的棒状(条状)或厚度为0.5~5.0mm左右的片状。为了在工序3中进行颗粒化,优选混合物为无粘性的固体,因此排出的混

合物需要通过自然冷却或急冷使其温度降低至室温附近。作为急冷的方法,可举例示出使用冷却器的方法或水冷等。

[0210] [工序3]

[0211] 工序3是将工序2中排出的混合物切断或破坏而颗粒化的工序。混合物在室温下为仅通过剪切应力就能够破坏的程度的硬度时,可以通过两根辊等进行破坏并颗粒化。此处,通过本工序3得到的颗粒的尺寸和形状可以通过控制工序2中排出的混合物的尺寸和辊的间隙进行某种程度的调整,在本发明中,颗粒状成型物的平均粒径必须在0.1~10.0mm的范围内。另外,在不能用辊等破坏混合物的情况下,也可以在工序2中作为棒状的混合物排出,一边冷却一边用旋转切割机等切割成规定的尺寸而得到颗粒。

[0212] 通过本发明的制造方法得到的颗粒状的固化性有机硅组合物在组成上高度均匀化,因此在压缩成型、压制成型、层压等成型时不易发生组合物的不均匀化或物理性移动。因此,具有容易将组合物整体均匀地成型、即使在不产生剪切压力那样的成型工序中也可以优选应用的优点。需要说明的是,即使对该颗粒状组合物进行二次成型,也不会丧失上述优点,因此可以利用打锭机等对该颗粒状的固化性有机硅组合物进行压缩或打锭成型,而作为转移成型用的锭或丸利用。

[0213] [固化物]

[0214] 上述固化性有机硅组合物具有热熔性,熔融(热熔)时的流动性、操作作业性以及固化性优异,此外,通过固化,在室温~高温下的硬度高,以低的线膨胀系数和强的弯曲强度为代表的机械强度优异,因此强韧,且与基材的粘合强度优异,因此形成适合于半导体用构件等的固化物。在后述的成型方法的关系上,本组合物优选通过80℃~200℃的范围内的加热固化而固化。需要说明的是,在本发明中,可以根据(A)成分、(E)成分的种类以及(D)成分的量的范围,容易地将固化物的线膨胀系数、弯曲强度以及硬度等物理性质设计成以下优选的范围。

[0215] [固化物的线膨胀系数]

[0216] 将上述组合物固化而成的固化物在25℃~200℃的范围的平均线膨胀系数为30ppm/℃以下,优选为20ppm/℃以下,更优选为15ppm/℃以下。只要在该范围内,平均线膨胀系数与所使用的基板之差小,因此能使得到的一体成型物内的残留应力变低,能改善设备的可靠性。

[0217] [固化物的弯曲强度]

[0218] 而且,为了优选作为要求高硬度且高强度的半导体的封装材料,通过JIS K 6911-1995“热固化性塑料一般试验方法”中规定的方法测定出的固化物的弯曲强度优选为15MPa以上,或者20MPa以上。

[0219] [固化物的硬度]

[0220] 从优选作为半导体等的保护构件的观点考虑,将本组合物固化而得到的固化物在25℃下的D型硬度计硬度优选为20以上。需要说明的是,该D型硬度计硬度可以依照JIS K 6253-1997“加硫橡胶和热塑性橡胶的硬度试验方法”,通过D型硬度计来求出。

[0221] [固化物的成型方法]

[0222] 本组合物可以通过至少包括以下工序(I)~(III)的方法固化。

[0223] 工序(I):将本组合物加热至100℃以上,进行熔融;

[0224] 工序(II):将所述工序(I)中得到的固化性有机硅组合物注入模具、或者通过合模使所述工序(I)中得到的固化性有机硅组合物遍布模具;以及

[0225] 工序(III):使所述工序(II)中注入的固化性有机硅组合物固化。

[0226] 本组合物能优选使用包括如下工序的成型方法:覆盖工序,一次进行半导体元件的二次成型和底部填充(所谓的模具底部填充法)。进一步地,本组合物通过上述的特性也能够优选用于包括覆盖搭载有单个或多个半导体元件的半导体基板(包含晶片基板)的表面,且以半导体元件的间隙由该固化物填充的方式进行二次成型的覆盖工序(包含所谓的晶片注塑)的成型方法。

[0227] 在上述工序中,可以使用转移成型机、压缩成型机、注射成型机、辅助活塞式成型机、滑动式成型机、双活塞式成型机、低压封入用成型机、真空层压机等。特别是,本发明组合物能出于通过传递成型和压缩成型得到固化物的目的优选利用。

[0228] 最后,在工序(III)中,对在工序(II)中注入(应用)的固化性有机硅组合物进行固化。需要说明的是,在将有机过氧化物用作(C)成分的情况下,加热温度优选为150℃以上,或者170℃以上。

[0229] 从优选作为半导体等的保护构件的观点考虑,将本组合物固化而得到的固化物在25℃下的D型硬度计硬度优选为20以上。需要说明的是,该D型硬度计硬度可以依照JIS K 6253-1997“加硫橡胶和热塑性橡胶的硬度试验方法”,通过D型硬度计来求出。

[0230] [组合物的用途]

[0231] 本组合物具有热熔性,熔融(热熔)时的流动性、操作作业性以及固化性优异,因此优选作为半导体用的密封剂、底部填充剂;SiC、GaN等功率半导体用的密封剂、底部填充剂;发光二极管、光电二极管、光电晶体管、激光二极管等光半导体用的密封剂、光反射材料;电气/电子用的粘接剂、灌封剂、保护剂、涂层剂。此外,本组合物具有热熔性,因此也优选作为传递成型、压缩成型或者注塑成型用的材料。特别是,优选用作成型时使用模具底部填充法、晶片注塑法的半导体用的封装剂。而且,将本组合物制成片状而成的片材也可以用作固化性的膜粘接剂、线膨胀系数不同的两种基材之间的应力的缓冲层。

[0232] 本组合物如上所述,优选作为半导体用的密封剂等,在通过使用以往公知的密封剂(包含环氧密封剂等非有机硅系的热熔性密封剂)的二次成型法、底部填充法、将这些一次性进行的模具底部填充法、晶片成型法等成型方法来密封半导体等的工序中,通过置换以往公知的密封剂的一部分或全部来使用,可以制造半导体封装、功率半导体模块、MEMS、微传感器(指纹传感器)等小型集成器件、包含磁性体粒子的线圈等磁性部件、用于可穿戴器件等的挠性基板(伸缩性布线基板)、与电布线板或连接器连接的光波导等半导体/光学部件。例如,本发明的固化性有机硅组合物可以通过替代日本特开2021-097123、日本特开2021-024945、日本特开2020-132771、日本特开2020-132750、日本特开2020-125399、日本特开2020-123670、日本特开2020-084094、日本特开2020-088055、日本特开2019-006905、日本特开2018-188494、日本特开2017-179185、日本特开2020-023643、日本特开2020-063459、日本特开2020-090634、日本特开2020-088055、日本特开2020-107767、日本特开2021-080411、日本特开2021-036013、日本特开2020-152844、日本特开2020-158684、日本特开2021-019031、日本特开2021-059741、日本特开2020-057775、日本特开2021-015985、日本特开2015-114390、日本特开2016-177106等中记载的密封剂(特别是包含有机硅弹性

体密封剂、包含功能性填料的粘剂以及热熔性密封剂)的一部分或全部来使用。需要说明的是,也可以根据需要将应用于这些密封剂组合物的技术要素应用于本发明,对本发明的组合物的组成、固化物的物性以及熔融特性等进行调整,且优选。

[0233] [固化物的用途]

[0234] 本发明的固化物的用途没有特别限制,但本发明组合物具有热熔性,成型性优异,并且固化物具有优异的粘接特性、高弹性模量以及低线膨胀系数。因此,将本组合物固化而成的固化物能优选用作半导体装置用构件,能优选用作半导体元件、IC芯片等的封装材料、或光半导体装置的光反射材料。

[0235] 具备由本发明的固化物组成的构件的半导体装置没有特别限制,特别优选搭载有功率半导体装置、光半导体装置、可以伸缩或者变形的挠性半导体装置的半导体装置。

[0236] 实施例

[0237] 利用实施例和比较例,对本发明的热熔性的固化性有机硅组合物及其制造方法进行详细说明。需要说明的是,式中,Me、Ph、Vi分别表示甲基、苯基、乙烯基。此外,对于各实施例、比较例的固化性有机硅组合物,通过以下的方法对其软化点和熔融粘度进行了测定。此外,将固化性有机硅组合物在180℃下加热2小时,制作固化物,通过以下的方法测定出各种基材粘接力。将结果示于表1。

[0238] [固化性有机硅组合物的软化点]

[0239] 将固化性有机硅组合物成型为φ14mm×22mm的圆柱状的颗粒。将该颗粒放置于设定为25℃~100℃的加热板上,从上方持续按压10秒100克重的载荷,去除载荷后,测定出该颗粒的变形量。将高度方向的变形量成为1mm以上的温度设为软化点。

[0240] [熔融粘度]

[0241] 固化性有机硅组合物在180℃下的熔融粘度通过高化式流动试验仪CFT-500EX(岛津制作所株式会社制造),在100kgf的加压下,使用直径1.0mm的喷嘴进行了测定。

[0242] [固化特性]

[0243] 依照JIS K6300-2:2001“未硫化橡胶-物理特性-第二部:利用振动式硫化试验机进行的硫化特性的求法”中规定的方法,使用CURELASTOMETER(注册商标)(Alpha Technologies公司制的PREMIERMDR),在成型温度(160℃)下将固化性有机硅组合物硫化600秒钟,测定出固化特性。需要说明的是,就测定而言,计量约5g固化性热熔有机硅组合物的块,利用厚度为50μm的PET膜夹持后,载于下侧模头,关闭上侧模头的时间点作为测定开始。需要说明的是,使用橡胶用R型模头,振幅角度设为0.53°,振动频率设为100次/分钟,将扭矩区间设为最大230kgf·cm进行了测定。作为测定结果,以秒的单位读取出超过扭矩值1dNm之前所需的时间(ts-1)。

[0244] [保存稳定性]

[0245] 将固化性有机硅组合物在40℃的烘箱中熟化一周,通过所述的方法测定固化特性,读取出ts-1的值。

[0246] [固化物的弯曲强度]

[0247] 将固化性有机硅组合物在180℃下加热2小时,制作出固化物。通过JIS K 6911-1995“热固化性塑料一般试验方法”中规定的方法来测定出该固化物的弯曲强度。

[0248] [模头剪切强度]

[0249] 在25mm×75mm的各种基材上,将固化性有机硅组合物以每处约500mg设置于四处。接着,对该组合物盖上厚度1mm的10mm见方的玻璃制芯片(chip),在180℃的温度条件下,在利用1kg的板使其热压接的状态下加热2小时来使其固化。然后,冷却至室温,利用剪切强度测定装置(西进商事株式会社制的bond tester SS-100KP)测定出模头剪切强度。

[0250] [固化物的线膨胀系数曲线]

[0251] 通过上述的方法将固化性有机硅组合物固化,制作出固化物。利用真空理工(株)制的TM9200在20℃～200℃的温度范围对该固化物测定出线膨胀系数。

[0252] 以下,通过参考例1所示的方法,制备包含氢化硅烷化反应催化剂的有机聚硅氧烷树脂,通过参考例2、3所示的方法调节该有机聚硅氧烷树脂微粒。通过软化点的有无来评价其热熔性的有无。需要说明的是,在参考例中,作为氢化硅烷化反应催化剂的铂络合物中所使用的1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基二硅氧烷记为"1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷"。

[0253] [参考例1～6]

[0254] 在1L的烧瓶中,将下表1的平均单元式所示的各树脂状有机聚硅氧烷(25℃下为白色固体状)550g溶解于450g的甲苯中,制备树脂状有机聚硅氧烷(1)～(6)的甲苯溶液。表1一并表示上述树脂状有机聚硅氧烷的软化点。

[0255] [表1]

[0256]

参考例 No.	树脂状有机聚硅氧烷的平均单元式	软化点(℃)
1	$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.23}(Me_2SiO_{2/2})_{0.11}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.04}(MeSiO_{3/2})_{0.08}(PhSiO_{3/2})_{0.54}$	70
2	$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.23}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.07}(PhMeSiO_{2/2})_{0.04}(MeSiO_{3/2})_{0.35}(PhSiO_{3/2})_{0.31}$	65
3	$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.23}(Me_2SiO_{2/2})_{0.11}(MeSiO_{3/2})_{0.31}(PhSiO_{3/2})_{0.35}$	60
4	$(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.20}(PhSiO_{3/2})_{0.80}$	100
5	$(Me_3SiO_{1/2})_{0.14}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.11}(MeSiO_{3/2})_{0.53}(PhSiO_{3/2})_{0.22}$	53
6	$(ViMeSiO_{2/2})_{0.15}(Me_2SiO_{2/2})_{0.10}(PhSiO_{3/2})_{0.75}$	100

[0257] [参考例7]

[0258] 向1L的烧瓶中投入在25℃为白色固体状的、平均单元式:

[0259] $(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.20}(PhSiO_{3/2})_{0.80}$

[0260] 表示的树脂状有机聚硅氧烷的55质量%-甲苯溶液270.5g、由式:

[0261] $HMe_2SiO(Ph_2SiO)SiMe_2H$

[0262] 表示的、粘度5mPa·s的分子链两末端二甲基氢甲硅烷氧基封端二苯基硅氧烷(硅原子键合氢原子的含量=0.6质量%)21.3g(相对于所述树脂状有机聚硅氧烷中的乙烯基1摩尔,本成分中的硅原子键合氢原子成为0.5摩尔的量)、以及铂的1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物的1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷溶液(铂金属的含量=约4000ppm)0.034g(相对于本液态混合物,成为铂金属以质量单位计为10ppm的量),在室温下均匀搅拌。然后,在油浴中将烧瓶内的温度提升至100℃,在甲苯回流下,搅拌2小时,制备出由源自上述树脂状有机聚硅氧烷的树脂状有机硅氧烷和源自上述二苯基硅氧烷的链状有机硅氧烷构成的、具有未参与上述反应的乙烯基的有机硅氧烷交联物(1)的甲苯溶液。需要说明的是,将该有机硅氧烷交联物(2)在FT-IR中进行了分析,其结果是,未观测到硅原子键合氢原子的峰。另

外,该有机硅氧烷交联物(1)的软化点为75℃。

[0263] [参考例8]

[0264] 向1L的烧瓶中投入在25℃为白色固体状的、平均单元式:

[0265] $(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.23}(Ph_2SiO_{2/2})_{0.07}(PhMeSiO_{2/2})_{0.04}(MeSiO_{3/2})_{0.35}(PhSiO_{3/2})_{0.31}$所示的树脂状有机聚硅氧烷的55质量%-甲苯溶液270.5g、以及铂的1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物的1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷溶液(铂金属的含量=约4000ppm)0.034g,在室温(25℃)下均匀搅拌,制备出含有按质量单位计为10ppm的铂金属的树脂状有机聚硅氧烷(7)的甲苯溶液。另外,该树脂状有机聚硅氧烷(7)的软化点为100℃。

[0266] [参考例9~16:热熔性有机硅微粒(1)~(8)的制备]

[0267] 将表2记载的、参考例1~6、8中制备的树脂状有机硅氧烷交联物(1)~(7)的甲苯溶液以及参考例7制备的有机聚硅氧烷交联物(1的)甲苯溶液分别通过40℃的喷雾干燥去除甲苯,并且进行微粒化,制备出正球状的热熔性有机硅微粒(1)~(8)。将用光学显微镜观测各微粒而得到的平均粒径等示于表2。

[0268] [表2]

[0269]

参考例 No.	HM 性有机硅微粒 No.	原料甲苯溶液中的有机硅成分	粒径范围 μm	平均粒径 μm
9	(1)	树脂状有机聚硅氧烷(1)	5~10	7.5
10	(2)	树脂状有机聚硅氧烷(2)	5~10	7.2
11	(3)	树脂状有机聚硅氧烷(3)	5~10	7.7

[0270]

12	(4)	树脂状有机聚硅氧烷(4)	5~10	7.9
13	(5)	树脂状有机聚硅氧烷(5)	5~10	7.4
14	(6)	树脂状有机聚硅氧烷(6)	5~10	7.7
15	(7)	有机聚硅氧烷交联物(1) *具有树脂-线性结构 **包含氢化硅烷化反应催化剂 10ppm	5~10	7.5
16	(8)	树脂状有机聚硅氧烷(7) **包含氢化硅烷化反应催化剂 10ppm	5~10	7.7

[0271] [参考例17:树脂状有机聚硅氧烷溶液(1)的制备]

[0272] 在(A2)热熔性有机硅微粒(2)55.8g中,

[0273] 添加(C1)由式:$HMe_2SiO(Ph_2SiO)SiMe_2H$

[0274] 所示的、粘度5mPa·s的分子链两末端由二甲基氢硅氧烷基封端二苯基硅氧烷(硅原子键合氢原子的含量=0.6质量%)2.9g、

[0275] (C2)由平均单元式:

[0276] $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.6}$

[0277] 所示的一分子中具有两个以上的硅原子键合氢原子的、粘度25mPa·s的支链状有机聚硅氧烷(硅原子键合氢原子的含量=0.65质量%)22.3g,

[0278] 在60℃下搅拌30分钟,由此准备透明树脂状有机聚硅氧烷溶液1。[实施例1～14、比较例1～7]

[0279] 在本申请实施例和比较例中,使用了以下的成分。

[0280] (D)无机填料

[0281] (D1)平均粒径14.5μm的熔融二氧化硅(新日铁Materials Micron公司制的S6105P)

[0282] (D2)平均粒径0.7μm的熔融二氧化硅(新日铁Materials Micron公司制的SPH507M)

[0283] (D3)平均粒径17.0μm的熔融二氧化硅(新日铁Materials Micron公司制的S6050P)

[0284] (D4)平均粒径35nm的碳黑(Denka公司制造的Denka Black压制品)

[0285] (ds)无机填料的处理剂

[0286] 由(ds-1)$Me_2ViSiO(Me_2SiO)_{29}Si(OMe)_3$所示的二甲基聚硅氧烷(粘度23mPas)

[0287] 由(ds-1)$Me_3SiO(Me_2SiO)_{110}Si(OMe)_3$所示的二甲基聚硅氧烷

[0288] (H)蜡

[0289] (H)硬脂酸钙(川村化成制)

[0290] (A)热熔性有机硅成分

[0291] (A1)～(A8):参考例9～16制备的热熔性有机硅微粒(1)～(8)

[0292] (A9)参考例17的树脂状有机聚硅氧烷溶液1((A2)成分、(C1)成分、(C2)成分的混合物)

[0293] (E)有机聚硅氧烷化合物

[0294] (E1)由式:$(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.75}(PhSiO_{3/2})_{0.25}$

[0295] 所示的、粘度5mPa·s的分子末端含有乙烯基的支链状有机聚硅氧烷(乙烯基的含量=23质量%)

[0296] (E2)由式:$(ViMe_2SiO)_2SiPh_2$

[0297] 所示的、粘度8mPa·s的分子末端含有乙烯基的直链状有机聚硅氧烷(乙烯基的含量=16质量%)

[0298] (E3)由式:$(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.55}(Me_3SiO_{1/2})_{0.05}(SiO_{4/2})_{0.40}$

[0299] 所示的、粘度300mPa·s的分子末端含有乙烯基的支链状有机聚硅氧烷(乙烯基的含量=19质量%)

[0300] (E'1)由式:$ViMe_2SiO(MePhSiO)_{17.5}SiViMe_2$

[0301] 所示的、粘度900mPa·s的分子末端含有乙烯基的直链状有机聚硅氧烷(乙烯基的含量=1.5质量%)

[0302] (E'2)由式:$ViMe_2SiO(MePhSiO)_{92}SiViMe_2$

[0303] 所示的、粘度15,000mPa·s的分子末端含有乙烯基的直链状有机聚硅氧烷树脂(乙烯基的含量=0.6质量%)

[0304] (B)SiH硅氧烷

[0305] (B1)由式:$HMe_2SiO(Ph_2SiO)SiMe_2H$

[0306] 所示的、粘度5mPa·s的分子链两末端二甲基氢硅氧烷基封端二苯基硅氧烷(硅原

子键合氢原子的含量＝0.6质量％)

[0307] (B2)由平均单元式：

[0308] $(PhSiO_{3/2})_{0.4}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.6}$

[0309] 所示的、一分子中具有两个以上的硅原子键合氢原子的、粘度25mPa·s的支链状有机聚硅氧烷(硅原子键合氢原子的含量＝0.65质量％)(C)氢化硅烷化反应催化剂

[0310] (C1)含有以铂的含量为4000ppm的Pt(0价)的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的热塑性聚碳酸酯树脂(热塑性树脂的软化点＝150℃)

[0311] (F)抑制剂

[0312] (F1)甲基三-1,1-二甲基-2-丙炔氧基硅烷(沸点＝245℃(1013.25hPa、相对于本组合物,以质量单位计成为300ppm的量)

[0313] (F2)1-乙炔基-1-环己醇(相对于本组合物,以质量单位计成为300ppm的量)

[0314] (G)增粘剂

[0315] (G1)双(三甲氧基硅烷基丙氧基甲基)乙烯基杂氮硅三环

[0316] (G2)双(三甲氧基硅烷基丙氧基甲基)烯丙基杂氮硅三环

[0317] (G2)由式：$(Me_2ViSiO_{1/2})_{0.2}(MeEpSiO_{2/2})_{0.25}(PhSiO_{3/2})_{0.55}(HO_{1/2})_{0.005}$所示的、含有环氧基的聚硅氧烷

[0318] 实施例1～7、9～14,比较例1～7按照以下所示的顺序制备均匀粒状的白色或黑色的固化性有机硅组合物。另一方面实施例8通过以下顺序将所有成分一次性投入小型粉碎机中制备均匀粒状的固化性有机硅组合物。各组合物的构成、份数示于表中。进一步地,各组合物的软化粘度、熔融粘度、TS-1、弯曲强度、线膨胀系数、模头剪切的值示于表中。

[0319] 〈实施例1～7、9～14、比较例1～7〉

[0320] 将(D)无机填料、(H)蜡以及(ds)无机填料的处理剂一次性投入小型粉碎机中,在100℃下搅拌1分钟,(D)无机填充材料进行表面处理,使粉碎机的温度恢复到25℃。

[0321] 随后,将(A)热熔性有机硅成分、任选地(E)有机聚硅氧烷化合物、(B)SiH硅氧烷{相对于本组合物中的乙烯基1.0摩尔,上述(B)成分中硅原子键合氢原子成为与表中所示的SiH/Vi之比的摩尔数的量}、(F)抑制剂、(G)增粘剂、(C)氢化硅烷化反应催化剂添加到小型粉碎机中,在室温(25℃)下搅拌1分钟,制备均匀粒状的白色或黑色的固化性有机硅组合物。

[0322] 〈实施例8〉

[0323] 将(A)热熔性有机硅成分、(E)有机聚硅氧烷化合物、(B)SiH硅氧烷{相对于本组合物中的乙烯基1.0摩尔,上述成分(B)中的硅原子键合氢原子成为表中所示的SiH/Vi比的摩尔数的量}、(F)抑制剂、(G)增粘剂、(C)氢化硅烷化反应催化剂、(D)无机填料、(H)蜡投入小型粉碎机中,在室温(25℃)下搅拌1分钟,制备均匀粒状的白色固化性有机硅组合物。

[0324] [表3]

[0325]

实验 No.	实施例									
成分（g）	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A1 参考例 9	67.4			55.3	54.9				55.3	
A2 参考例 10		67.4				55.8				
A3 参考例 11			67.4				55.3	55.3		
A4 参考例 12										
A5 参考例 13										
A6 参考例 14										
A7 参考例 15										
A8 参考例 16										55.8
A9 参考例 17										
B1	2.7	2.7	2.7	3.2	3.4	2.9	3.2	3.2	3.2	2.9
B2	18.5	18.5	18.5	22.5	22.7	22.3	22.5	22.5	22.5	22.3
C1	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	
D1	1350	1350	1350		1394	1394				1394
D2	150	150	150	155	155	155	155	110	155	155
D3				1394			1394	1100	1394	

[0326]

D4										
ds1	5.7	5.7	5.7	5.9	5.9	2.9	5.9		5.9	5.9
ds2						3				
E1				5.6			5.6	5.6	5.6	
E2					5.6					
E3						5.6				5.6
E'1										
E'2										
F1	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm		300ppm
F2									300ppm	
G1	5.7		5.7	5.9			5.9	4.7		
G2		5.7			5.9	5.9			5.9	5.9
G3										
H	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.7	1.3	1.7	1.7
SiH/Vi	1.07	1.07	1.07	1.08	1.05	1.13	1.08	1.10	1.08	1.11

[0327] [表4]

[0328]

实验 No.	实施例				比较例						
成分（g）	11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7
A1 参考例 9	55.3			55.3							
A2 参考例 10		55.8									
A3 参考例 11											
A4 参考例 12					57.2			62.5	57.2		54
A5 参考例 13						63.8					
A6 参考例 14							63.8				
A7 参考例 15										55.5	
A8 参考例 16											
A9 参考例 17			55.8								
B1	22.5	2.9	2.9	3.2	2.9	1.9	1.9	2.3	2.7		2.0
B2	3.0	22.3	22.3	22.5	22.3	15.0	15.0	16.0	22.1	16.0	21.0
C1	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm	10ppm
D1	1394	1394	1394		1394		1350	1350		1200	1400
D2	155	155	155	153	155	150	150	150	150	130	150

[0329]

D3				1394		1350			1350		
D4				1.7							
ds1	2.9	5.9	5.9	5.9	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7	5.7
ds2	3										
E1	5.6			5.6	5.7	6.3				5.5	5
E2											
E3		5.6	5.6				6.3				
E'1								6.2			5
E'2									6.0		
F1	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm	300ppm
F2											
G1				5.9		5.7	5.7		5.7	5.7	5.7
G2	5.9		5.9		5.7			5.7			
G3		5.9									
H	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.7
SiH/Vi	1.02	1.12	1.12	1.08	1.12	1.07	1.07	1.08	1.21	1.10	1.09

[0330] [表5]

[0331]

		实施例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
软化温度［℃］		90	90	90	85	90	90	85	95	85	90
熔融粘度［Pas］		82	77	75	14	13	15	12	110	14	13
TS-1 [sec]	初始	88	91	85	70		69	72		48	59
	40℃ 1 周后	90	90	83	70		70	71		3	21
弯曲强度［MPa］		64	62	59	65	63	58	60	63	65	63
线膨胀系数 [ppm/℃]		13	12	13	12		14				
模头剪切强度	对 Al［MPa］	12.1	11.8	11.5	12.2	11.8		11.9			11.9
	对 Ni［MPa］	10.1	9.9	10.5	10.5	9.8		10.3			9.9

[0332] ［表6］

[0333]

		实施例				比较例						
		11	12	13	14	1	2	3	4	5	6	7
软化温度［℃］		85	90	90	85	100	70	100	100	85	100	在室温下不为固体
熔融粘度［Pas］		11	16	10	15	17	14	28	34	12	30	
TS-1 [sec]	初始		65		73	72	68	230		81		
	40℃ 1 周后		65		75	75	66	240		80		
弯曲强度［MPa］		39	60	65	64	52	45	61	47	43	42	
线膨胀系数 [ppm/℃]				14	12	13						
模头剪切强度	对 Al［MPa］		9.9	12.7		11.3	10.9	12.5	11.1		11.4	
	对 Ni［MPa］		0	11.2		9.7	9.9	10.3	9.5		9.3	

[0334] ［总结］

[0335] 可知,本发明的实施例1～14的固化性有机硅组合物具有良好的热熔性,其固化物的线性膨胀系数低,显示出实用上充分的弯曲强度、模头剪切强度等机械强度。特别是,在

实施例4～7和9～14中,通过在本组合物中追加添加(E)成分,可以在不降低固化物的强度的情况下实现组合物的低熔融粘度。

[0336] 需要说明的是,由实施例8的结果可知,作为(D)成分的无机填充剂优选用特定的处理剂进行处理。另外,由实施例9、10的结果可知,作为任选成分的(F)成分优选为特定的化合物,以及(C)成分也更优选使用特定的催化剂。进一步地,由实施例11的结果可以确认,(B)成分使用特定的交联剂的组合是有效的,由实施例12的结果可以确认,作为(G)成分使用特定的碳杂氮硅三环化合物时,可以进一步改善粘接力。

[0337] 另一方面,在不满足本发明的组成上的要求的比较例1～7中,在不使用特定结构的(A)成分时,无法充分改善得到的固化物的机械强度。由比较例4、5的结果可知,重要的是将($R_2SiO_{2/2}$)单元加入主剂的结构中,即使将含有该单元的化合物作为其他成分添加,也未观测到显著的强度上升。进一步地,在比较例6中,使用在主剂中加入了一个($R_2SiO_{2/2}$)单元的化合物,但在该例中也未见到显著的强度上升。这表示加入主剂中的($R_2SiO_{2/2}$)单元需要使用具有连续的该单元的、由D单元组成的链状硅氧烷结构。另一方面,由比较例7可知,在同时使用具有连续的($R_2SiO_{2/2}$)单元的化合物和具有提高交联密度效果的(E)成分的情况下,得到的组合物丧失热熔性。

[0338] <制造例1>

[0339] 一边将上述实施例1等制成粒状的固化性有机硅组合物加热至80℃,一边使用双螺杆押出机进行加热熔融混炼,在半固体状的软化物的形态下,以成为供给量5kg/小时的方式供给至剥离性膜(株式会社TAKARAIN CORPORATION公司制,biwa liner)上,层叠于两张剥离性膜之间。接着,使该层叠体在辊之间拉伸,由此形成厚度500μm的、热熔性的固化性有机硅片材层叠于两张剥离性膜之间的层叠体,通过设定为-15℃的冷却辊对整体进行冷却。在该层叠体中,通过分离剥离性膜,能得到平坦且均质的热熔性的固化性有机硅片材。

[0340] <制造例2>

[0341] 一边将上述实施例1等制成粒状的固化性有机硅组合物加热至80℃,一边使用双螺杆押出机进行加热熔融混炼,一边通过T型模头(开口尺寸:800μm×100mm,80℃加热)成型为大致片状,一边以成为供给量5kg/小时的方式供给至剥离性膜(株式会社TAKARAIN CORPORATION公司制,biwa liner)上,通过设定为-15℃的冷却辊对整体进行冷却后,层叠于两张剥离性膜之间。接着,使该层叠体在辊之间拉伸,由此形成厚度500μm的热熔性的固化性有机硅片材层叠于两张剥离性膜之间的层叠体。在该层叠体中,通过分离剥离性膜,能得到平坦且均质的热熔性的固化性有机硅片材。