



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136546 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201380010321. 3

(22) 申请日 2013. 02. 01

(30) 优先权数据

2012-021279 2012. 02. 02 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 08. 21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/052964 2013. 02. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/115415 EN 2013. 08. 08

(71) 申请人 道康宁东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 山崎亮介 吉武诚

(74) 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司 11262

代理人 牟静芳 郑霞

(51) Int. Cl.

C08L 83/04 (2006. 01)

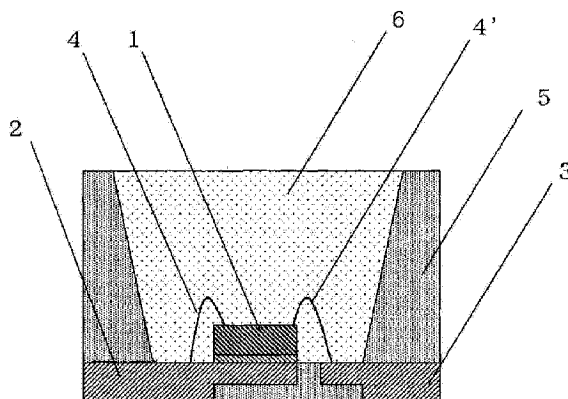
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

可固化有机硅组合物、其固化产物及光学半导体器件

(57) 摘要

一种可固化有机硅组合物包括：(A) 由平均单元式表示的有机聚硅氧烷；(B) 具有 10 个或更少硅原子的有机聚硅氧烷，其中，所有与硅原子键合的有机基团中 30-60 摩尔%是具有 2-6 个碳原子的烯基基团；(C) 由通式表示的有机聚硅氧烷；(D) 在分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷，其中在此组分中，所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量至少为 20 摩尔%；(E) 分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷，其中，在此组分中，在所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量少于 20 摩尔%；(F) 硅氢加成反应催化剂；(G) 白色颜料；以及 (H) 不同于白色颜料的无机填料，具有用以形成固化产物的优异的成型性，所述固化产物具有热和光作用下低的变色和机械强度的降低，具有高的反光率，优异的尺寸稳定性，且能够与用于光学半导体装置的密封剂很好的附着。



1. 一种可固化有机硅组合物, 包含:

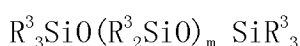
(A) 100 质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^1 是相同的或不同的, 并且是苯基基团、具有 1-6 个碳原子的烷基基团、或具有 2-6 个碳原子的烯基基团, 假设所有 R^1 中 30-80 摩尔% 是苯基基团, 所有 R^1 中 5-20 摩尔% 是烯基基团; R^2 是氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基基团; 且“a”、“b”、“c”、“d”和“e”是分别满足以下条件的数值: $0 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq b \leq 0.7$, $0.3 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.1$, $0 \leq e \leq 0.1$ 且 $a+b+c+d = 1$;

(B) 5-50 质量份的具有 10 个或更少硅原子的有机聚硅氧烷, 其中, 在这个组分中, 所有与硅原子键合的有机基团中 30-60 摩尔% 是具有 2-6 个碳原子的烯基基团;

(C) 0 至 40 质量份的由以下通式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^3 是相同的或不同的, 并且是苯基基团、具有 1-6 个碳原子的烷基基团, 或具有 2-6 个碳原子的烯基基团, 假设所有 R^3 中 30-70 摩尔% 是苯基基团, 以及至少一个 R^3 是烯基基团; 且“m”是 10-100 范围内的整数;

(D) 在分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷, 其中, 在此组分中, 在所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量至少为 20 摩尔%, 对于每 1 摩尔的组分 (A) 到 (C) 中烯基基团的总量, 此含量提供该组分中 0.3-1.5 摩尔的与硅原子键合的氢原子;

(E) 分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷, 其中, 在此组分中, 在所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量少于 20 摩尔%, 对于每 1 摩尔的组分 (A) 到 (C) 中烯基基团的总量, 此含量提供此组分中 0.2-0.8 摩尔的与硅原子键合的氢原子;

(F) 硅氢加成反应催化剂, 其量足以加速组分 (A) 到 (C) 中的烯基基团与组分 (D) 和 (E) 中的与硅原子键合的氢原子之间的硅氢加成反应;

(G) 白色颜料, 其量为至少 25 质量份 / 100 质量份的组分 (A) 到 (F) 的总量; 并且

(H) 不同于白色颜料的无机填料, 其量为至少 40 质量份 / 100 质量份的组分 (A) 到 (F) 的总量,

其中, 组分 (G) 和 (H) 的总量含量不超过 300 质量份 / 100 质量份的组分 (A) 到 (F) 的总量。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物, 其中组分 (D) 是有机聚硅氧烷, 其中, 所有与硅原子键合的有机基团的 20-70 摩尔% 为苯基基团。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物, 其中组分 (E) 是有机聚硅氧烷, 所述有机聚硅氧烷中所有与硅原子键合的有机基团的 90% 或更多为甲基基团。

4. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物, 其中对应每 1 摩尔的组分 (A)-(C) 中的烯基基团的总量, 在组分 (D) 和 (E) 中, 与硅原子键合的氢原子的总量为 0.5-2.0 摩尔。

5. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物, 其中 25°C 下粘度为 5-200 Pa · s。

6. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物, 其中所述可固化有机硅组合物固化形成固化产物, 所述固化产物具有大于或等于 60 的 D 型硬度计硬度, 和大于或等于 5 MPa 的抗

弯强度。

7. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物,其中所述可固化有机硅组合物固化形成固化产物,所述固化产物具有大于或等于 80%的总反光率。

8. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物,其中所述可固化有机硅组合物固化形成固化产物,所述固化产物在 25-200℃的温度范围内的平均线性膨胀系数为小于或等于 200ppm/℃

9. 一种固化产物,其通过固化根据权利要求 1-8 中任一项所述的可固化有机硅组合物提供。

10. 一种光学半导体装置,包括:光学半导体元件,用于反射从所述元件发射的光的反光材料,和用于密封与所述反光材料接触的所述元件的密封剂;其中,所述反光材料是根据权利要求 1-8 中任一项所述的可固化有机硅组合物的固化产物形成。

可固化有机硅组合物、其固化产物及光学半导体器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种可固化有机硅组合物，其固化产物，以及涉及使用所述固化产物作为反光材料的光学半导体装置。

[0002] 本发明要求于 2012 年 2 月 2 日提交的日本专利申请 No. 2012-021279 的优先权，将该专利的内容以引用的方式并入本文。

背景技术

[0003] 通过硅氢加成反应固化的可固化有机硅组合物用作光学半导体装置如光电耦合器、发光二极管、固态成像装置等中的光学半导体元件的保护剂、涂布剂、镜片成型材料、反光材料、等。在这些中，用作反光材料的组合物可以通过一种树脂组合物来例证，所述树脂组合物用于含有光学半导体元件的安装封装体，且所述树脂组合物包含：热固性类型的加成反应能力的有机硅树脂，在所述有机硅树脂的结构中，乙烯基或烯丙基，和氢原子直接键合到硅原子；作为固化催化剂的铂类催化剂，以及白色颜料（参见日本未经审查的专利申请公开号 2009-21394）；和通过一种加成可固化有机硅树脂组合物来例证，所述加成可固化有机硅树脂组合物包含具有重均分子量大于或等于 30,000 的乙烯基官能化有机聚硅氧烷，在分子中具有至少两个与硅原子键合的氢原子的有机氢聚硅氧烷，白色颜料；不同于白色颜料的无机填料，铂金属类催化剂；以及反应抑制剂，其中，其固化产物具有大于或等于 80% 的可见光平均反射率（参见日本未经审查的专利申请公开号 2011-140550）。

[0004] 这些组合物在传递成型、注射成型或压缩成型中具有下述问题：低的模具填充性能、容易产生空隙和毛边和 / 或较差的脱模性；以及在成型操作中较慢的固化速率和较差的可加工性。此外，虽然通过固化这些组合物获得的固化产物具有在热和光作用下低的变色的优点，固化产物具有以下问题：高线性膨胀系数和 / 或高温下低的机械强度，以及不足的反光率和热或光作用下机械强度的大幅下降的问题。当这种组合物用来形成光学半导体装置中的反光材料时，且当密封剂覆盖这个光学半导体元件时，密封剂对所述反光材料的附着性差。

[0005] 本发明的一个目的是提供一种具有优异的成型性且形成固化产物的可固化有机硅组合物，其形成的固化产物具有热和光作用下低的变色和机械强度下降，具有高的反光率，以及具有优异的尺寸稳定性。本发明的再一个目的是提供一种固化产物，其具有热和光作用下低的变色和机械强度下降，并且具有高的反光率。本发明的再一个目的是提供一种光学半导体装置，其中的密封剂能很好地粘接到反光材料。

发明内容

[0006] 本发明的可固化有机硅组合物特征性地包含：

[0007] (A) 100 质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷：

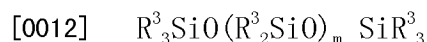
[0008] $(R^1_3SiO_{1/2})_a (R^1_2SiO_{2/2})_b (R^1SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d (R^2O_{1/2})_e$

[0009] 其中 R^1 是相同的或不同的，并且是苯基基团、具有 1-6 个碳原子的烷基基团、或具

有 2-6 个碳原子的烯基基团,假设所有 R^1 中 30-80 摩尔%是苯基基团、且所有 R^1 中 5-20 摩尔%是烯基基团; R^2 是氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基基团;且“a”、“b”、“c”、“d”和“e”是分别满足以下条件的数值: $0 \leq a \leq 0.3$ 、 $0 \leq b \leq 0.7$ 、 $0.3 \leq c \leq 0.9$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $0 \leq e \leq 0.1$ 且 $a+b+c+d = 1$;

[0010] (B) 5-50 质量份的具有 10 个或更少硅原子的有机聚硅氧烷,其中,在这个组分中,所有与硅原子键合的有机基团中 30-60 摩尔%是具有 2-6 个碳原子的烯基基团;

[0011] (C) 0 至 40 质量份的由以下通式表示的有机聚硅氧烷:



[0013] 其中 R^3 是相同的或不同的、并且是苯基基团、具有 1-6 个碳原子的烷基基团,或具有 2-6 个碳原子的烯基基团,假设所有 R^3 中 30-70 摩尔%是苯基基团,且至少一个 R^3 是烯基基团;且“m”是 10-100 范围内的整数;

[0014] (D) 分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷,其中,在此组分中,在所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量至少为 20 摩尔%,对于每 1 摩尔的组分 (A) 到 (C) 中烯基基团的总量,此含量提供该组分中 0.3-1.5 摩尔的与硅原子键合的氢原子;

[0015] (E) 分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷,其中,在此组分中,在所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量少于 20 摩尔%,对于每 1 摩尔的组分 (A) 到 (C) 中烯基基团的总量,此含量提供此组分中 0.2-0.8 摩尔的与硅原子键合的氢原子;

[0016] (F) 硅氢加成反应催化剂,其量足以加速组分 (A) 到 (C) 中的烯基基团和组分 (D) 和 (E) 中的与硅原子键合的氢原子之间的硅氢加成反应;

[0017] (G) 白色颜料,其量为至少 25 质量份/100 质量份的组分 (A) 到 (F) 的总量;并且

[0018] (H) 不同于白色颜料的无机填料,其量为至少 40 质量份/100 质量份的组分 (A) 到 (F) 的总量,

[0019] 其中组分 (G) 和 (H) 的总量含量不超过 300 质量份/100 质量份的组分 (A) 到 (F) 的总量。

[0020] 此外,通过固化上述可固化有机硅组合物特征性地提供本发明的固化产物。

[0021] 而且,本发明的光学半导体装置的特征在于,包括:光学半导体元件,用于反射从所述元件发射的光的反光材料,和用于密封与所述反光材料接触的所述元件的密封剂;其中,所述反光材料是由上述可固化有机硅组合物的固化产物形成的。

[0022] 本发明的效果

[0023] 本发明的可固化有机硅组合物的特征在于优异的成型性,并且固化时,特征性地形成固化产物,所述固化产物显示出热或光作用下低的变色或机械强度的下降,且具有高的反光率和优异的尺寸稳定性。此外,本发明的固化产物特征性地显示出热或光作用下低的变色或机械强度的下降,并且具有高的反光率。而且,本发明的光学半导体装置中,密封剂容易粘结到所述反光材料。

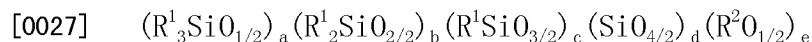
附图说明

[0024] 图 1 是作为本发明的光学半导体装置一个例子的 LED 的横截面图。

具体实施方式

[0025] 首先,对本发明的可固化有机硅组合物进行详细说明。

[0026] 组分 (A) 是本发明组合物的主要成分,并且是由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



[0028] 在该式中, R^1 是相同的或不同的,并且是苯基基团、具有 1-6 个碳原子的烷基基团、或具有 2-6 个碳原子的烯基基团。 R^1 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、环戊基基团和环己基基团。 R^1 的烯基基团的例子包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团和己烯基基团。在该式中,在所有 R^1 , 苯基基团的含量在 30-80 摩尔%的范围内,且优选为在 40-70 摩尔%的范围内。当苯基基团的含量为大于或等于上述范围的下限时,所得固化产物的机械强度良好。另一方面,当苯基基团的含量为小于或等于上述上限值时,所得固化产物高温下的硬度良好。此外,在该式中,所有 R^1 中烯基基团的含量在 5-20 摩尔%的范围内。当烯基基团的含量大于或等于上述范围的下限时,所得固化产物在室温下硬度良好。另一方面,当烯基基团的含量为小于或等于上述范围的上限时,所得固化产物的机械强度良好。

[0029] 此外,式中 R^2 是氢原子或具有 1-6 个碳原子的烷基基团。 R^2 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团和己基基团。

[0030] 此外,式中,“a”是一个数值,其表示由通式 $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数,且是一个数值,其满足: $0 \leq a \leq 0.3$ 且优选为 $0 \leq a \leq 0.25$ 。当“a”的值为小于或等于上述上限值时,所得固化产物在室温下的硬度良好。此外,“b”是一个数值,其表示由通式 $\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数,且是一个数值,其满足: $0 \leq b \leq 0.7$, 且优选为 $0 \leq b \leq 0.6$ 。当“b”的值小于或等于上述上限值时,所得固化产物在室温下的硬度良好。此外,“c”是一个数值,其表示由通式 $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数,且是一个数值,其满足: $0.3 \leq c \leq 0.9$, 且优选为 $0.35 \leq c \leq 0.85$ 。当“c”的值大于或等于上述范围的下限时,所得固化产物在室温下的硬度良好。另一方面,当“c”的值小于或等于上述范围的上限时,所得固化产物的机械强度良好。此外,“d”是一个数值,其表示由通式 $\text{SiO}_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数,且是一个数值,其满足: $0 \leq d \leq 0.1$ 。当“d”的值小于或等于上述范围的上限时,得到的固化产物的机械强度良好。并且,“e”是一个数值,其表示由通式 $\text{R}^2\text{O}_{1/2}$ 表示的单元的分数,且是一个数值,其满足: $0 \leq e \leq 0.1$ 。当“e”的值小于或等于上述上限值时,得到的固化产物在室温下的硬度良好。此外,该式中“a”、“b”、“c”和“d”的总和为 1。

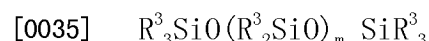
[0031] 组分 (B) 是用来改善本发明组合物的处理和可加工性,以及调整所得固化产物的硬度的组分。组分 (B) 是具有 10 个或更少硅原子的有机聚硅氧烷,其中,在此组分中,所有与硅原子键合的有机基团中 30-60 摩尔%是具有 2-6 个碳原子的烯基基团。组分 (B) 的烯基基团的例子包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团和己烯基基团。在组分 (B) 中,除了烯基基团外,对与硅键合的有机基团没有特别的限制,所述基团的例子为甲基基团和苯基基团,且优选为甲基基团。所有与硅原子键合的有机基团中 30-60 摩尔%是具有 2-6 个碳原子的烯基基团。当烯基基团的含量大于或等于上述范围的下限时,所得固化产物的硬度良好。另一方面,当烯基基团的含量小于或等于上述范围的上限时,得到的固

化产物的机械强度良好。此外,硅原子的数目小于或等于 10 这是因为当硅原子的数目小于或等于 10 时,所述组合物的粘度良好。

[0032] 组分 (B) 的例子包括 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷、四 (二甲基乙烯基硅氧基) 硅烷、甲基三 (二甲基乙烯基硅氧基) 硅烷和苯基三 (二甲基乙烯基硅氧基) 硅烷。

[0033] 在本发明的组合物中,对应每 100 质量份的组分 (A),组分 (B) 的含量在 5-50 质量份的范围内,且优选在 5-40 质量份的范围内。当组分 (B) 的含量大于或等于上述范围的下限时,则组合物的粘度良好。另一方面,当组分 (B) 的含量小于或等于上述范围的上限时,得到的固化产物的机械强度良好。

[0034] 组分 (C) 是用于调节本发明组合物的粘度、且用于调节得到的固化产物的硬度和机械强度的可选组分。组分 (C) 是由以下通式表示的有机聚硅氧烷:



[0036] 在该式中, R^3 是相同或不同的,且为苯基基团、具有 1-6 个碳原子的烷基基团,或具有 2-6 个碳原子的烯基基团。 R^3 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、环戊基基团和环己基基团。 R^3 的烯基基团的例子包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团和己烯基基团。在该式中,所有 R^3 中苯基基团的含量在 30-70 摩尔%的范围内,且优选在 40-60 摩尔%的范围内。当苯基基团的含量大于或等于上述范围的下限时,所得到的固化产物的机械强度良好。另一方面,当苯基基团的含量小于或等于上述上限值时,得到的固化产物的硬度良好。此外,至少一个 R^3 是烯基基团。当该组分具有至少一个烯基基团时,该组分参与固化反应。

[0037] 在该式中,“m”是 10-100 范围内的整数,且优选为 10-50 范围内的整数。当“m”大于或等于上述范围的下限时,所得到的固化产物的机械强度良好。另一方面,当“m”小于或等于上述范围的上限时,所得到的组合物的处理和可加工性良好。

[0038] 在本发明的组合物中,对应每 100 质量份的组分 (A),组分 (C) 的含量在 0-40 质量份的范围内,且优选为在 0-20 质量份的范围内。当组分 (C) 的含量小于或等于上述上限值时,得到的固化产物的硬度良好。

[0039] 组分 (D) 是本发明组合物的第一交联剂,且是分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷,其中,此组分中,所有与硅原子键合的有机基团中至少 20 摩尔%是苯基基团。组分 (D) 中一分子中与硅原子键合的氢原子的数目大于或等于 2。如果与硅原子键合的氢原子的数目是这样的,用于固化的交联就足够了,并且所获得的固化产物的硬度良好。在组分 (D) 中,与硅键合的有机基团的例子包括无不饱和脂族键的一价烃基团,例如烷基基团,如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、环戊基基团、环己基基团、环庚基基团、等等;芳基基团,如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、等等;以及芳烷基基团,如苄基基团、苯乙基基团、等等。这些基团中,苯基和具有 1 至 6 个碳原子的烷基是优选的。组分 (D) 中所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量大于或等于 20 摩尔%,且优选为 20-70 摩尔%。当苯基基团的含量大于或等于上述范围的下限时,所得固化产物在高温下的机械强度良好。另一方面,当苯基基团的含量小于或等于上述上限值时,所得固化产物的机械强度良好。

[0040] 组分 (D) 的例子包括由下述通式表示的有机三硅氧烷:

[0041] $(\text{HR}^4_2\text{SiO})_2 \text{SiR}^4_2$

[0042] 由下述通式表示的直链有机聚硅氧烷：

[0043] $\text{R}^5_3\text{SiO}(\text{R}^5_2\text{SiO})_n \text{SiR}^5_3$

[0044] 以及由下述平均单元式表示的支链有机聚硅氧烷。

[0045] $(\text{R}^5\text{SiO}_{3/2})_f(\text{R}^5_2\text{SiO}_{2/2})_g(\text{R}^5_3\text{SiO}_{1/2})_h(\text{SiO}_{4/2})_i(\text{XO}_{1/2})_j$

[0046] 在该式中， R^4 是相同的或不同的，且为苯基基团或具有 1-6 个碳原子的烷基基团。 R^4 的烷基基团的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、环戊基基团和环己基基团。所有 R^4 中苯基基团的含量大于或等于 20 摩尔%，且优选为在 20-70 摩尔%的范围内。

[0047] 在该式中， R^5 是相同的或不同的，且为氢原子、苯基基团或具有 1-6 个碳原子的烷基基团。在该式中，至少两个 R^5 是氢原子。 R^5 的烷基的例子包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、环戊基基团和环己基基团。除氢原子之外 R^5 中苯基基团的含量大于或等于 20 摩尔%，且优选为在 20-70 摩尔%的范围内。

[0048] 在该式中，“n”是 5-1,000 范围内的整数。在该式中，“f”是正数，“g”是 0 或正数，“h”是 0 或正数，“i”是 0 或正数，且“j”是 0 或正数。并且，“g/f”的比值是 0-10 范围内的数字。“h/f”的比值是 0-5 范围内的数字。“i/(f+g+h+i)”的比值是 0-0.3 范围内的数字。“j/(f+g+h+i)”的比值是 0-0.4 范围内的数字。

[0049] 组分 (D) 的所有成分或组分 (D) 的主要成分优选为由下述通式表示的有机三硅氧烷：

[0050] $(\text{HR}^4_2\text{SiO})_2 \text{SiR}^4_2$ 。

[0051] 组分 (D) 中所述有机三硅氧烷的含量优选为至少 50 质量%。

[0052] 本发明组合物中组分 (D) 的含量使得，对应每 1 摩尔组分 (A)-(C) 中的烯基基团的总量，该组分中的与硅原子键合的氢原子的量介于 0.3-1.5 摩尔，且优选为介于 0.5-1.2 摩尔。当组分 (D) 的含量在上述范围内，所得固化产物的硬度良好。

[0053] 组分 (E) 是本发明组合物中的第二交联剂，且是一种有机聚硅氧烷，所述有机聚硅氧烷的一个分子中具有至少两个与硅原子键合的氢原子，其中在此组分中所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量低于 20 摩尔%。在组分 (E) 的一个分子中，与硅原子键合的氢原子的数目大于或等于 2。如果与硅原子键合的氢原子的数目是这样的，用于固化的交联就足够了，并且所获得的固化产物的硬度良好。组分 (E) 中与硅键合的有机基团的例子包括无不饱和脂族键的一价烃基，例如烷基基团，如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、环戊基基团、环己基基团、环庚基基团、等等；芳基基团，如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基基团、等等；以及芳烷基基团，如苄基基团、苯乙基基团、等等。这些基团中，苯基和具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团是优选的。在组分 (E) 中，所有与硅原子键合的有机基团中苯基基团的含量低于 20 摩尔%，且优选为低于或等于 10 摩尔%。特别优选的是，在组分 (E) 中，所有与硅原子键合的有机基团中至少 90 摩尔%是甲基基团。当苯基基团的含量小于上述范围的上限值时，尤其是当甲基基团的含量大于或等于上述范围的下限时，得到的固化产物对各种基底的附着性好，并且用于光学半导体装置的密封剂对该固化产物的附着性好。

[0054] 组分 (E) 的例子包括由下述通式表示的环状的有机聚硅氧烷：

[0055] $(\text{MeHSiO})_p$

[0056] 其中,“Me”是甲基基团,且“p”是 4-8 范围内的整数,以及由下述通式表示的直链有机聚硅氧烷:

[0057] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_q\text{SiMe}_3$

[0058] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_r(\text{Me}_2\text{SiO})_s\text{SiMe}_3$

[0059] 其中,“Me”是甲基基团;“q”为大于或等于 5 的整数;“r”和“s”分别为大于或等于 5 的整数;且“r”等于或大于“s”。

[0060] 在本发明组合物中组分 (E) 的含量使得,对应每 1 摩尔的组分 (A)-(C) 中总烯基基团,此组分中的与硅原子键合的氢原子的量介于 0.2-0.8 摩尔,且优选为介于 0.3-0.7 摩尔。当组分 (E) 的含量在上述范围内时,用于光学半导体装置的密封剂对所得到的固化产物的附着性变得良好。

[0061] 本发明组合物中,对应每 1 摩尔的组分 (A) 到 (C) 中总烯基基团,优选地,组分 (D) 和 (E) 的总含量在一个范围内,以使在组分 (D) 和 (E) 中的总的与硅原子键合的氢原子在 0.5-2.0 摩尔的范围内,且特别优选地在 0.5-1.5 摩尔的范围内。当组分 (D) 和 (E) 的总含量在上述范围内时,所得固化产物的硬度良好。

[0062] C 组分 (F) 是用于加速组分 (A)-(C) 中的烯基基团和组分 (D)-(E) 中的与硅原子键合的氢原子之间的硅氢加成反应的硅氢加成反应催化剂。组分 (F) 的例子包括铂类催化剂,铑类催化剂和钯类催化剂。由于显著地促进组合物的固化的能力,优选铂类催化剂。铂类催化剂的例子包括铂细粉,氯铂酸,氯铂酸的醇溶液,铂-烯基硅氧烷络合物,铂-烯烃络合物和铂-羰基络合物。特别优选铂-烯基硅氧烷络合物。烯基硅氧烷的例子包括 1,3-二乙烷基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四烷基-1,3,5,7-四乙烷基环四硅氧烷、其中的部分甲基基团被乙基基团、苯基基团、等等取代的烯基硅氧烷,以及其中的乙烷基基团被烯丙基基团、己烯基基团、等等取代的烯基硅氧烷。由于铂-烯基硅氧烷络合物的高稳定性,特别优选 1,3-二乙烷基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。由于具有提高铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性的能力,推荐所述铂-烯基硅氧烷络合物与有机硅氧烷低聚物,如 1,3-二乙烷基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,1,3-二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷,1,3-二乙烷基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷,1,3-二乙烷基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷,1,3,5,7-四烷基-1,3,5,7-四乙烷基环四硅氧烷,或类似的烯基硅氧烷,或二甲基硅氧烷低聚物的组合。特别优选加入烯基硅氧烷。

[0063] 对本发明组合物中的组分 (F) 的含量没有特别的限制,只要其用量足以加速组分 (A)-(C) 中烯基基团与组分 (D) 和 (E) 中与硅原子键合的氢原子之间的硅氢加成反应即可。然而,本发明组合物中的该浓度,以质量单位计,基于组分 (F) 中的金属原子,优选为 0.01-500ppm,进一步优选为 0.01-100ppm,特别优选为 0.01-50ppm。当组分 (F) 的含量大于或等于上述范围的下限时,所得组合物表现出优异的固化。另一方面,当组分 (F) 的含量小于或等于上述范围的上限时,得到的固化产物耐变色。

[0064] C 组分 (G) 是一种白色颜料,用于将本发明的固化产物和组合物着色为白色,并用于提高反光率。组分 (G) 的优选例子包括金属氧化物,如氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化锆、氧化镁等;硫酸钠、硫酸锌等;且特别优选氧化钛和氧化锌。

[0065] 虽然对组分 (G) 的形状和平均粒径没有特别的限制,但是平均粒径优选在

0.05-10.0 微米范围内,且进一步优选在 0.1-5.0 微米范围内。为了提高所述白色颜料与树脂和无机填料的相容性和分散能力,所述白色颜料可以用硅烷偶联剂、二氧化硅、氧化铝、或类似物进行表面处理。

[0066] 对应每 100 质量份的组分 (A)-(F) 的总量,本发明组合物中组分 (G) 的含量为大于或等于 25 质量份,且优选为大于或等于 30 质量份。当组分 (G) 的含量为大于或等于上述范围的下限时,固化产物的反光率良好。

[0067] C 组分 (H) 是不同于白色颜料的无机填料,用于减少本发明的固化产物的线性膨胀系数,用于改进尺寸稳定性,并赋予所述组合物合适的粘度。组分 (H) 的无机填料的例子为球状二氧化硅、非球状二氧化硅、玻璃纤维、云母和碳酸钙。球状二氧化硅的例子包括干法二氧化硅,沉淀二氧化硅,熔融二氧化硅,和煅制二氧化硅。球状二氧化硅的例子包括石英粉末和玻璃珠。玻璃纤维的例子包括切碎的玻璃纤维和磨碎的玻璃纤维。

[0068] 虽然对组分 (H) 的无机填料的平均粒径没有特别的限制,就球状来说,平均粒径优选在 0.1-20 微米的范围内,进一步优选在 0.5-10 微米的范围内。就纤维来说,纤维直径优选在 1-50 微米的范围内,进一步优选为在 5-20 微米的范围内。纤维长度优选为在 5-500 微米的范围内,进一步优选为在 10-300 微米的范围内。

[0069] 对应每 100 质量份的组分 (A)-(F) 的总量,本发明组合物中组分 (H) 的含量为大于或等于 40 质量份,优选为大于或等于 50 质量份。当组分 (H) 的含量为大于或等于上述范围的下限时,所得到的固化产物的线性膨胀系数低,且尺寸稳定性好。

[0070] 对应每 100 质量份的组分 (A)-(F) 的总量,本发明组合物中组分 (G) 和 (H) 的总含量小于或等于 300 质量份,优选为小于或等于 250 质量份。当组分 (G) 和 (H) 的总含量小于或等于上述上限值时,得到的组合物的粘度好。

[0071] 虽然上述组分 (A) 至 (H) 是本发明组合物的必要组分,还可含有其它任选的组分,包括反应抑制剂,例如,炔醇,如 1-乙炔基-1-环己醇、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-醇等;烯炔化合物,如 3-甲基-3-戊烯-1-炔,3,5-二甲基-3-己烯-1-炔;1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基环四硅氧烷、苯并三唑等。虽然对所述反应抑制剂的含量没有限制,在本发明组合物中的含量,以质量单位计,优选的范围为 1-5000ppm。

[0072] 本发明组合物优选包括附着力促进剂,以进一步改善固化过程中与接触下的衬底的附着性。所述附着力促进剂的例子为:有机硅烷或有机硅氧烷低聚物,其具有大约 4-20 个硅原子和线性的、支链的或环状的结构,且具有三烷氧基硅氧基基团(如三甲氧基硅氧基基团或三乙氧基硅氧基基团)或三烷氧基甲硅烷基烷基基团(如三甲氧基甲硅烷基乙基基团或三乙氧基甲硅烷基乙基基团)和氢甲硅烷基基团或烯基基团(如乙烯基基团或烯丙基基团);有机硅烷或有机硅氧烷低聚物,其具有大约 4-20 个硅原子和线性的、支链的或环状的结构,且具有三烷氧基硅氧基基团或三烷氧基甲硅烷基烷基基团和甲基丙烯酰氧基烷基基团(如 3-甲基丙烯酰氧基丙基基团);有机硅烷或有机硅氧烷低聚物,其具有大约 4-20 个硅原子和线性的、支链的或环状的结构,且具有三烷氧基硅氧基基团或三烷氧基甲硅烷基烷基基团和与环氧基键合的烷基基团(如 3-环氧丙氧基丙基基团、4-环氧丙氧基丁基基团、2-(3,4-环氧环己基)乙基基团、或 3-(3,4-环氧环己基)丙基基团);和氨基烷基三烷氧基硅烷和与环氧基键合的烷基三烷氧基硅烷,和含环氧基的聚硅酸乙酯的反应产

物。附着力促进剂的具体例子包括：乙烯基三甲氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、烯丙基三乙氧基硅烷、含氢三乙氧基硅烷、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、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-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷与3-氨基丙基三乙氧基硅烷的反应产物、硅烷醇基-链封端的甲基乙烯基硅氧烷低聚物与3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的缩合反应产物、硅烷醇基-链封端的甲基乙烯基硅氧烷低聚物与3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷缩合反应的产物,以及三(3-三甲氧基甲硅烷基丙基)异氰酸酯

[0073] 只要本发明的目的不被削弱,其它任选组分可包括在本发明组合物内。这样的其他任选组分包括聚甲基丙烯酸酯树脂、有机硅树脂等的有机树脂粉末;巴西棕榈蜡、金属硬脂酸盐、甲基有机硅油,或类似的脱模剂;和热稳定剂,阻燃剂,溶剂等。

[0074] 虽然没有对本发明组合物的在25℃的粘度进行特别的限制,所述粘度优选的范围为5-200Pa·s,进一步优选的范围为5-120Pa·s,且特别优选的范围为10-80Pa·s。当粘度大于或等于上述范围的下限时,所得到的成形产物的毛边的发生被抑制。当所述粘度小于或等于上述范围的上限时,所得到的组合物的处理和可加工性良好。

[0075] 虽然没有对本发明的固化产物的硬度进行特别的限制,按照JIS K7215-1986“对塑料硬度计硬度的测试方法”规定的D型硬度计硬度优选为大于或等于60,进一步优选为大于或等于65,以及特别优选为大于或等于70。当硬度大于或等于上述范围的下限时,固化产物的尺寸稳定性提高,并且固化产物变形阻力增大。虽然没有对本发明组合物的固化产物的弯曲硬度进行特别的限制,按照JIS K 6911-1995“热固性塑料的一般测试方法”规定的弯曲硬度优选为大于或等于5MPa,进一步优选为大于或等于7MPa,以及特别优选为大于或等于10MPa。当弯曲硬度大于或等于上述范围的下限时,固化产物的机械强度良好,固化产物变得对裂纹或类似的现象有抗性。

[0076] 虽然没有对固化产物的反射率进行特别的限制,根据JIS K 7375:2008“塑料-总光透射率和反射率的测定”中规定的方法测定的总反光率优选为大于或等于80%,特别优选为大于或等于90%。虽然没有对本发明组合物的固化产物的线性膨胀系数进行特别的限制,按照JIS K 7197-1991“通过热力学分析对塑料的线性膨胀系数的测试方法”中规定的方法测试的在25-200℃的温度范围内的线性膨胀系数具有一个平均值,所述平均值优选为小于或等于200ppm/℃,且特别优选为小于或等于150ppm/℃。

[0077] 虽然本发明组合物的固化反应可在室温或通过加热进行,本发明的组合物优选加热到引起快速固化。温度优选的范围为50-200℃,进一步优选的范围为100-150℃本发明组合物的成型方法例如传递成型、注射成型和压缩成型。

[0078] 本发明的固化产物将在下面详细地说明。

[0079] 通过固化上述组合物得到本发明的固化产物。本发明的固化产物优选具有如上所述的特性。

[0080] 本发明的光学半导体装置将在下面详细地说明。

[0081] 本发明的光学半导体装置的特征在于,包括:光学半导体元件,用于反射从所述元件发射的光的反光材料,和用于密封与所述反光材料接触的所述元件的密封剂;其中,所述反光材料是由所述可固化有机硅组合物的固化产物形成的。发光二极管(LED)是该类光学

半导体装置的例子。在该光半导体装置中所述反光材料用作光学半导体装置的封装材料。

[0082] 图 1 示出了作为本发明的半导体装置的一个例子的表面安装型 LED 的横截面图。在图 1 所示的 LED 中,光学半导体元件 1 通过晶粒接合材料晶粒接合到引线框 2,引线框 2,3 和所述光学半导体元件 1 进一步通过接合线 4,4' 线接合到引线框 2,3。由从上述可固化有机硅组合物形成的固化产物组成的反光材料 5 存在于此光学半导体元件 1 的周边(除了其上部之外)。处于此反光材料 5 中的所述光学半导体元件 1 由密封剂 6 密封。此密封剂的例子如有机硅类及环氧类密封剂,且所述密封剂优选为有机硅类密封剂。所述有机硅类密封剂的例子如道康宁东丽有限公司生产的甲基有机硅类密封剂(产品名称:OE-6370HF,EG-6301,OE-6351,和 OE-6336)和道康宁东丽有限公司生产的苯基甲基有机硅类密封剂(产品名称:OE-6630,OE-6635,OE-6665,和 OE-6550)。

[0083] 制作如图 1 所示的表面安装型发光二极管的方法,例举的一种方法,包括以下步骤:(1)通过该可固化有机硅组合物的压缩成型或传递成型形成集成有引线框 2,3 的反光材料 5,(2)使用晶粒接合材料将该光学半导体元件 1 晶粒接合到引线框 2 上,(3)使用接合线 4,4' 将该光学半导体元件 1 和引线框 2,3 线接合,以及(4)使用该密封剂 6 密封所述光学半导体元件 1。

[0084] 实践例

[0085] 将用实践例对本发明的可固化的有机硅组合物,其固化产物,以及光学半导体装置作进一步详细地说明。在实践例中,的粘度值是在在 25℃ 的值。此外,在式中,“Me”,“Ph”,和“Vi”分别代表甲基基团、苯基基团和乙烯基基团。固化产物特性的测量以下面描述的方式进行。

[0086] [硬度]

[0087] 固化产物的硬度是用 JIS K 7215-1986 “对塑料硬度计硬度的测试方法。”中的规定的 D 型硬度计来测量的。

[0088] [抗弯强度]

[0089] 固化产物的抗弯强度是根据 JIS K 6911-1995 “热固性塑料的一般测试方法”中规定的方法来测量的。

[0090] [总反光率]

[0091] 固化产物的总反光率是用 JIS K 7375:2008 “塑料 - 总光透射率和反射率的测定”中规定的方法来测量的。

[0092] [线性膨胀系数]

[0093] 固化产物在 25-200℃ 温度范围内的平均线性膨胀系数是用 JIS K 7197-1991 “通过热力学分析对塑料的线热膨胀系数的测量方法”。

[0094] 中规定的方法来测量的。此外,该光学半导体装置中的反光材料的密封剂的附着性以下述方式进行评估。

[0095] [密封剂对反光材料的附着性]

[0096] 通过使用所述可固化有机硅组合物在 120℃ 传递成型,在镀银的引线框形成一个由反光材料形成的壳体。此后,使用密封剂填充每个壳体的空腔,将该组件在 150℃ 加热并固化 2 小时,生产出 20 个图 1 所示的光学半导体装置。由道康宁东丽有限公司生产的甲基有机硅类密封剂(产品名称:OE-6370HF)或道康宁东丽有限公司生产的苯基甲基有机硅类

密封剂（产品名称：OE-6630）用作所述密封剂。在对所述光学半导体装置进行 260℃焊料回流试验 30 秒后，通过红墨水检测来观察反光材料的密封剂的粘合状态。即，在将所述半导体装置浸渍在红墨水溶液（INK-350-R，由 Pilot Corporation 制造）中 24 小时后，将所述半导体装置用水洗涤，目视检查有没有油墨渗透到反光材料和密封剂之间的接触界面。

[0097] [实践例 1]

[0098] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷

[0099] $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.15}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40}(\text{HO}_{1/2})_{0.04}$

[0100] 25 质量份的由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷：

[0101] $(\text{MeViSiO})_4$

[0102] 50 质量份的由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：

[0103] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2 \text{SiPh}_2$

[0104] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷中乙烯基基团的总量，此含量提供 0.81 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子，6 质量份的由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基环四硅氧烷：

[0105] $(\text{MeHSiO})_4$

[0106] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷中乙烯基基团的总量，此含量提供 0.25 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子，铂的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷溶液，其含量提供本发明组合中以质量单位计 3.5ppm 的铂金属，1 乙炔基 -1- 环己醇，其含量提供本发明组合中以质量单位计 200ppm，100 质量份的具有 0.2 微米的平均主要粒径的二氧化钛（SX-3103，由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 制造），135 质量份的具有 5 微米的平均粒径的粉碎的石英粉（CRYSTALITE VX-52，由 Tatsumori Ltd. 制造），以及 110 质量份的具有 15 微米的平均粒径的球状二氧化硅（HS-202，由 Nippon Steel&Sumikin Materials Co., Ltd. 制造）混合制备可固化有机硅组合物，其粘度为 32Pa · s。

[0107] 将得到的组合物在 150℃加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 78，抗弯强度为 9.3MPa，总反光率为 94.7%，且线性膨胀系数为 115ppm/℃。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙。在使用 OE-6370HF 或 OE-6630 作为密封剂材料的光学半导体装置中，没有观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0108] [实践例 2]

[0109] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷

[0110] $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.25}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{HO}_{1/2})_{0.04}$

[0111] 37.5 质量份的由下述式表示的苯基三（二甲基乙烯基硅氧基）硅烷

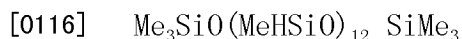
[0112] $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_3 \text{SiPh}$

[0113] 80 质量份的由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：

[0114] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2 \text{SiPh}_2$

[0115] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和苯基三（二甲基乙烯基硅氧基）硅烷中乙烯基基团的总量，此含量提供 0.89 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原

子,10 质量份的由下述式表示的聚硅氧烷:

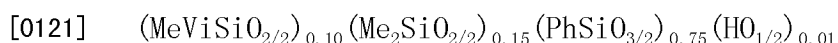


[0117] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和苯基三(二甲基乙烯基硅氧基)硅烷中乙烯基基团的总量,此含量提供 0.37 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液,其含量提供本发明组合中以质量单位计 3.5ppm 的铂金属,1-乙炔基-1-环己醇,其含量提供本发明组合中以质量单位计 200ppm,80 质量份的具有 0.24 微米的平均一次颗粒直径的二氧化钛(TIPAQUE R-630,由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 制造),65 质量份的具有 5 微米的平均粒径的粉碎的石英粉(MIN-U-SIL#5,由 Hayashi Kasei Co.,Ltd. 制造),以及 135 质量份的具有 30 微米的平均粒径的球状二氧化硅(FB-570,由 Denki Kagaku Kogyo K.K. 制造)混合制备可固化有机硅组合物,其粘度为 9.2Pa·s。

[0118] 将得到的组合物在 150℃加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 80,抗弯强度为 21MPa,总反光率为 94.5%,且线性膨胀系数为 94ppm/℃。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙。在使用 OE-6370HF 或 OE-6630 作为密封剂材料的光学半导体装置中,没有观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0119] [实践例 3]

[0120] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷:



[0122] 37.5 质量份的由下述式表示的四(二甲基乙烯基硅氧基)硅烷:



[0124] 70 质量份的由下述式表示的 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷:



[0126] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和四(二甲基乙烯基硅氧基)硅烷中乙烯基基团的总量,此含量提供 0.84 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,15 质量份的由下述式表示的聚硅氧烷:



[0128] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和四(二甲基乙烯基硅氧基)硅烷中乙烯基基团的总量,此含量提供 0.31 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液,其含量提供本发明组合中以质量单位计 3.5ppm 的铂金属,1-乙炔基-1-环己醇,其含量提供本发明组合中以质量单位计 200ppm,80 质量份的具有 0.24 微米的平均一次颗粒直径的二氧化钛(TIPAQUE R-630,由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 制造),65 质量份的具有 20 微米平均切断长度和 3 微米平均纤维直径的磨碎的玻璃纤维(MF03JB1-20,由 Asahi Fiber Glass Co.,Ltd. 制造)以及 135 质量份的具有 15 微米的平均粒径的球状二氧化硅(HS-202,由 Nippon Steel&Sumikin Materials Co.,Ltd. 制造)混合制备可固化有机硅组合物,其粘度为 7.7Pa·s。

[0129] 将得到的组合物在 150℃加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 77,抗弯强度为 8.3MPa,总反光率为 94.6%,且线性膨胀系数为 123ppm/℃。图 1 所

示的光学半导体装置使用该组合物生产。在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙。虽然当 OE-6370HF 用作该光学半导体装置的密封剂时,没有观察到密封剂从反光材料的剥离,但当 OE-6630 用作该密封剂时,在 20 个光学半导体装置中的 2 个观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0130] [实践例 4]

[0131] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷:

[0132] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.80}(\text{HO}_{1/2})_{0.02}$

[0133] 8 质量份的由下述式表示的 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷:

[0134] $(\text{MeViSiO})_4$

[0135] 20 质量份的由下述式表示的二甲基乙烯基硅氧基-封端的聚甲基苯基硅氧烷:

[0136] $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiViMe}_2$

[0137] 30 质量份的由下述式表示的 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷:

[0138] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0139] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基-封端的聚甲基苯基硅氧烷的中乙烯基基团的总量,此含量提供 0.66 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,2.5 质量份的由下述平均单元式表示的含与硅原子键合氢原子的甲基苯基聚硅氧烷:

[0140] $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0141] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基-封端的聚甲基苯基硅氧烷的中乙烯基基团的总量,此含量提供 0.06 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,3.5 质量份的由下述式表示的 1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷:

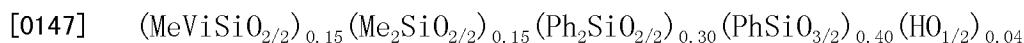
[0142] $(\text{MeHSiO})_4$

[0143] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基-封端的聚甲基苯基硅氧烷的中乙烯基基团的总量,此含量提供 0.50 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液,其含量提供本发明组合物中以质量单位计 5ppm 的铂金属,1-乙炔基-1-环己醇,其含量提供本发明组合物中以质量单位计 250ppm,110 质量份的具有 0.2 微米的平均一次颗粒直径的二氧化钛 (SX-3103,由 Sakai Chemical Industry Co.,Ltd 制造),100 质量份的具有 5 微米的平均粒径的粉碎的石英粉 (SILICIC SAB-500,由 Yamamori Tsuchimoto Mining Co.,Ltd. Hayashi Kasei Co.,Ltd. 制造),以及 180 质量份的具有 15 微米的平均粒径的球状二氧化硅 (HS-202,由 Nippon Steel&Sumikin Materials Co.,Ltd. 制造)混合制备可固化的有机硅组合物,其粘度为 89Pa·s。

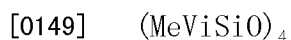
[0144] 将得到的组合物在 150℃加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 85,抗弯强度为 19MPa,总反光率为 95.6%,以及线性膨胀系数为 76ppm/℃。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙。在使用 OE-6370HF 或 OE-6630 作为密封剂材料的光学半导体装置中,没有观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0145] [比较例 1]

[0146] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷：



[0148] 25 质量份的由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷：



[0150] 56 质量份的由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：

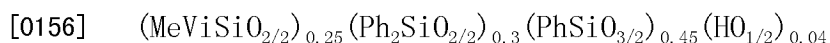


[0152] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.91 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 铂的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷溶液, 其含量提供本发明组合中以质量单位计 3.5ppm 的铂金属, 1- 乙炔基 -1- 环己醇, 其含量提供本发明组合中以质量单位计 200ppm, 100 质量份的具有 0.2 微米的平均一次颗粒直径的二氧化钛 (SX-3103, 由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd. 制造), 135 质量份的具有 5 微米的平均粒径的粉碎的石英粉 (CRYSTALITE VX-52, 由 Tatsumori Ltd. 制造), 以及 110 质量份的具有 15 微米的平均粒径球状二氧化硅 (HS-202, 由 Nippon Steel&Sumikin Materials Co., Ltd. 制造) 混合制备可固化的有机硅组合物, 其粘度为 39Pa · s。

[0153] 将得到的组合物在 150℃ 加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 75, 抗弯强度为 7.0MPa, 总反光率为 94.5%, 以及线性膨胀系数为 121ppm/℃。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙。在用 OE-6370HF 为密封剂生产的 20 个光学半导体装置的 5 个中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。在用 OE-6630 为密封剂生产的所有 20 个光学半导体装置中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0154] [比较例 2]

[0155] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷：



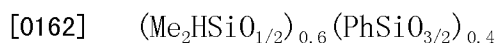
[0157] 37.5 质量份的由下述式表示的苯基三 (二甲基乙烯基硅氧基) 硅烷：



[0159] 87 质量份的由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷



[0161] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和苯基三 (二甲基乙烯基硅氧基) 硅烷中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.97 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 10 质量份的由下述平均单元式表示的含与硅原子键合的氢原子的甲基苯基聚硅氧烷：



[0163] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和苯基三 (二甲基乙烯基硅氧基) 硅烷中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.12 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 铂的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷溶液, 其含量提供本发明组合中以质量单位计 3.5ppm 的铂金属, 1- 乙炔基 -1- 环己醇, 其含量提供本发明组合中以质量单位计 200ppm, 80 质量份的具有 0.24 微

米的平均一次颗粒直径的二氧化钛 (TIPAQUE R-630, 由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 制造), 65 质量份的具有 5 微米的平均粒径的粉碎的石英粉 (MIN-U-SIL#5, 由 Hayashi Kasei Co., Ltd. 制造), 以及 135 质量份的具有 30 微米的平均粒径的球状二氧化硅 (FB-570, 由 Denki Kagaku Kogyo K.K. 制造) 混合制备可固化的有机硅组合物, 其粘度为 $9.4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0164] 将得到的组合物在 150°C 加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 80, 抗弯强度为 21MPa, 总反光率为 94.5%, 以及线性膨胀系数为 $94 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙。在用 OE-6370HF 为密封剂生产的 20 个光学半导体装置的 7 个中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。在用 OE-6630 为密封剂生产的所有 20 个光学半导体装置中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0165] [比较例 3]

[0166] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷:

[0167] $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{HO}_{1/2})_{0.01}$

[0168] 37.5 质量份的由下述式表示的四(二甲基乙烯基硅氧基)硅烷:

[0169] $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_4 \text{Si}$

[0170] 70 质量份的由下述式表示的 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷:

[0171] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2 \text{SiPh}_2$

[0172] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和四(二甲基乙烯基硅氧基)硅烷中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.84 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 25 质量份的由下述式表示的聚硅氧烷:

[0173] $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{MeHSiO})_{20}(\text{Me}_2\text{SiO})_{40} \text{SiMe}_3$

[0174] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷和四(二甲基乙烯基硅氧基)硅烷中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.32 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液, 其含量提供本发明组合物中以质量单位计 3.5ppm 的铂金属, 1-乙炔基-1-环己醇, 其含量提供本发明组合物中以质量单位计 200ppm, 80 质量份的具有 0.24 微米的平均一次颗粒直径的二氧化钛 (TIPAQUE R-630, 由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 制造), 65 质量份的具有 20 微米平均切断长度和 3 微米平均纤维直径的磨碎的玻璃纤维 (MF03JB1-20, 由 Asahi Fiber Glass Co., Ltd. 制造), 以及 135 质量份的具有 15 微米的平均粒径的球状二氧化硅 (HS-202, 由 Nippon Steel&Sumikin Materials Co., Ltd 制造) 混合制备可固化的有机硅组合物, 其粘度为 $7.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0175] 将得到的组合物在 150°C 加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 75, 抗弯强度为 7.6MPa, 总反光率为 94.5%, 以及线性膨胀系数为 $120 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。虽然在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙, 但观察到局部的裂缝。在用 OE-6370HF 为密封剂生产的 20 个光学半导体装置的 3 个中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。在用 OE-6630 为密封剂生产的 20 个光学半导体装置的 17 个中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0176] [比较例 4]

[0177] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷:

[0178] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.80}(\text{HO}_{1/2})_{0.02}$

[0179] 8 质量份的由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷：

[0180] $(\text{MeViSiO})_4$

[0181] 20 质量份的由下述式表示的二甲基乙烯基硅氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷：

[0182] $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiViMe}_2$

[0183] 40 质量份的由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：

[0184] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0185] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷的中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.88 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 5 质量份的由下述平均单元式表示的含与硅原子键合氢原子的甲基苯基聚硅氧烷：

[0186] $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0187] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷的中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.12 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 1.0 质量份的由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基环四硅氧烷：

[0188] $(\text{MeHSiO})_4$

[0189] 对应每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷的中乙烯基基团的总量, 此含量提供 0.14 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 铂的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷溶液, 其含量提供本发明组合物中以质量单位计 5ppm 的铂金属, 1- 乙炔基 -1- 环己醇, 其含量提供本发明组合物中以质量单位计 250ppm, 110 质量份的具有 0.2 微米的平均一次颗粒直径的二氧化钛 (SX-3103, 由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd 制造), 100 质量份的具有 5 微米的平均粒径的粉碎的石英粉 (SILICIC SAB-500, 由 Yamamori Tsuchimoto Mining Co., Ltd. 制造), 以及 250 质量份的具有 15 微米的平均粒径的球状二氧化硅 (HS-202, 由 Nippon Steel&Sumikin Materials Co., Ltd. 制造) 混合制备可固化的有机硅组合物, 其粘度为 97Pa · s。

[0190] 将得到的组合物在 150℃ 加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 85, 抗弯强度为 19MPa, 总反光率为 95.5%, 以及线性膨胀系数为 75ppm/℃。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。在此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙。在用 OE-6370HF 为密封剂生产的 20 个光学半导体装置的 7 个中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。在用 OE-6630 为密封剂生产的所有 20 个光学半导体装置中, 观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0191] [比较例 5]

[0192] 将 100 质量份的由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷：

[0193] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.80}(\text{HO}_{1/2})_{0.02}$

[0194] 8 质量份的由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷

[0195] $(\text{MeViSiO})_4$

[0196] 20 质量份的由下述式表示的二甲基乙烯基硅氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷：

[0197] $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiViMe}_2$

[0198] 20 质量份的由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷

[0199] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0200] 对应每 1 摩尔的上述甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷的乙烯基基团的总量，此含量提供本发明组分中的 0.66 摩尔的与硅原子键合的氢原子，6 质量份的由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基环四硅氧烷：

[0201] $(\text{MeHSiO})_4$

[0202] 对应每 1 摩尔的上述甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙基环四硅氧烷和二甲基乙烯基硅氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷的乙烯基基团的总量，此含量提供本发明组分中的 0.88 摩尔的与硅原子键合的氢原子，铂的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷溶液，其含量提供本发明组合物中以质量单位计 5ppm 的铂金属，1- 乙炔基 -1- 环己醇，其含量提供本发明组合物中以质量单位计 250ppm，110 质量份的具有 0.2 微米的平均一次颗粒直径的二氧化钛 (SX-3103, 由 Sakai Chemical Industry Co., Ltd 制造)，100 质量份的具有 5 微米的平均粒径的粉碎的石英粉 (SILICIC SAB-500, 由 Yamamori Tsuchimoto Mining Co., Ltd. Hayashi Kasei Co., Ltd. 制造)，以及 250 质量份的具有 15 微米的平均粒径的球状二氧化硅 (HS-202, 由 Nippon Steel&Sumikin Materials Co., Ltd. 制造) 混合制备可固化有机硅组合物，其粘度为 80Pa · s。

[0203] 将得到的组合物在 150℃ 加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 90，抗弯强度为 8.2MPa，总反光率为 95.3%，以及线性膨胀系数为 70ppm/℃。图 1 所示的光学半导体装置使用该组合物生产。此光学半导体装置中没有观察到毛边和空隙，但观察到局部的裂纹。虽然当将 OE-6370HF 用作此光学半导体装置的密封剂时，没有观察到密封剂从反光材料的剥离，但当将 OE-6630 用作密封剂时，在 20 个光学半导体装置的 6 个中，观察到密封剂从反光材料的剥离。

[0204] 工业实用性

[0205] 本发明的所述可固化有机硅组合物具有良好成型性，且形成固化产物，所述固化产物对热和光作用下的变色和机械强度下降的发生有抗力。通过用于光学半导体装置的密封剂对该固化产物的附着性良好，因而本发明的可固化有机硅组合物是适合作为用于发光二极管的白色外壳材料的材料。

[0206] 标记描述

[0207] 1 光学半导体元件

[0208] 2 引线框

[0209] 3 引线框

[0210] 4, 4' 接合线

[0211] 5 由固化有机硅组成的反光材料

[0212] 6 密封剂

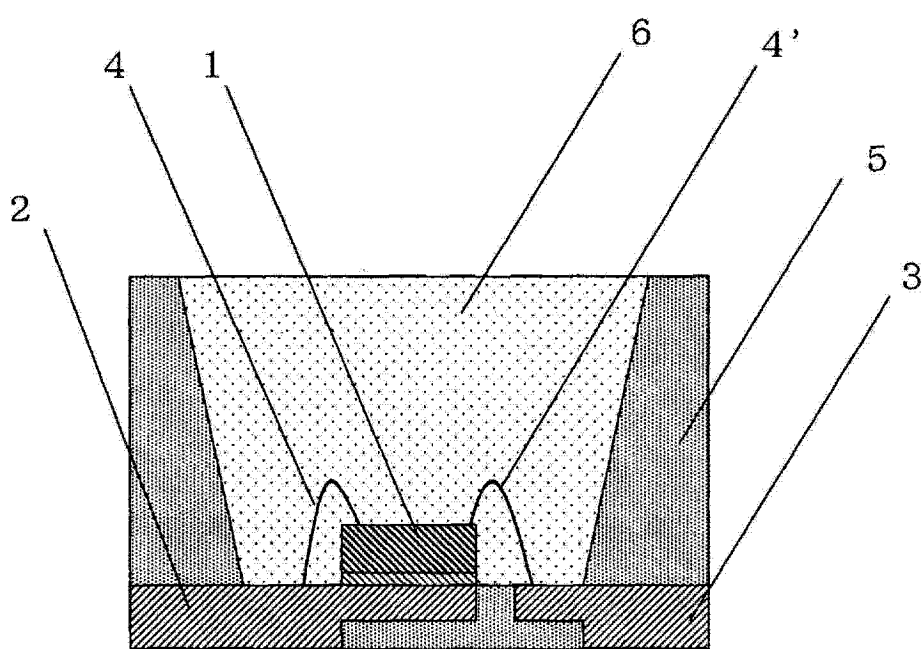


图 1