

(21)申請案號：101128146

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.: H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2011/08/04 日本

2011-170805

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：木村龍一 KIMURA, RYUICHI (JP)；三谷宗久 MITANI, MUNEHISA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 61 頁

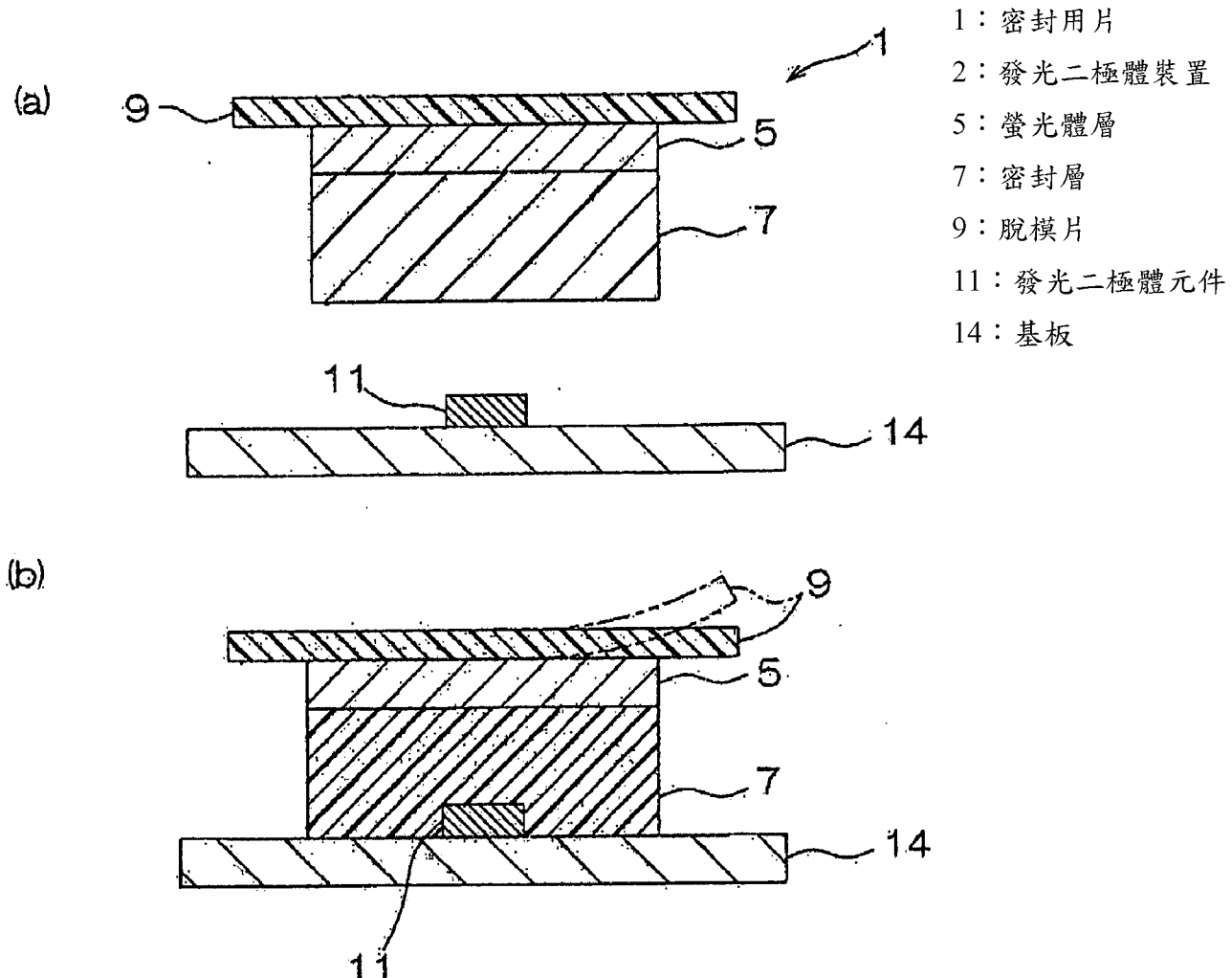
(54)名稱

聚矽氧樹脂組合物、密封材料及發光二極體裝置

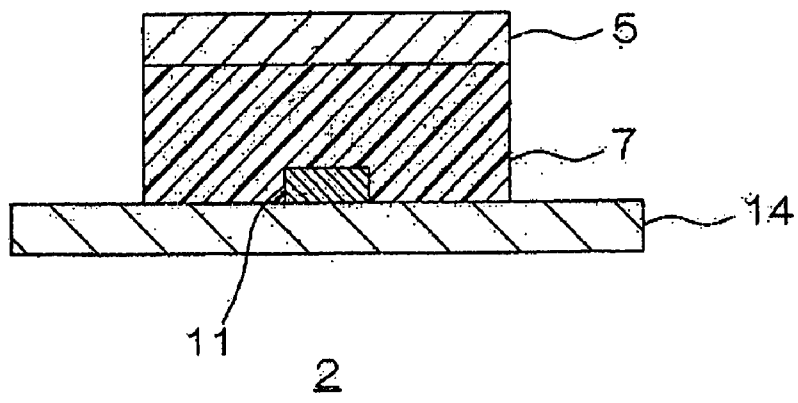
SILICONE RESIN COMPOSITION, ENCAPSULATING MATERIAL, AND LIGHT EMITTING DIODE DEVICE

(57)摘要

本發明之聚矽氧樹脂組合物含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之 1 價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分。含矽成分每 1 g 之烯基之 mol 數為 200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。



(c)



(21)申請案號：101128146

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 08 月 03 日

(51)Int. Cl.: H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2011/08/04 日本

2011-170805

(71)申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：木村龍一 KIMURA, RYUICHI (JP)；三谷宗久 MITANI, MUNEHISA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 61 頁

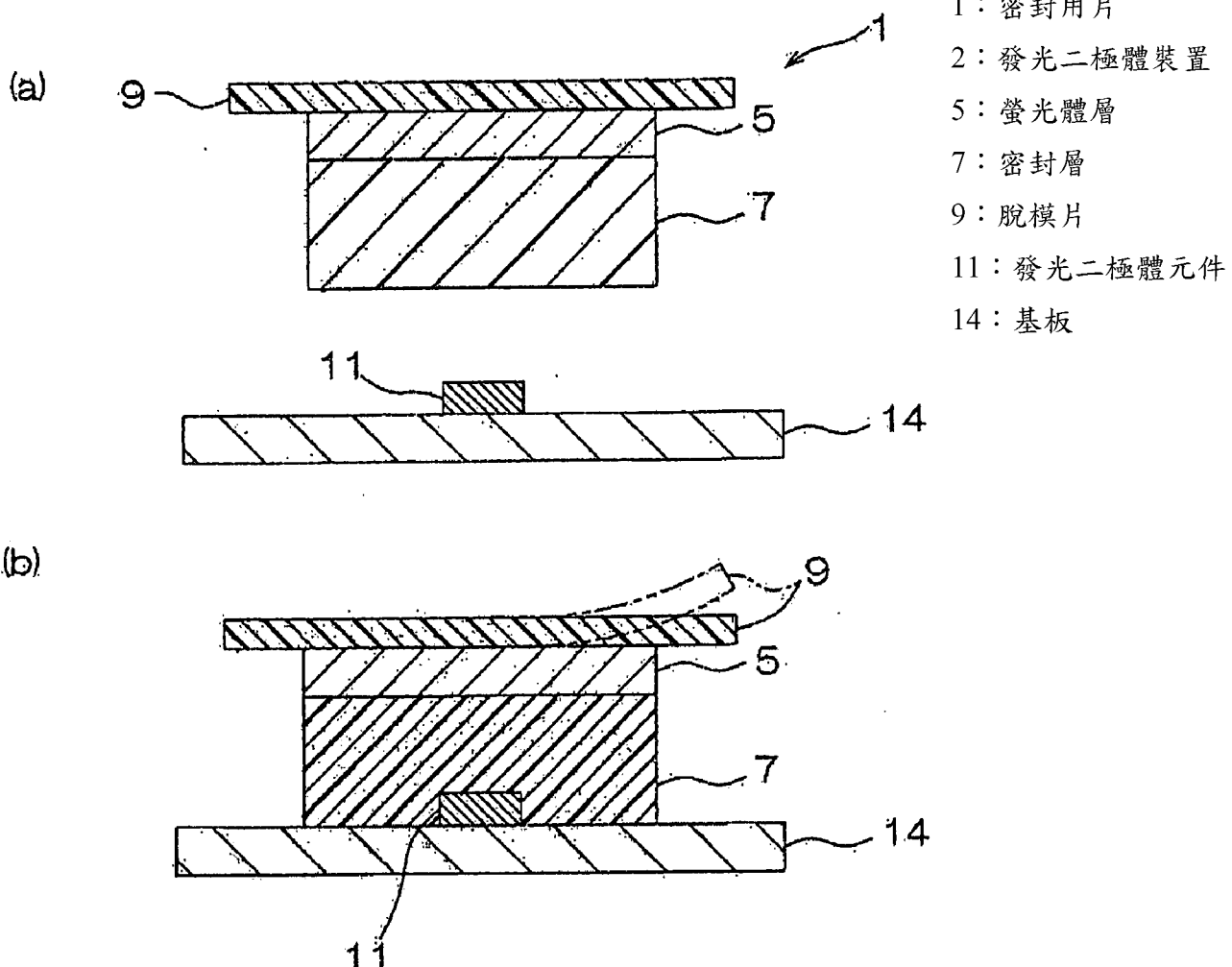
(54)名稱

聚矽氧樹脂組合物、密封材料及發光二極體裝置

SILICONE RESIN COMPOSITION, ENCAPSULATING MATERIAL, AND LIGHT EMITTING DIODE DEVICE

(57)摘要

本發明之聚矽氧樹脂組合物含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之 1 價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分。含矽成分每 1 g 之烯基之 mol 數為 200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。



發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101128146

※申請日：101. 8. 03

※IPC 分類：H01L 33/56 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚矽氧樹脂組合物、密封材料及發光二極體裝置

SILICONE RESIN COMPOSITION, ENCAPSULATING MATERIAL,
AND LIGHT EMITTING DIODE DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明之聚矽氧樹脂組合物含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分。含矽成分每1 g之烯基之mol數為200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。

三、英文發明摘要：

A silicone resin composition contains a silicon-containing component including a silicon atom to which a monovalent hydrocarbon group selected from a saturated hydrocarbon group and an aromatic hydrocarbon group is bonded and a silicon atom to which an alkenyl group is bonded. The number of moles of alkenyl group per 1 g of the silicon-containing component is 200 to 2000 $\mu\text{mol/g}$.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	密封用片
2	發光二極體裝置
5	螢光體層
7	密封層
9	脫模片
11	發光二極體元件
14	基板

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚矽氧樹脂組合物、密封材料及發光二極體裝置，詳細而言，係關於一種發光二極體裝置、其所使用之密封材料、及作為該密封材料之聚矽氧樹脂組合物。

【先前技術】

先前，作為可發出高能量之光之發光裝置，已知有發光二極體裝置。此種發光二極體裝置具備發光二極體元件及密封發光二極體元件之密封層。

作為形成密封層之密封材料，例如對以如下方式製備之聚矽氧樹脂用組合物(例如參照日本專利特開2010-265436號公報之實施例1)進行研究。

即，將兩末端矽烷醇型聚矽氧樹脂100 g(8.70 mmol)、乙烯基三甲氧基矽烷0.77 g(5.20 mmol)、及(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷0.14 g(0.59 mmol)加以混合後，添加氫氧化四甲基銨甲醇溶液0.19 mL。進而，於該混合物中添加有機氫化矽氧烷2.19 g及鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物0.025 mL，藉此製備聚矽氧樹脂用組合物。

於日本專利特開2010-265436號公報中，將此種聚矽氧樹脂用組合物塗佈於聚酯膜上，於135°C下加熱，而製備半硬化狀態之片。其後，於安裝有發光二極體元件之基板上覆蓋片，於160°C下加熱，使片完全硬化。藉此，形成

密封發光二極體元件之樹脂密封體(密封層)而製作發光二極體裝置。

【發明內容】

然而，於日本專利特開2010-265436號公報中所記載之聚矽氧樹脂用組合物中，聚矽氧樹脂用組合物每1 g之乙烯基之mol數相對較低(於日本專利特開2010-265436號公報之實施例1中為50 $\mu\text{mol/g}$)，因此，有時因發光二極體元件隨著發光而發熱從而使樹脂密封體之溫度上升，樹脂密封體產生滲出。其結果，有發光二極體裝置之外觀受損之不良情形。

本發明之目的在於提供一種耐熱性優異之聚矽氧樹脂組合物及包含該聚矽氧樹脂組合物之密封材料，以及具備由該密封材料形成之密封層且外觀優異之發光二極體裝置。

本發明之聚矽氧樹脂組合物之特徵在於：其係含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分者；且上述含矽成分每1 g之烯基之mol數為200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。

又，本發明之聚矽氧樹脂組合物較佳為由含有如下成分之原料成分所製備：含有兼具烯基與矽烷醇縮合反應性官能基之兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷、及不含烯基而含有氫矽烷基之不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之上述含矽成分，兼具環氧基與矽烷醇縮合反應性官能基之兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，縮合觸媒，及加

成觸媒。

又，本發明之聚矽氧樹脂組合物較佳為由含有如下成分之原料成分所製備：含有兼具烯基與氫矽烷基之兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷、及不含烯基而含有氫矽烷基之不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之上述含矽成分，矽氫化觸媒，及矽氫化抑制劑。

又，本發明之密封材料之特徵在於：其包含上述聚矽氧樹脂組合物。

又，本發明之密封材料較佳為半硬化狀態。

又，本發明之密封材料較佳為形成為片狀。

又，本發明之發光二極體裝置之特徵在於：其具備：發光二極體元件、及由上述密封材料形成而密封上述發光二極體元件之密封層。

於本發明之聚矽氧樹脂組合物中，含矽成分每1 g之烯基之mol數在特定範圍內，因此包含聚矽氧樹脂組合物之本發明之密封材料的耐熱性優異。

因此，於本發明之發光二極體裝置中，由該密封材料形成之密封層的耐熱性優異，因此即便發光二極體元件隨著發光而發熱，亦可抑制密封層之滲出。

其結果，發光二極體裝置之外觀優異。

【實施方式】

本發明之聚矽氧樹脂組合物係由含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分之原料成分所製備，例如為可進行縮

合反應及加成反應之縮合・加成反應硬化型聚矽氧樹脂組合物。

含矽成分只要作為整體而含有與上述1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子即可。

即，含矽成分包含例如不含與烯基鍵結之矽原子而含有與上述1價烴基鍵結之矽原子的含有與烴基鍵結之矽之化合物，及不含與上述1價烴基鍵結之矽原子而含有與烯基鍵結之矽原子之含有與烯基鍵結之矽之化合物。或者，含矽成分包含例如兼具與上述1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子的兼具與烴基/烯基鍵結之矽之化合物。進而，含矽成分亦可包含例如含有與烴基鍵結之矽之化合物及/或含有與烯基鍵結之矽之化合物與兼具與烴基/烯基鍵結之矽之化合物。

作為原料成分，例如可列舉：第1原料成分、第2原料成分。

第1原料成分例如含有兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物(含有與烯基鍵結之矽之化合物)、矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷(含有與烴基鍵結之矽之化合物)、不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷(含有與烴基鍵結之矽之化合物)、兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、縮合觸媒、及加成觸媒。

再者，於第1原料成分中，兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷及兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物為縮合原料(供於矽

烷醇縮合反應之原料)；兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物及不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷為加成原料(供於矽氫加成反應之原料)。

兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物為兼具烯基與矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，具體而言，例如，由下述通式(1)所表示。

通式(1)：



(通式(1)中， R^1 表示烯基， X^1 表示鹵素原子、烷氧基、苯氧基或乙醯氧基；其中， X^1 可相同或相互不同)。

於上述通式(1)中， R^1 所表示之烯基例如為直鏈狀或分支狀之乙烯系不飽和烴基，例如為1價之經取代或未經取代之烯基，具體而言，可列舉於 R^1 之末端具有雙鍵之末端烯基、及於 R^1 之中途具有雙鍵之烯基等烯基。烯基之碳數例如為2~10，較佳為2~5。

作為末端烯基，例如可列舉：乙烯基、烯丙基(2-丙烯基)、3-丁烯基、4-戊烯基、5-己烯基、6-庚烯基、7-辛烯基等。

作為於 R^1 之中途具有雙鍵之烯基，例如可列舉：1-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、1-庚烯基、2-庚烯基、3-庚烯基、4-庚烯基、5-庚烯基、1-辛烯基、2-辛烯基、3-辛烯基、4-辛烯基、5-辛烯基、6-辛烯基等。

作為烯基，就與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基之反應性之觀點而言，可列舉較佳為碳數2~10之末端烯基，進而較佳為碳數2~5之末端烯基，進而較佳為乙烯基。

上述通式(1)中之 X^1 為矽烷醇縮合反應中之脫離基，上述通式(1)中之 SiX^1 基為矽烷醇縮合反應中之反應性官能基，即矽烷醇縮合反應性官能基。

於上述通式(1)中，作為 X^1 所表示之鹵素原子，例如可列舉：溴、氯、氟、碘等。

於上述通式(1)中，作為 X^1 所表示之烷氧基，可列舉：例如具有碳數1~6之直鏈狀或分支狀之烷基之烷氧基(甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、戊氧基、己氧基等)，例如具有碳數3~6之環烷基之烷氧基(環戊氧基、環己氧基等)等。

於上述通式(1)中， X^1 可相同或相互不同，較佳為相同。

此種上述通式(1)之 X^1 中，可較佳地列舉烷氧基，可進而較佳地列舉甲氧基。

作為此種兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，例如可列舉：含有烯基之三烷氧基矽烷、含有烯基之三鹵化矽烷、含有烯基之三苯氧基矽烷、含有烯基之三乙醯氧基矽烷等。

此種兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物可單獨使用，或者亦可併用。

此種兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物中，可較佳地列舉含有烯基之三烷氧基矽烷。

作為含有烯基之三烷氧基矽烷，具體而言，可列舉：例如乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三丙氧基矽烷等乙烯基三烷氧基矽烷；例如烯丙基三甲氧基矽烷等烯丙基三烷氧基矽烷；例如3-丁烯基三甲氧基矽烷等3-丁烯基三烷氧基矽烷等。

此種含有烯基之三烷氧基矽烷中，可列舉較佳為乙烯基三烷氧基矽烷，進而較佳為乙烯基三甲氧基矽烷。

此種兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物中之烯基當量(即，兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物每1 g之烯基之mol數或烯基含量)例如為500~50000 $\mu\text{mol/g}$ ，較佳為1000~10000 $\mu\text{mol/g}$ 。

由於兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物如上述通式(1)所示，1分子內含有1個烯基，故而兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之烯基當量可作為兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之分子量[g/mol]之倒數[mol/g]而算出。

兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之調配比例相對於縮合原料100質量份，例如為0.01~90質量份，較佳為0.01~50質量份，進而較佳為0.01~10質量份。

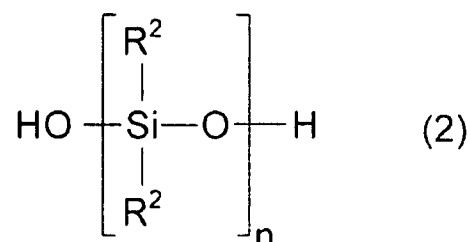
兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物可使用市售品，又，亦可使用依據公知之方法合成者。

矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷為於分子之兩末端含有矽烷

醇基(SiOH基)之有機矽氧烷，具體而言，由下述通式(2)所表示。

通式(2)：

[化1]



(通式(2)中， R^2 表示選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基；又， n 表示1以上之整數)。

上述通式(2)中，於 R^2 所表示之1價烴基中，作為飽和烴基，可列舉：例如碳數1~6之直鏈狀或分支狀之烷基(甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基等)，例如碳數3~6之環烷基(環戊基、環己基等)等。

又，上述通式(2)中，於 R^2 所表示之1價烴基中，作為芳香族烴基，例如可列舉碳數6~10之芳基(苯基、萘基)等。

於上述通式(2)中， R^2 可相同或相互不同，較佳為相同。

作為1價烴基，可較佳地列舉碳數1~6之烷基及碳數6~10之芳基，就透明性、耐熱性及耐光性之觀點而言，可進而較佳地列舉甲基、苯基，可尤佳地列舉甲基。

於上述通式(2)中，就穩定性及/或操作性之觀點而言， n 較佳為2以上之整數，進而較佳為2~10000之整數，尤佳為

2~1000之整數。

再者，上述通式(2)中之 n 係作為平均值而算出。

作為矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷，具體而言，可列舉：
矽烷醇基兩末端之聚二甲基矽氧烷、矽烷醇基兩末端之聚
甲基苯基矽氧烷、矽烷醇基兩末端之聚二苯基矽氧烷等。

此種矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷可單獨使用，或者亦可
併用。

又，此種矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷中，可較佳地列舉
矽烷醇基兩末端之聚二甲基矽氧烷。

矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷可使用市售品，又，亦可使
用依據公知之方法合成者。

矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷之數量平均分子量就穩定性
及/或操作性之觀點而言，例如為100~1000000，較佳為
200~100000。數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(Gel
Permeation Chromatography)以標準聚苯乙烯換算而算出。
針對下述除矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷以外之原料之數量
平均分子量，亦可以與上述相同之方式算出。

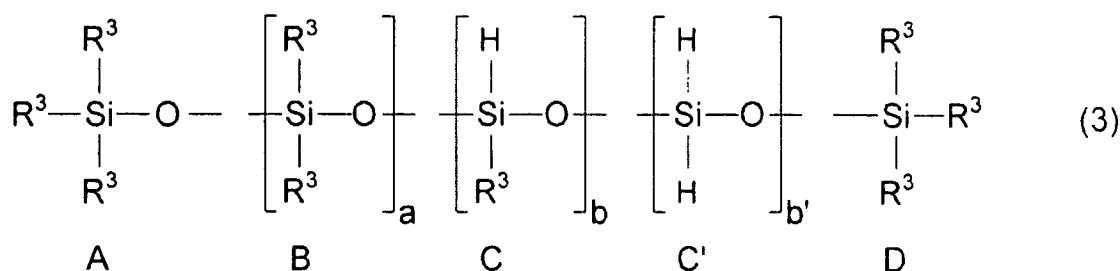
此種矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷中之矽烷醇基當量
(即，矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷每1 g之矽烷醇基之mol數
或矽烷醇基含量)例如為0.01~10 mmol/g，較佳為0.05~2
mmol/g。再者，矽烷醇基當量係藉由 $^1\text{H-NMR}$ 而測定。

矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷之調配比例相對於縮合原料
100質量份，例如為1~99.99質量份，較佳為50~99.9質量
份，進而較佳為80~99.5質量份。

不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷為不含烯基而含有氫矽烷基之有機氫化矽氧烷，例如可列舉：含有氫側鏈之有機聚矽氧烷、含有氫兩末端之有機聚矽氧烷等有機聚矽氧烷。

含有氫側鏈之有機聚矽氧烷為具有氫原子作為自主鏈分支之側鏈之有機氫聚矽氧烷，例如，由下述通式(3)所表示。

[化 2]



(通式(3)中，A、B、C、C'及D表示構成單元，A及D表示末端單元，B、C及C'表示重複單元； R^3 表示選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基；又，a表示0以上之整數，b表示1以上之整數，b'表示0以上之整數)。

A、B、C、C'及D構成含有氫側鏈之有機聚矽氧烷。

於通式(3)中， R^3 所表示之1價烴基可相同或不同，較佳為相同。

於 R^3 所表示之1價烴基中，飽和烴基及芳香族烴基可列舉與上述通式(2)之 R^2 中所例示之飽和烴基及芳香族烴基相同者。作為1價烴基，可列舉較佳為甲基、苯基，進而較

佳為甲基。

就反應性及穩定性之觀點而言，a較佳為表示1以上之整數，進而較佳為表示1~10000之整數，尤佳為表示2~5000之整數，最佳為表示5~100之整數。

b較佳為表示2以上之整數，又，就反應性及穩定性之觀點而言，較佳為表示1~10000之整數，進而較佳為表示2~1000之整數，尤佳為表示5~100之整數。

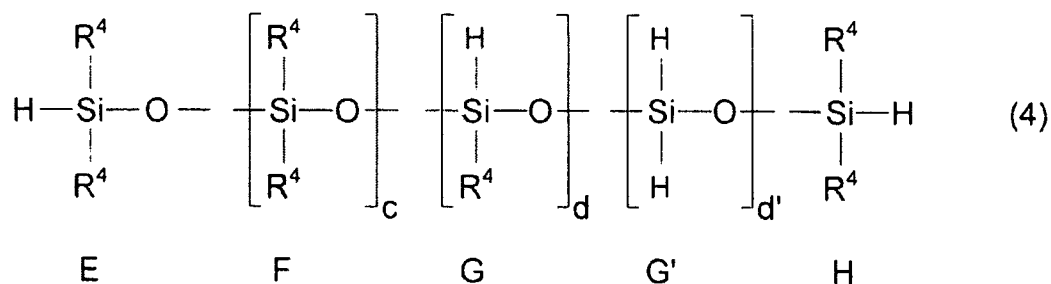
b'較佳為表示0~1000之整數，進而較佳為表示0~100之整數。

作為含有氫側鏈之有機聚矽氧烷，較佳為於上述式(3)中，於b'為0之情形時，具體而言，可列舉：甲基氫聚矽氧烷、二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷、乙基氫聚矽氧烷、甲基氫聚矽氧烷-共聚-甲基苯基聚矽氧烷等。

含有氫側鏈之有機聚矽氧烷之數量平均分子量例如為100~1000000。

又，含有氫兩末端之有機聚矽氧烷為於主鏈之兩末端具有氫原子之有機氫聚矽氧烷，由下述通式(4)所表示。

[化3]



(通式(4)中，E、F、G、G'及H表示構成單元，E及H表示末端單元，F、G及G'表示重複單元； R^4 表示選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基；又，c表示0以上之整數，d表示0以上之整數，d'表示0以上之整數)。

E、F、G、G'及H構成含有氫兩末端之有機聚矽氧烷。

於通式(4)中，於 R^4 所表示之1價烴基中，飽和烴基及芳香族烴基可列舉與上述通式(2)之 R^2 中所例示之飽和烴基及芳香族烴基相同者。作為1價烴基，可列舉較佳為甲基、苯基，進而較佳為甲基。

就反應性及穩定性之觀點而言，c較佳為表示1以上之整數，進而較佳為表示1~10000之整數，尤佳為表示1~5000之整數。

就反應性及穩定性之觀點而言，d較佳為表示1以上之整數，進而較佳為表示1~10000之整數，尤佳為表示1~5000之整數。

d'較佳為表示0~1000之整數，進而較佳為表示0~100之整數。

含有氫兩末端之有機聚矽氧烷例如為於通式(4)中之d或d'為1以上之情形時，於自主鏈分支之側鏈及主鏈之兩末端含有氫原子的兼具氫側鏈-氫兩末端之有機聚矽氧烷，於d為1且d'為0之情形時，具體而言可列舉：氫矽烷基兩末端之甲基氫聚矽氧烷、氫矽烷基兩末端之(二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷)、氫矽烷基兩末端之乙基氫聚矽氧烷、氫矽烷基兩末端之(甲基氫聚矽氧烷-共聚-甲基苯基聚

矽氧烷)等。

又，含有氫兩末端之有機聚矽氧烷例如為於通式(4)中之 d 及 d' 為0之情形時，於自主鏈分支之側鏈不含氫原子而於主鏈之兩末端含有氫原子的不含氫側鏈/含有氫兩末端之有機聚矽氧烷，具體而言，可列舉：氫矽烷基兩末端之聚二甲基矽氧烷、氫矽烷基兩末端之聚甲基苯基矽氧烷、氫矽烷基兩末端之聚二苯基矽氧烷等。

作為含有氫兩末端之有機聚矽氧烷，可較佳地列舉不含氫側鏈/含有氫兩末端之有機聚矽氧烷。

含有氫兩末端之有機聚矽氧烷之數量平均分子量就穩定性及/或操作性之觀點而言，例如為100~1000000，進而較佳為100~100000。

此種不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷可單獨使用，或者亦可併用。

又，此種不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷中，可較佳地列舉含有氫側鏈之有機聚矽氧烷，可進而較佳地列舉二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷。

不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之黏度(25℃)例如為10~100000 mPa.s，較佳為20~50000 mPa.s。再者，黏度可使用B型黏度計測定。

此種不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷中之氫矽烷基當量(即，不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷每1g之氫矽烷基之mol數或氫矽烷基含量)就其硬化物之強韌性與可撓性之觀點而言，例如為0.005~10 mmol/g，較佳為

0.01~8 mmol/g。氫矽烷基當量係藉由 ^1H -NMR測定。

若不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基當量未達0.005 mmol/g，則有時其硬化物之強韌性變得不充分。又，若氫矽烷基當量超過10 mmol/g，則有時其硬化物之可撓性變得不充分。

不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷可使用市售品，又，亦可使用依據公知之方法合成者。

不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之調配比例亦取決於兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之烯基(上述通式(1)之 R^1)與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基(SiH 基)之mol比，但例如相對於兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物100質量份，例如為10~10000質量份，較佳為100~1000質量份。

又，兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之烯基(上述通式(1)之 R^1)相對於不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基(SiH 基)的mol比(R^1/SiH 基)例如為20/1~0.05/1，較佳為20/1~0.1/1，進而較佳為10/1~0.1/1，尤佳為10/1~0.2/1，最佳為5/1~0.2/1。又，亦可將mol比(R^1/SiH 基)設定為例如未達1/1且0.05/1以上。

於mol比超過20/1之情形時，有時於將聚矽氧樹脂組合物製成半硬化狀態時，無法獲得具有適度之韌性之半硬化物，於mol比未達0.05/1之情形時，不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之調配比例過多，因此，有時所獲得之密封材料之耐熱性及韌性變得不充分。

又，若 mol 比未達 1/1 且為 0.05/1 以上，則於將聚矽氧樹脂組合物製成半硬化狀態時，與 mol 比為 20/1~1/1 之聚矽氧樹脂組合物相比，可迅速地半硬化狀態轉化。

兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物為兼具環氧基及矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，具體而言，由下述通式(5)所表示。

通式(5)：



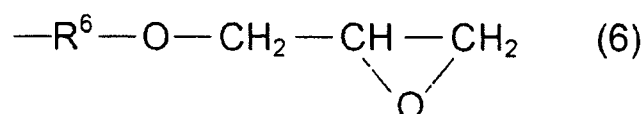
(通式(5)中， R^5 表示含有環氧結構之基， X^2 表示鹵素原子、烷氧基、苯氧基或乙醯氧基；其中， X^2 可相同或相互不同)。

於通式(5)中，作為 R^5 所表示之含有環氧結構之基，可列舉：例如環氧基，例如縮水甘油醚基，例如環氧環己基等環氧環烷基等。

此種含有環氧結構之基中，可較佳地列舉縮水甘油醚基。縮水甘油醚基具體而言為下述通式(6)所表示之縮水甘油氧基烷基。

通式(6)：

[化 4]



(通式(6)中， R^6 表示選自飽和烴基及芳香族烴基中之2價烴

基)。

上述通式(6)中，於 R^6 所表示之2價之烴基中，作為飽和烴基，可列舉：例如碳數1~6之伸烷基(伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基等)，例如碳數3~8之伸環烷基(伸環戊基、伸環己基等)等。

又，上述通式(6)中，於 R^6 所表示之2價烴基中，作為芳香族烴基，例如可列舉碳數6~10之伸芳基(伸苯基、伸萘基等)等。

作為此種2價烴基，可列舉較佳為碳數1~6之伸烷基，進而較佳為伸丙基。

作為縮水甘油醚基，具體而言，可列舉：縮水甘油氧基甲基、縮水甘油氧基乙基、縮水甘油氧基丙基、縮水甘油氧基環己基、縮水甘油氧基苯基等。

此種縮水甘油醚基中，可較佳地列舉縮水甘油氧基丙基。

上述通式(6)中之 X^2 為矽烷醇縮合反應中之脫離基，上述通式(6)中之 SiX^2 基為矽烷醇縮合反應中之反應性官能基(矽烷醇縮合反應性官能基)。

於上述通式(6)中，作為 X^2 所表示之鹵素原子，可列舉與上述通式(1)之 X^1 所表示之鹵素原子相同者。

於上述通式(6)中，作為 X^2 所表示之烷氧基，可列舉與上述通式(1)之 X^1 所表示之烷氧基相同者。

於上述通式(6)中， X^2 可相同或相互不同，較佳為相同。

作為此種上述通式(6)之 X^2 ，可較佳地列舉烷氧基，可進而較佳地列舉甲氧基。

作為此種兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，例如可列舉：含有環氧基之三烷氧基矽烷、含有環氧基之三鹵化矽烷、含有環氧基之三苯氧基矽烷、含有環氧基之三乙醯氧基矽烷等。

此種兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物可單獨使用，或者亦可併用。

又，此種兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之中，可較佳地列舉含有環氧基之三烷氧基矽烷。

作為含有環氧基之三烷氧基矽烷，具體而言，可列舉：例如縮水甘油氧基甲基三甲氧基矽烷、(2-縮水甘油氧基乙基)三甲氧基矽烷、(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷等縮水甘油氧基烷基三甲氧基矽烷，例如(3-縮水甘油氧基丙基)三乙氧基矽烷等縮水甘油氧基烷基三乙氧基矽烷，例如(3-縮水甘油氧基丙基)三丙氧基矽烷等縮水甘油氧基烷基三丙氧基矽烷，例如(3-縮水甘油氧基丙基)三異丙氧基矽烷等縮水甘油氧基烷基三異丙氧基矽烷等。

此種含有環氧基之三烷氧基矽烷中，可列舉較佳為縮水甘油氧基烷基三甲氧基矽烷，進而較佳為(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷。

此種兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化合物中之環氧基當量(即，併有環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化合物每1 g之環氧基之mol數或環氧基含量)例如為

500~50000 $\mu\text{mol/g}$ ，較佳為1000~10000 $\mu\text{mol/g}$ 。

由於兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物如上述通式(6)所示，1分子內含有1個含有環氧結構之基，故而兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之環氧基當量可作為兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之分子量[g/mol]之倒數[mol/g]而算出。

兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之調配比例相對於縮合原料100質量份，例如為0.01~90質量份，較佳為0.01~50質量份，進而較佳為0.01~5質量份。

兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物可使用市售品，又，亦可使用依據公知之方法合成者。

矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷之矽烷醇基(SiOH 基)相對於兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物及兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之矽烷醇縮合反應性官能基(SiX^1 基及 SiX^2 基)的mol比($\text{SiOH}/(\text{SiX}^1+\text{SiX}^2)$)例如為20/1~0.2/1，較佳為10/1~0.5/1。

於mol比超過上述範圍之情形時，有時於將聚矽氧樹脂組合物製成半硬化狀態時，無法獲得具有適度之韌性之半硬化物，另一方面，於mol比未達上述範圍之情形時，兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物及兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之調配比例過多，因此，有時所獲得之密封層(下述)之耐熱性降低。

兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物相對於兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物的mol比例如

為1/99~90/10，較佳為3/97~50/50，進而較佳為5/95~20/80。

若mol比為上述範圍內，則可確保硬化物之強度並且提高接著性。

縮合觸媒只要為提高矽烷醇基與矽烷醇縮合反應性官能基(上述通式(2)之 SiX^1 基及上述通式(5)之 SiX^2 基)之矽烷醇縮合反應之反應速度之物質，則並無特別限定，可列舉：例如鹽酸、乙酸、甲酸、硫酸等酸，例如氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鉀、氫氧化四甲基銨等鹼，例如鋁、鈦、鋅、錫等金屬等。

此種縮合觸媒可單獨使用，或者亦可併用。

又，此種縮合觸媒中，就相溶性及熱分解性之觀點而言，可列舉較佳為鹼，進而較佳為氫氧化四甲基銨。

此種縮合觸媒之調配比例相對於矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷100 mol，例如為0.1~50 mol，較佳為0.25~5 mol。

加成觸媒只要為提高加成反應(矽氫加成)，即烯基與氫矽烷基(SiH 基)之矽氫化反應之反應速度之物質(矽氫化觸媒)，則並無特別限定，例如可列舉金屬觸媒，作為此種金屬觸媒，可列舉：例如鉑黑、氯化鉑、氯鉑酸、鉑-烯烴錯合物、鉑-羰基錯合物、鉑-乙酸乙醯酯等鉑觸媒，例如鈀觸媒，例如銠觸媒等。

該等加成觸媒中，就相溶性及透明性之觀點而言，可列舉較佳為鉑觸媒，進而較佳為鉑烯烴錯合物，具體而言，可列舉：鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-二乙烯基矽氧烷錯合物等。

此種加成觸媒可單獨使用，或者亦可併用。

又，此種加成觸媒中，就相溶性、透明性及觸媒活性之觀點而言，可列舉較佳為鉑觸媒，進而較佳為鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物。

加成觸媒之調配比例係加成觸媒之金屬量相對於不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷100質量份例如為 1.0×10^{-4} ~1.0質量份，較佳為 1.0×10^{-4} ~0.5質量份，進而較佳為 1.0×10^{-4} ~0.05質量份。

再者，上述縮合觸媒及加成觸媒可直接使用固體狀態者，或者就操作性之觀點而言，亦可以溶解或分散於溶劑中之溶液或分散液之形式使用。

作為溶劑，可列舉：例如水，例如甲醇、乙醇等醇，例如甲苯等芳香族烴。

第1原料成分係藉由將兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷、不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷、兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、縮合觸媒及加成觸媒加以調配，攪拌混合而製備。

於製備第1原料成分時，例如可同時調配上述原料(縮合原料及加成原料)與觸媒，或者亦可於不同時間點分別調配各原料及各觸媒。進而，亦可同時添加一部分成分，於不同之時間點分別調配剩餘部分之各成分。

此種第1原料成分之製備方法中，可較佳地列舉首先製備縮合原料，其後於所製備之縮合原料中調配縮合觸媒而

製備混合物。繼而，於所製備之混合物中調配加成原料，其後調配加成觸媒之方法。

具體而言，將兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷及兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物(即，縮合原料)以上述比例攪拌混合後，調配縮合觸媒，將該等例如攪拌混合5分鐘~24小時而製備混合物。

又，於調配及攪拌時，為提高縮合原料之相溶性及操作性，例如亦可將溫度調整為0~60℃。

再者，可藉由上述混合而使矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷之SiOH基與兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之SiX¹基及兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之SiX²基之矽烷醇縮合反應之一部分開始，矽烷醇縮合反應之進行度可藉由¹H-NMR測定，根據源自SiOH基之波峰之消失程度而確認。

其後，視需要將體系(上述混合物)減壓，藉此除去揮發成分(溶劑等)。

繼而，於所製備之縮合原料及縮合觸媒之混合物中調配不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷，例如攪拌1~120分鐘。

於調配及攪拌時，為提高混合物及不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之相溶性及操作性，例如亦可將溫度調整為0~60℃。

其後，於體系(上述混合物)中調配加成觸媒，例如攪拌

1~60分鐘。

藉此，製備第1原料成分。

以此種方式製備之第1原料成分例如為液狀(油狀)，其後進行加熱，藉此使縮合原料發生縮合反應，而成為B階段狀態(半硬化狀態)。具體而言，進行矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷之矽烷醇基與兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之氫矽烷基及兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之氫矽烷基之矽烷醇縮合反應。

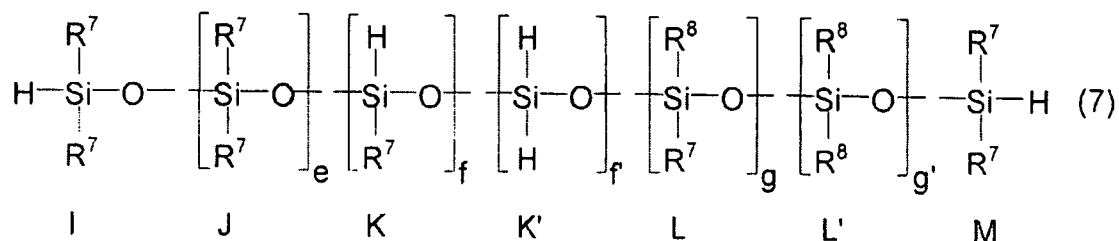
其後，進一步進行加熱，藉此使加成原料發生加成反應，而成為C階段狀態(完全硬化)。具體而言，進行兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之烯基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基之矽氫化反應。

第2原料成分例如含有兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷(兼具與烴基/烯基鍵結之矽之化合物)、不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷(含有與烴基鍵結之矽之化合物)、矽氫化觸媒、及矽氫化抑制劑。

兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷兼具烯基與氫矽烷基(SiH基，參照下述通式(7))。例如，作為兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷，具體而言，可列舉：下述通式(7)所表示之含有氫末端烯基側鏈之有機聚矽氧烷、下述通式(8)所表示之含有烯基末端氫側鏈之有機聚矽氧烷或下述通式(9)所表示之含有氫-烯基側鏈之有機聚矽氧烷等。

通式(7)：

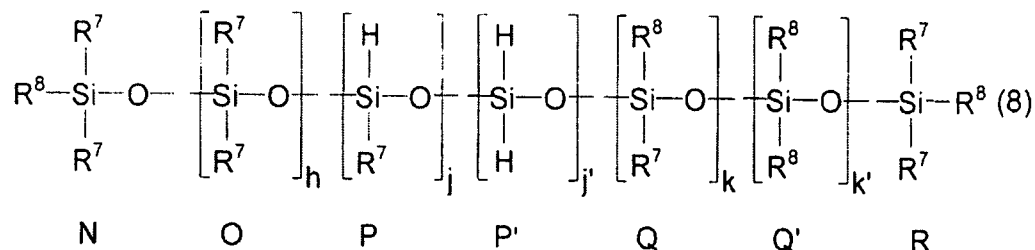
[化 5]



(通式(7)中，I、J、K、K'、L、L'及M表示構成單元，I及M表示末端單元，J、K、K'、L及L'表示重複單元；R⁷表示選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基，R⁸表示1價烯基；又，e為0以上之整數，f為0以上之整數，f'為0以上之整數，g為2以上之整數，g'為0以上之整數)。

通式(8)：

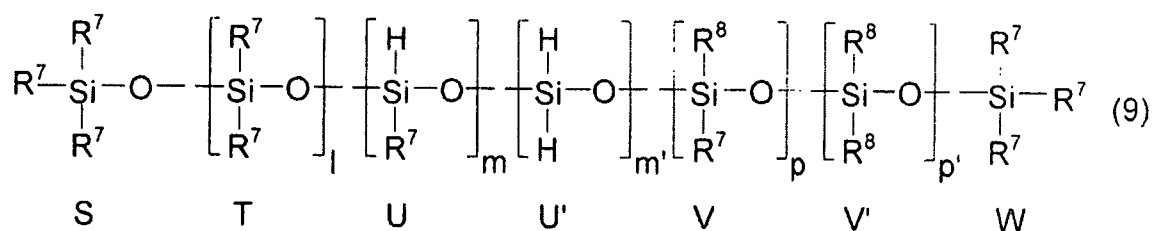
[化 6]



(通式(8)中，N、O、P、P'、Q、Q'及R表示構成單元，N及R表示末端單元，O、P、P'、Q及Q'表示重複單元；R⁷表示選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基，R⁸表示1價之烯基；又，h為0以上之整數，j為2以上之整數，j'為0以上之整數，k為2以上之整數，k'為0以上之整數)。

通式(9)：

[化 7]



(通式(9)中，S、T、U、U'、V、V'及W表示構成單元，S及W表示末端單元，T、U、U'、V及V'表示重複單元；R⁷表示選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基，R⁸表示1價之烯基；又，l為0以上之整數，m為2以上之整數，m'為0以上之整數，p為2以上之整數，p'為0以上之整數)。

於上述通式(7)~(9)中，作為R⁷所表示之飽和烴基及芳香族烴基，可列舉與第1原料成分中之矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷之上述通式(2)之R²中所例示之飽和烴基及芳香族烴基相同者。作為1價烴基，可列舉較佳為甲基、苯基，進而較佳為甲基。

於上述通式(7)~(9)中，R⁷所表示之1價烴基之碳數較佳為1~10。

於上述通式(7)~(9)中，R⁷可相同或相互不同，較佳為相同。

於上述通式(7)~(9)中，作為R⁸所表示之烯基，可列舉與第1原料成分中之兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之上述通式(1)之R¹中所例示之烯基相同者。

烯基之碳數就其硬化物之透明性及耐熱性之觀點而言，

較佳為 2~5。

於上述通式(7)~(9)中， R^8 可相同或不同，較佳為相同。

作為烯基，就與氫矽烷基之反應性之觀點而言，可列舉較佳為碳數 2~5 之烯基，進而較佳為乙烯基。

於上述通式(7)中，就反應性及穩定性之觀點而言，e 較佳為表示 0~10000 之整數，進而較佳為表示 0~1000 之整數。

就反應性及穩定性之觀點而言，f 較佳為表示 0~1000 之整數，進而較佳為表示 0~100 之整數。

f' 較佳為表示 0~1000 之整數，進而較佳為表示 0~100 之整數。

就反應性及穩定性之觀點而言，g 較佳為表示 2~1000 之整數，進而較佳為表示 2~100 之整數。

g' 較佳為表示 0~1000 之整數，進而較佳為表示 0~100 之整數。

於上述通式(8)中，就反應性及穩定性之觀點而言，h 較佳為表示 0~10000 之整數，進而較佳為表示 1~1000 之整數。

就反應性及穩定性之觀點而言，j 較佳為表示 2~1000 之整數，進而較佳為表示 2~100 之整數。

j' 較佳為表示 0~1000 之整數，進而較佳為表示 0~100 之整數。

就反應性及穩定性之觀點而言，k 較佳為表示 0~1000 之整數，進而較佳為表示 0~100 之整數。

k' 較佳為表示0~1000之整數，進而較佳為表示0~100之整數。

於上述通式(9)中，就反應性及穩定性之觀點而言， l 較佳為表示0~10000之整數，進而較佳為表示0~1000之整數。

就反應性及穩定性之觀點而言， m 較佳為表示2~1000之整數，進而較佳為表示2~100之整數。

m' 較佳為表示0~1000之整數，進而較佳為表示0~100之整數。

就反應性及穩定性之觀點而言， p 較佳為表示2~1000之整數，進而較佳為表示2~100之整數。

p' 較佳為表示0~1000之整數，進而較佳為表示0~100之整數。

作為兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷，較佳為於上述式(7)中 f' 及 g' 為0之情形、上述式(8)中 j' 及 k' 為0之情形、上述式(9)中 m' 及 p' 為0之情形時，具體而言，可列舉：直鏈狀之乙烯基末端之聚甲基氫矽氧烷(相當於上述通式(8))、乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(相當於上述通式(8))、乙烯基末端之聚苯基(二甲基羥基)矽氧烷(相當於上述通式(8))、乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-苯基甲基矽氧烷共聚物(相當於上述通式(8))、乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-辛基甲基矽氧烷共聚物(相當於上述通式(8))、氫末端之乙烯基甲基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(相當於上述通式(7))、氫末端之聚乙烯基甲基矽氧烷

(相當於上述通式(7))等。

再者，作為兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷，並不限於具有上述直鏈狀之分子結構者，例如亦可具有環狀、分支狀、立體網狀等分子結構。

該等兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷中，可較佳地列舉乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(相當於上述通式(8))。

又，該等兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷可單獨(僅1種)使用，亦可併用2種以上。

兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷中之烯基當量就其硬化物之強韌性與可撓性之觀點而言，例如為0.005~10 mmol/g，較佳為0.01~5 mmol/g。烯基當量係依據使用 ^1H -NMR之聚矽氧樹脂組合物之烯基當量之算出方法(下述)而算出。

若兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷中之烯基當量未達上述範圍，則有時其硬化物之強韌性變得不充分。又，若烯基當量超過上述範圍，則有時其硬化物之可撓性變得不充分。

兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之數量平均分子量例如為1000~100000，較佳為5000~50000。

又，兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之黏度(25℃)就其硬化物之強韌性之觀點而言，例如為100~500000 mPa·s，較佳為300~100000 mPa·s。兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之黏度可使用B型黏度計測定。

兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷於第2原料成分100質量份中例如以0.1~99.9質量份，較佳為以1~99質量份，進而較佳為以50~90質量份，尤佳為以65~80質量份之調配比例進行調配。

作為不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷，可列舉與第1原料成分中所例示之不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷相同者。

不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷於第2原料成分100質量份中例如以0.1~99.9質量份，較佳為以1~99質量份，進而較佳為以5~50質量份，尤佳為以10~35質量份之調配比例進行調配。

又，不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷就其硬化物之強韌性之觀點而言，相對於兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷100質量份，例如以0.1~1000質量份，較佳為以1~100質量份，進而較佳為以10~65質量份，尤佳為以20~45質量份之調配比例進行調配。

又，第2原料成分中之兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之烯基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基的mol比(烯基/氫矽烷基)例如為1/50~50/1，較佳為1/5~5/1。

又，第2原料成分中之兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基的mol比(兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基/不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫

矽烷基)例如為1/30~30/1，較佳為1/3~3/1。

兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之混合物(即，含矽成分)中之氫矽烷基當量例如為0.3~3 mmol/g，較佳為0.5~2 mmol/g。氫矽烷基當量係依據使用¹H-NMR之聚矽氧樹脂組合物之烯基當量之算出方法(下述)而算出。

若兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之混合物(即，含矽成分)中之氫矽烷基當量未達上述範圍，則有時強韌性變得不充分。又，若氫矽烷基當量超過上述範圍，則有時可撓性變得不充分。

作為矽氫化觸媒，可列舉與第1原料成分中所例示之加成觸媒相同者。

矽氫化觸媒中，就其硬化物之透明性、與第2原料成分之相溶性、及觸媒活性之觀點而言，可較佳地列舉鉑觸媒，進而較佳為鉑烯烴錯合物，具體而言，可列舉鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物。

矽氫化觸媒係使兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之烯基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基矽氫化。即，提高烯基與氫矽烷基(SiH基)之矽氫化反應之反應速度。

再者，矽氫化觸媒亦可作為公知之溶劑(甲苯等)溶液而製備。

矽氫化觸媒相對於兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷

100質量份，例如以 $1.0 \times 10^{-4} \sim 0.5$ 質量份，較佳為以 $1.0 \times 10^{-3} \sim 0.5$ 質量份之調配比例調配於第2原料成分中。

矽氫化觸媒相對於第2原料成分中之兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之烯基1 mol，例如以 $1.0 \times 10^{-6} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ mmol，較佳為以 $1.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ mmol之調配比例調配於第2原料成分中。

作為矽氫化抑制劑，可列舉：例如四甲基鉍氫氧化物、四乙基鉍氫氧化物、四丙基鉍氫氧化物、四己基鉍氫氧化物、四丁基鉍氫氧化物等四烷基鉍氫氧化物，例如十六烷基三甲基鉍氫氧化物、苄基三甲基鉍氫氧化物等三烷基鉍氫氧化物等四級鉍氫氧化物。

該等矽氫化抑制劑可單獨(僅1種)使用，亦可併用2種以上。

又，該等矽氫化抑制劑中，可列舉較佳為四烷基鉍氫氧化物，進而較佳為具有碳數1~4之烷基之四烷基鉍氫氧化物，尤佳為四甲基鉍氫氧化物(氫氧化四甲基鉍)。

又，矽氫化抑制劑就觸媒活性或獲取之容易度之觀點而言，例如以水溶液或醇溶液之形式使用，就其硬化物之透明性、操作性之觀點而言，較佳為以甲醇溶液之形式使用。

矽氫化抑制劑係使矽氫化觸媒穩定化而抑制烯基與氫矽烷基之矽氫化。又，矽氫化抑制劑促進藉由氫矽烷基與水反應而生成之矽烷醇基之縮合反應。

矽氫化抑制劑相對於矽氫化觸媒100質量份，例如以

$1.0 \times 10^2 \sim 1.0 \times 10^6$ 質量份，較佳為以 $1.0 \times 10^3 \sim 1.0 \times 10^5$ 質量份之調配比例調配於第2原料成分中。

若矽氫化抑制劑之調配比例未達上述範圍，則有時無法獲得充分之硬化抑制效果。又，若矽氫化抑制劑之調配比例超過上述範圍，則有時難以使第2原料成分硬化，或有時其硬化物之耐熱性降低。

並且，於製備第2原料成分時，以上述調配比例將兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷、不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷、矽氫化觸媒、及矽氫化抑制劑加以調配，例如於 $0 \sim 60^\circ\text{C}$ 下，例如攪拌混合 $1 \sim 120$ 分鐘。

於該第2原料成分中，可一面利用矽氫化抑制劑抑制兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之烯基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基之矽氫化反應，一面視需要加熱而進行兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基之縮合反應。

其結果，可使第2原料成分均勻地半硬化。

又，該第2原料成分可一面藉由矽氫化抑制劑使矽氫化觸媒穩定化而抑制烯基與氫矽烷基之矽氫化，一面視需要加熱而促進藉由氫矽烷基與水反應而生成之矽烷醇基之矽烷醇縮合反應。

其結果，可抑制烯基與氫矽烷基之矽氫化，並且使第2原料成分半硬化。

由此種原料成分(第1原料成分或第2原料成分)製備本發

明之聚矽氧樹脂組合物。

該聚矽氧樹脂組合物中含矽成分之烯基當量(即，含矽成分每 1 g 之烯基之 mol 數或烯基含量)為 200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。

含矽成分之烯基當量係於製備原料成分後，矽氫化反應之進行前測定。

具體而言，於第1原料成分中，係測定將兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷、兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷、縮合觸媒、及加成觸媒加以調配後且矽氫化反應之前(C階段狀態之前)的聚矽氧樹脂組合物之烯基當量。

於第2原料成分中，係測定將兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷、不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷、矽氫化觸媒、及矽氫化抑制劑加以調配後且矽氫化反應之前的聚矽氧樹脂組合物之烯基當量。

並且，由於在該聚矽氧樹脂組合物中含矽成分之烯基當量於特定範圍內，故而聚矽氧樹脂組合物耐熱性優異。

另一方面，於含矽成分之烯基當量未達上述範圍之情形時，兼具與烯基鍵結之矽之化合物及/或兼具與烴基/烯基鍵結之矽之化合物(於原料成分為第1原料成分之情形時為兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，於原料成分為第2原料成分之情形時為兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷)之交聯密度(交聯點數)減少，因此由聚矽氧樹脂組

合物形成之密封層滲出。

另一方面，於含矽成分之烯基當量超過上述範圍之情形時，交聯點間距離變短，硬化物之硬度變得過高，因此密封層變得脆弱。

烯基當量具體而言係以如下方式測定。

首先，使聚矽氧樹脂組合物溶解於溶劑中，繼而，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 測定而獲得鍵結於矽原子之烯基之氫原子之波峰強度的積分值A與鍵結於矽原子之1價烴基之氫原子之波峰強度的積分值B。

繼而，藉由以烯基所具有之氫原子數Y除所獲得之波峰強度之積分值A，而獲得烯基每1分子之波峰強度之積分值A/Y。繼而，藉由將A/Y乘以下述式(10)所示之具有烯基及矽原子之烯基-矽部分之分子量，而求出與烯基鍵結之矽原子之質量份A'。

[化8]

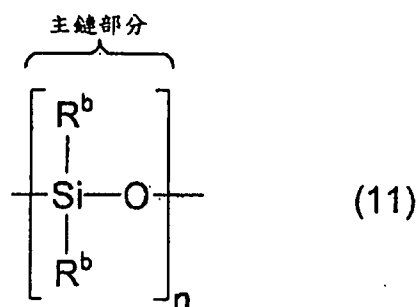


(式(10)中， R^a 表示烯基)。

又，藉由以1價烴基所具有之氫原子數Z除所獲得之波峰強度之積分值B，而獲得1價烴基每1分子之波峰強度之積分值B/Z。繼而，藉由將B/Z乘以下述式(11)所示之具有1價烴基與矽氧烷部分之主鏈部分之分子量，而求出主鏈部

分之質量份B'。

[化9]



(通式(11)中， R^b 表示1價烴基， n 表示1以上之整數)。

由於上述主鏈部分之質量份B'與含矽成分之平均分子量近似，故而 $\text{B}'/\text{A}'(\text{g/mol})$ 成為含矽成分相對於烯基1 mol之 g 數，其倒數，即 $\text{A}'/\text{B}'(\text{mol/g})$ 可作為含矽成分每1 g之烯基之mol數，即烯基當量(烯基含量)而算出。

又，含矽成分之烯基當量較佳為225~1000 $\mu\text{mol/g}$ ，進而較佳為250~800 $\mu\text{mol/g}$ 。

具體而言，於原料成分為第1原料成分之情形時，含矽成分之烯基當量例如為300~2000 $\mu\text{mol/g}$ ，較佳為350~1000 $\mu\text{mol/g}$ ，進而較佳為400~800 $\mu\text{mol/g}$ 。

又，於原料成分為第2原料成分之情形時，含矽成分之烯基當量例如為200~1500 $\mu\text{mol/g}$ ，較佳為225~1000 $\mu\text{mol/g}$ ，進而較佳為250~900 $\mu\text{mol/g}$ 。

再者，於無損本發明之效果之範圍內，亦可於原料成分中以適當比例添加例如填充劑，進而抗老化劑、改性劑、界面活性劑、染料、顏料、防變色劑、紫外線吸收劑、抗

蠕變硬化劑(creep hardening inhibitor)、塑化劑、觸變性賦予劑、防黴劑等添加劑而製備。

作為填充劑，例如可列舉：矽石、氧化鈦、氧化鋯、氧化鎂、氧化鋅、氧化鐵、氫氧化鋁、碳酸鈣、層狀雲母、碳黑、矽藻土、玻璃纖維、螢光體等無機填充劑。

聚矽氧樹脂組合物可用作耐熱性優異之密封材料。

即，如上所述，密封材料可首先藉由縮合反應半硬化(B階段)，繼而藉由加成反應完全硬化(C階段)，就此而言，只要以半硬化狀態形成為片狀，則可實現操作性之提高，並且可製造效率良好地製造發光二極體裝置(下述)。

其次，參照圖1~圖3，對使用由此種密封材料形成之密封片的本發明之發光二極體裝置之一實施形態加以說明。

如圖1所示，該密封用片1具備密封層7、及積層於密封層7之螢光體層5。

密封層7係包含上述聚矽氧樹脂組合物，形成為片狀。

密封層7可包含一層，或者亦可包含複數層。

又，密封層7之厚度例如為200~800 μm ，較佳為300~700 μm ，進而較佳為400~600 μm 。

螢光體層5係積層於密封層7之厚度方向之一側面，由含有螢光體之樹脂組合物形成為片狀。

含有螢光體之樹脂組合物含有螢光體與樹脂組合物。

螢光體只要具有波長轉換功能且為發光二極體裝置中所使用之公知之螢光體，則並無特別限制，例如可列舉：可將藍色光轉換為黃色光之黃色螢光體、可將藍色光轉換為

紅色光之紅色螢光體等公知之螢光體。

作為黃色螢光體，可列舉：例如 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}$ (YAG (yttrium-aluminium-garnet，鈺-鋁-石榴石) : Ce)、 $\text{Tb}_3\text{Al}_3\text{O}_{12} : \text{Ce}$ (TAG (terbium-aluminium-garnet，鈹-鋁-石榴石) : Ce) 等石榴石型螢光體，例如 Ca- α -SiAlON 等氮氧化物螢光體等。

作為紅色螢光體，例如可列舉： $\text{CaAlSiN}_3 : \text{Eu}$ 、 $\text{CaSiN}_2 : \text{Eu}$ 等氮化物螢光體等。

此種螢光體中，可較佳地列舉黃色螢光體，可進而較佳地列舉 YAG : Ce。

此種螢光體可單獨使用，或者亦可併用。

又，螢光體為粒子狀，其形狀並無特別限定，例如可列舉：大致球狀、大致平板狀、大致針狀等。

又，螢光體之平均粒徑(最大長度之平均)例如為 0.1~500 μm ，較佳為 0.2~200 μm 。螢光體粒子之平均粒徑係藉由粒度分佈測定裝置而測定。

樹脂組合物例如含有發光二極體裝置中所使用之公知之透明性樹脂，作為透明性樹脂，可列舉：例如聚矽氧樹脂、環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂等熱硬化性樹脂，例如丙烯酸系樹脂、苯乙烯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚烯烴樹脂等熱塑性樹脂等。

此種透明性樹脂可單獨使用，或者亦可併用。

又，此種透明性樹脂中，可較佳地列舉熱硬化性樹脂，就耐久性、耐熱性及耐光性之觀點而言，可進而較佳地列

舉聚矽氧樹脂。

此種透光性樹脂組合物中，可較佳地列舉含有聚矽氧樹脂之樹脂組合物(聚矽氧樹脂組合物)。

作為聚矽氧樹脂組合物，例如可列舉含有本發明中之聚矽氧樹脂組合物之縮合-加成反應硬化型聚矽氧樹脂組合物。

於製備含有螢光體之樹脂組合物時，將上述螢光體及樹脂組合物加以調配，攪拌混合。

螢光體之調配比例可根據螢光體之種類、螢光體層5之厚度及密封用片1之形狀等而適當選擇，例如相對於含有螢光體之樹脂組合物為1~50質量%，較佳為10~40質量%。

攪拌溫度例如為室溫(約25℃)~50℃，攪拌時間例如為1分鐘~180分鐘。

又，螢光體層5之厚度並無特別限制，例如為20~300 μm ，較佳為30~200 μm ，進而較佳為70~120 μm 。

再者，螢光體層5亦可藉由將螢光體製成陶瓷材料，對該陶瓷材料進行燒結，而由螢光體之陶瓷(螢光體陶瓷)形成。

其次，參照圖2對製造密封用片1之方法加以說明。

於該方法中，首先，如圖2(a)所示，準備脫模片9。

脫模片9為被覆保護密封用片1之表面(螢光體層5)之保護片或密封用片1之塗敷基材，可列舉：例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET, polyethylene terephthalate)膜等聚酯膜，例如聚碳酸酯膜，例如聚乙烯膜、聚丙烯膜等聚烯烴膜，

例如聚苯乙烯膜，例如丙烯酸系樹脂膜，例如聚矽氧樹脂膜、氟樹脂膜等樹脂膜等。

此種脫模片9中，可較佳地列舉聚酯膜。

再者，為提高自螢光體層5之脫模性，亦可視需要對脫模片9之表面(形成有螢光體層5之側之面)實施脫模處理。

脫模片9之厚度並無特別限制，例如就操作性、成本之觀點而言，例如為20~100 μm ，較佳為30~80 μm 。

其次，如圖2(b)所示，將螢光體層5積層於脫模片9上。

作為將螢光體層5積層於脫模片9之方法，並無特別限制，例如可列舉：於脫模片9上直接形成螢光體層5之方法；使螢光體層5形成於其他膜上後，將該螢光體層5黏附(轉印)於脫模片9之方法等。

此種積層方法中，可較佳地列舉於脫模片9上直接形成螢光體層5之方法，具體而言，可列舉於脫模片9上直接塗佈含有螢光體之樹脂組合物而獲得螢光皮膜，藉由加熱使其硬化，而形成螢光體層5之方法。

作為硬化條件，加熱溫度例如為80~150℃，較佳為90~150℃，加熱時間例如為1~100分鐘，較佳為5~15分鐘。

其次，如圖2(c)所示，將密封層7積層於螢光體層5上。

詳細而言，將密封層7積層於螢光體層5之上表面(與螢光體層5與脫模片9相接觸之面相反之側之一面)整面。

於將密封層7積層於螢光體層5上時，例如藉由利用例如澆鑄、旋轉、輥等公知之塗佈方法將縮合反應未結束之聚

矽氧樹脂組合物塗佈於螢光體層5之上表面整面而形成密封皮膜。

其後，對密封皮膜進行加熱而使聚矽氧樹脂組合物半硬化。

具體而言，聚矽氧樹脂組合物係藉由利用加熱之縮合反應而成為B階段狀態(半硬化狀態)。

例如，於聚矽氧樹脂組合物由第1原料成分製備之情形時，進行矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷之矽烷醇基與兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之氫矽烷基及兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之氫矽烷基之矽烷醇縮合反應。

於聚矽氧樹脂組合物由第2原料成分製備之情形時，進行兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基之矽烷醇縮合反應。

作為加熱條件，溫度例如為50~150℃，較佳為80~120℃，加熱時間例如為1~100分鐘，較佳為5~15分鐘。

藉此，將片狀之密封層7積層於螢光體層5之上表面。

藉由以上而製作密封用片1。

其次，參照圖3對使用密封用片1密封發光二極體元件11而製造發光二極體裝置2之方法加以說明。

於該方法中，首先，如圖3(a)所示，準備密封用片1與基板14。

密封片1係藉由將圖2(c)所示之密封片1上下反轉而準備。

基板14係形成為大於密封用片1之大致平板狀。

又，於基板14上藉由打線接合或覆晶安裝等公知之連接方法，於其中央部分安裝所設置之發光二極體元件11。再者，亦可於基板14上視需要安裝複數個發光二極體元件11。

發光二極體元件11例如為可發出藍色光之發光二極體元件，形成為剖面大致矩形。

然後，如圖3(a)所示，於所準備之基板14之上側配置密封用片1。

詳細而言，以使密封用片1之密封層7與安裝於基板14之發光二極體元件11於上下方向上對向之方式進行配置。

其次，如圖3(b)所示，將密封用片1貼合於基板14而密封發光二極體元件11。

詳細而言，藉由於特定條件下對密封用片1進行平板按壓，而藉由密封用片1被覆發光二極體元件11，密封用片1與發光二極體元件11及基板14相接著。

作為按壓條件，溫度例如為80~220℃，較佳為100~200℃，壓力例如為0.01~1 MPa，較佳為0.01~0.5 MPa。

此時，發光二極體元件11係收容於密封層7中。

其次，於特定條件下使密封用片1之密封層7硬化。

具體而言，藉由對密封用片1之密封層7進行加熱而進行

加成反應，從而成為C階段狀態(完全硬化)。

詳細而言，於聚矽氧樹脂組合物由第1原料成分製備之情形時，進行兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物之烯基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基之矽氫化反應。於聚矽氧樹脂組合物由第2原料成分製備之情形時，進行兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷之烯基與不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之氫矽烷基之矽氫化反應。

硬化條件係使上述密封層7完全硬化之條件，即進行聚矽氧樹脂組合物中之矽氫化反應(加成反應)之條件。

具體而言，加熱溫度例如為80~200℃，較佳為100~180℃，加熱時間例如為1~30分鐘，較佳為1~10分鐘。

其次，以圖3(b)之虛線所示之方式將剝離片9剝離。

藉由以上，如圖3(c)所示，製作藉由密封層7密封發光二極體元件11之發光二極體裝置2。

即，製作具備發光二極體元件11及密封發光二極體元件11之密封層7之發光二極體裝置2。

再者，於發光二極體裝置2中，於將剝離片9剝離之前，藉由平板按壓進行加壓成型，而使密封用片1與發光二極體元件11及基板14接著，但並不限定於此，例如亦可於將剝離片9剝離後，藉由平板按壓或金屬模具進行加壓成型而使其與發光二極體元件11及基板14相接著後，將剝離片9剝離。

於本發明之聚矽氧樹脂組合物中烯基當量為特定範圍，因此其結果，包含耐熱性優異之聚矽氧樹脂組合物之本發明之密封材料耐熱性優異。

因此，由該密封材料形成之密封層7耐熱性優異，因此即便發光二極體元件伴隨發光而11發熱，亦可抑制密封層7中之滲出。其結果，發光二極體裝置2外觀優異。

實施例

以下，列舉實施例及比較例進一步詳細地說明本發明，但本發明並不受該等任何限定。

實施例1

將矽烷醇基兩末端之聚二甲基矽氧烷(矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷，數量平均分子量1500，矽烷醇基當量1.33 mmol/g)100 g、乙烯基三甲氧基矽烷(兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，乙烯基當量6.75 mmol/g)5.93 g (40.0 mmol)、及(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷(兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，環氧基當量4.2 mmol/g)1.05 g(4.4 mmol)加以調配，將該等攪拌混合而製備混合物。

再者，混合物中之乙烯基三甲氧基矽烷之甲氧基及(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷之甲氧基之總數相對於矽烷醇基兩末端之聚二甲基矽氧烷之矽烷醇基的比例(=矽烷醇基/甲氧基)以mol比計為1/1。

其後，於混合物中調配氫氧化四甲基銨(縮合觸媒)之10質量%甲醇溶液366 μ L(相對於矽烷醇基兩末端之聚二甲基

矽氧烷 100 mol 為 0.5 mol)，將該等之混合物於室溫(25°C)下攪拌 1 小時。藉此，使混合物反應。繼而，將反應溶液於 25°C 下減壓 1 小時而將揮發成分(甲醇等)餾去。

其後，於所獲得之反應液中調配二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷(含有氫側鏈之有機聚矽氧烷，通式(3)中， R^3 均為甲基， $a=10$ 、 $b=10$ 、 $b'=0$ ；數量平均分子量 2000，黏度 20 mPa.s(25°C)，氫矽烷基當量 7.14 mmol/g) 16.81 g，於 25°C 下攪拌 1 小時，繼而調配鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(鉑濃度 2 質量%：加成觸媒) 15 μ L，將該等加以混合。

乙烯基三甲氧基矽烷之乙烯基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(乙烯基/氫矽烷基)以 mol 比記為 1/3。

藉此，獲得聚矽氧樹脂組合物。

實施例 2

將乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷，相當於上述通式(8)，乙烯基當量 0.84 mmol/g) 30 g、與氫氧化四甲基銨(矽氫化抑制劑)之 10 質量% 甲醇溶液 14.3 μ L(氫氧化四甲基銨量：0.013 mmol)加以調配，其後，調配二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷(不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷，通式(3)中， R^3 均為甲基， $a=10$ 、 $b=10$ 、 $b'=0$ ；數量平均分子量 2000，黏度 20 mPa.s(25°C)，氫矽烷基當量 7.14 mmol/g) 10.6 g 而製備混合物。混合物之氫矽烷基當量為

1.87 mmol/g。

再者，乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之乙烯基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(乙烯基/氫矽烷基)以mol比計為1/3，又，乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之氫矽烷基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(氫矽烷基/氫矽烷基)以mol比計為1/1。

其後，調配鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(鉑濃度2質量%：矽氫化觸媒)1.9 μL ，將該等加以混合。

藉此，獲得聚矽氧樹脂組合物。

實施例3

將乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷，相當於上述通式(8)，乙烯基當量0.3 mmol/g)30 g與氫氧化四甲基銨(矽氫化抑制劑)之10質量%甲醇溶液14.3 μL (氫氧化四甲基銨量：0.013 mmol)加以調配，其後，調配不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷(通式(3)中， R^3 均為甲基， $a=10$ 、 $b=10$ 、 $b'=0$ ；數量平均分子量2000，黏度20 mPa·s(25°C)，氫矽烷基當量7.14 mmol/g)3.8 g而製備混合物。混合物之氫矽烷基當量為0.80 mmol/g。

再者，乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之乙烯基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(乙烯基/氫矽烷基)以mol比計為1/3，

又，乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之氫矽烷基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(氫矽烷基/氫矽烷基)以mol比計為1/1。

其後，調配鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(鉑濃度2質量%：矽氫化觸媒)1.9 μL ，將該等加以混合。

藉此，獲得聚矽氧樹脂組合物。

比較例1(依據日本專利特開2010-265436號公報之實施例1)

將矽烷醇基兩末端之二甲基聚矽氧烷(矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷，數量平均分子量11500；矽烷醇基當量0.17 mmol/g)100 g、乙烯基三甲氧基矽烷(兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，乙烯基當量6.75 mmol/g)0.773 g(5.22 mmol)、及(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷(兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，環氧基當量4.23 mmol/g)0.137 g(0.58 mmol)加以調配，將該等攪拌混合而製備混合物。

再者，混合物中之乙烯基三甲氧基矽烷之甲氧基及(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷之甲氧基之總數相對於矽烷醇基兩末端之二甲基聚矽氧烷之矽烷醇基的比例(=矽烷醇基/甲氧基)以mol比計為1/1。

其後，於混合物中調配氫氧化四甲基銨(縮合觸媒)之10質量%甲醇溶液48 μL (相對於矽烷醇基兩末端之二甲基聚矽氧烷100 mol為0.5 mol)，於40°C下攪拌1小時。藉此，

使混合物反應。繼而，將反應溶液於40℃下減壓1小時而將揮發成分(甲醇等)餾去。

其後，於所獲得之反應液中調配二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷(含有氫側鏈之有機聚矽氧烷，通式(3)中， R^3 均為甲基， $a=10$ 、 $b=10$ 、 $b'=0$ ；數量平均分子量2000，黏度20 mPa·s(25℃)，氫矽烷基當量7.14 mmol/g)2.19 g，於40℃下攪拌1小時，繼而，調配鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(鉑濃度2質量%：加成觸媒)1.25 μ L，將該等加以混合。

乙烯基三甲氧基矽烷之乙烯基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(乙烯基/氫矽烷基)以mol比計為1/3。

藉此，獲得聚矽氧樹脂組合物。

比較例2

將矽烷醇基兩末端之聚二甲基矽氧烷(矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷，數量平均分子量3000；矽烷醇基當量0.66 mmol/g)100 g、乙烯基三甲氧基矽烷(兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，乙烯基當量6.75 mmol/g)2.96 g(20.0 mmol)、及(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷(兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，環氧基當量0.42 mmol/g)0.53 g(0.22 mmol)加以調配，將該等攪拌混合而製備混合物。

再者，混合物中之乙烯基三甲氧基矽烷之甲氧基及(3-縮水甘油氧基丙基)三甲氧基矽烷之甲氧基之總數相對於

矽烷醇基兩末端之聚二甲基矽氧烷之矽烷醇基的比例(=矽烷醇基/甲氧基)以mol比計為1/1。

其後，調配氫氧化四甲基銨(縮合觸媒)之10質量%甲醇溶液183 μL (相對於矽烷醇基兩末端之聚二甲基矽氧烷100 mol為0.5 mol)，於25℃下攪拌1小時。藉此，使混合物反應。繼而，將反應溶液於25℃下減壓1小時而將揮發成分(甲醇等)餾去。

其後，於所獲得之反應液中調配二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷(含有氫側鏈之有機聚矽氧烷，通式(3)中， R^3 均為甲基， $a=10$ 、 $b=10$ 、 $b'=0$ ；數量平均分子量2000，黏度20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (25℃)，氫矽烷基當量7.14 mmol/g)8.40 g，於25℃下攪拌1小時，繼而，調配鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(鉑濃度2質量%：加成觸媒)4.8 μL ，將該等加以混合。

乙烯基三甲氧基矽烷之乙烯基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(乙烯基/氫矽烷基)以mol比計為1/3。

藉此，獲得聚矽氧樹脂組合物。

比較例3

將乙烯基末端之甲基氫聚矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷，相當於上述通式(8)，乙烯基當量0.079 mmol/g)30 g與氫氧化四甲基銨(矽氫化抑制劑)之10質量%甲醇溶液14.3 μL (氫氧化四甲基銨量：0.013 mmol)加以調配，其後，調配二甲基聚矽氧烷-共聚-

甲基氫聚矽氧烷(不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷，通式(3)中， R^3 均為甲基， $a=10$ 、 $b=10$ 、 $b'=0$ ；數量平均分子量2000，黏度20 mPa.s(25°C)，氫矽烷基當量7.14 mmol/g)1.00 g。混合物之氫矽烷基當量為0.23 mmol/g。

再者，乙烯基末端之甲基氫聚矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之乙烯基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(乙烯基/氫矽烷基)以mol比計為1/3，又，乙烯基末端之甲基氫聚矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之氫矽烷基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(氫矽烷基/氫矽烷基)以mol比計為1/1。

其後，調配鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(鉑濃度2質量%：矽氫化觸媒)1.9 μ L，將該等加以混合。

藉此，獲得聚矽氧樹脂組合物。

比較例4

將乙烯基末端之甲基氫聚矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物(兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷，相當於上述通式(8)，乙烯基當量0.13 mmol/g)30 g與氫氧化四甲基銨(矽氫化抑制劑)之10質量%甲醇溶液14.3 μ L(氫氧化四甲基銨量：0.013 mmol)加以調配，其後，調配二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷(不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷，通式(3)中， R^3 均為甲基， $a=10$ 、 $b=10$ 、 $b'=0$ ；數量平均分子量2000，黏度20 mPa.s(25°C)，氫矽烷基當量7.14 mmol/g)1.63 g。混合物之氫矽烷基當量為0.37 mmol/g。

再者，乙烯基末端之甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之乙烯基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(乙烯基/氫矽烷基)以mol比計為1/3，又，乙烯基末端甲基氫矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物之氫矽烷基相對於二甲基聚矽氧烷-共聚-甲基氫聚矽氧烷之氫矽烷基的比例(氫矽烷基/氫矽烷基)以mol比計為1/1。

其後，調配鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物(鉑濃度2質量%：矽氫化觸媒)1.9 μL ，將該等加以混合。

藉此，獲得聚矽氧樹脂組合物。

(評價)

1. 乙烯基當量(含矽成分每1 g之乙烯基之mol數)之測定

分別使各實施例及各比較例中獲得之聚矽氧樹脂組合物溶解於氘苯中而製備樣品，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 對該樣品進行測定。

具體而言，獲得乙烯基之氫原子(5.7~6.4(ppm))之波峰強度之積分值A與甲基之氫原子(1.8~2.0(ppm))之波峰強度之積分值B。

藉由以乙烯基所具有之氫原子數(3個)除所獲得之波峰強度之積分值A，而獲得乙烯基中之每1個氫原子之波峰強度之積分值A/3。繼而，藉由將A/3乘以乙烯基-矽部分(參照上述式(10))之分子量55，而求出乙烯基-矽部分之質量份A'。

又，藉由以甲基所具有之氫原子數(3個)除所獲得之波

峰強度之積分值 B ，而獲得甲基中之每1個氫原子之波峰強度之積分值 $B/3$ 。繼而，藉由將 $B/3$ 乘以甲基所鍵結之主鏈部分(參照上述式(11))之分子量74，而求出甲基所鍵結之主鏈部分之質量份 B' 。

若甲基所鍵結之主鏈部分之質量份 B' 與含矽成分之平均分子量近似，則 B'/A' (g/mol)成為含矽成分相對於乙烯基1 mol之 g 數。

並且，將 B'/A' (g/mol)之倒數，即 A'/B' (mol/g)作為乙烯基當量(含矽成分每1 g之乙烯基之mol數)而算出。將該等結果示於表1。

2.發光二極體裝置(密封層)之外觀之評價

藉由於將加成反應硬化型聚矽氧樹脂組合物(LR7665，旭化成瓦克矽酮公司製造)之A液(含有烯基之聚矽氧烷)與B液(不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷)混合而成之混合溶液(混合比率(A/B)=1/1)75 g中混合YAG：Ce 15 g，於25℃下攪拌1小時，而製備含有螢光體之樹脂組合物(螢光體濃度15質量%)。

其次，將上述含有螢光體之樹脂組合物以厚度100 μm 塗敷於聚酯膜(商品名：SS4C，Nippa公司製造，厚度50 μm)製之脫模片(參照圖2(a))之上表面而獲得螢光皮膜，將其於100℃下乾燥10分鐘，藉此於脫模片上形成螢光體層(參照圖2(b))。

其次，將各實施例及各比較例之聚矽氧樹脂組合物以厚度500 μm 塗敷於脫模片上而獲得密封皮膜，將其於

100~150℃ 下乾燥 5~30 分鐘，使聚矽氧樹脂組合物為半硬化狀態，藉此使密封層形成為片狀(參照圖 2(c))。

藉由以上，而製作具備螢光體層及密封層之密封用片。

其次，將密封用片以使密封層與發光二極體對向之方式配置於安裝有發光二極體之基板(參照圖 3(a))。然後，於 160℃、5 分鐘、0.1 MPa 之熱壓條件下，對密封用片進行熱壓，而使密封用片壓接於發光二極體及基板。

藉此，使密封層硬化，藉由密封層而密封發光二極體。繼而，將脫模片剝離(參照圖 3(b)之虛線)。

藉由以上，而製作發光二極體裝置(參照圖 3(c))。

分別將對應於各實施例及各比較例之發光二極體裝置於設定為 85℃、85% 相對濕度(RH, Relative Humidity)之恆溫恆濕槽內，向發光二極體通入 250 mA 之電流，使發光二極體連續點亮。

然後，以目視觀察 24 小時連續點亮後之發光二極體裝置之密封層，對是否滲出進行評價。將該等結果示於表 1。表 1 中，○表示於密封層中未觀察到滲出，×表示於密封層中觀察到滲出。

表 1

表 1

實施例・比較例	實施例1	實施例2	實施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
乙烯基當量 [μmol/g]	450	840	300	50	160	80	130
密封層之外觀	○	○	○	×	×	×	×

再者，上述說明係作為本發明所例示之實施形態而提

供，但其僅為例示，並非係限定性地解釋。該技術領域之從業者所明確之本發明之變形例為包含於下述申請專利範圍內者。

【圖式簡單說明】

圖1係表示由本發明之密封材料形成之密封用片之一實施形態之剖面圖。

圖2係表示製造圖1所示之密封用片之步驟之步驟圖，

- (a)表示準備脫模片之步驟，
- (b)表示形成螢光體層之步驟，
- (c)表示積層密封樹脂層之步驟。

圖3係表示藉由圖2所示之密封用片密封發光二極體元件而製作發光二極體裝置之步驟之步驟圖，

- (a)表示準備密封用片與發光二極體元件之步驟，
- (b)表示加熱密封用片而使其硬化之步驟，
- (c)表示將剝離片自發光二極體裝置剝離之步驟。

【主要元件符號說明】

1	密封用片
2	發光二極體裝置
5	螢光體層
7	密封層
9	脫模片
11	發光二極體元件
14	基板

七、申請專利範圍：

1. 一種聚矽氧樹脂組合物，其特徵在於：

其係含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分者；且

上述含矽成分每1 g之烯基之mol數為200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。

2. 如請求項1之聚矽氧樹脂組合物，其係由含有如下成分之原料成分所製備：

含有兼具烯基與矽烷醇縮合反應性官能基之兼具烯基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物、矽烷醇基兩末端之聚矽氧烷、及不含烯基而含有氫矽烷基之不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之上述含矽成分，

兼具環氧基與矽烷醇縮合反應性官能基之兼具環氧基-矽烷醇縮合反應性官能基之矽化物，

縮合觸媒，及

加成觸媒。

3. 如請求項1之聚矽氧樹脂組合物，其係由含有如下成分之原料成分所製備：

含有兼具烯基與氫矽烷基之兼具烯基-氫矽烷基之有機聚矽氧烷、及不含烯基而含有氫矽烷基之不含烯基/含有氫矽烷基之有機聚矽氧烷之上述含矽成分，

矽氫化觸媒，及

矽氫化抑制劑。

4. 一種密封材料，其特徵在於：其包含聚矽氧樹脂組合物，

該聚矽氧樹脂組合物係含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分者，且

上述含矽成分每1 g之烯基之mol數為200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。

5. 如請求項4之密封材料，其為半硬化狀態。

6. 如請求項4之密封材料，其形成為片狀。

7. 一種發光二極體裝置，其特徵在於：

其具備：發光二極體元件、及

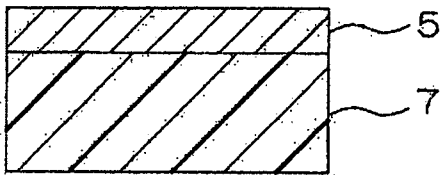
由密封材料形成而密封上述發光二極體元件之密封層；且

上述密封材料包含聚矽氧樹脂組合物：

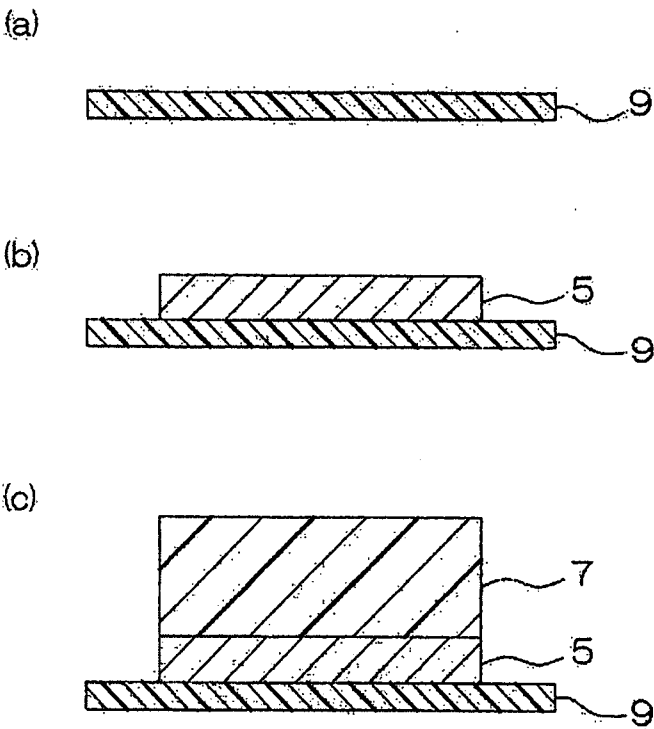
該聚矽氧樹脂組合物係含有包含與選自飽和烴基及芳香族烴基中之1價烴基鍵結之矽原子及與烯基鍵結之矽原子之含矽成分者，且

上述含矽成分每1 g之烯基之mol數為200~2000 $\mu\text{mol/g}$ 。

八、圖式：



1
圖1



1
圖2

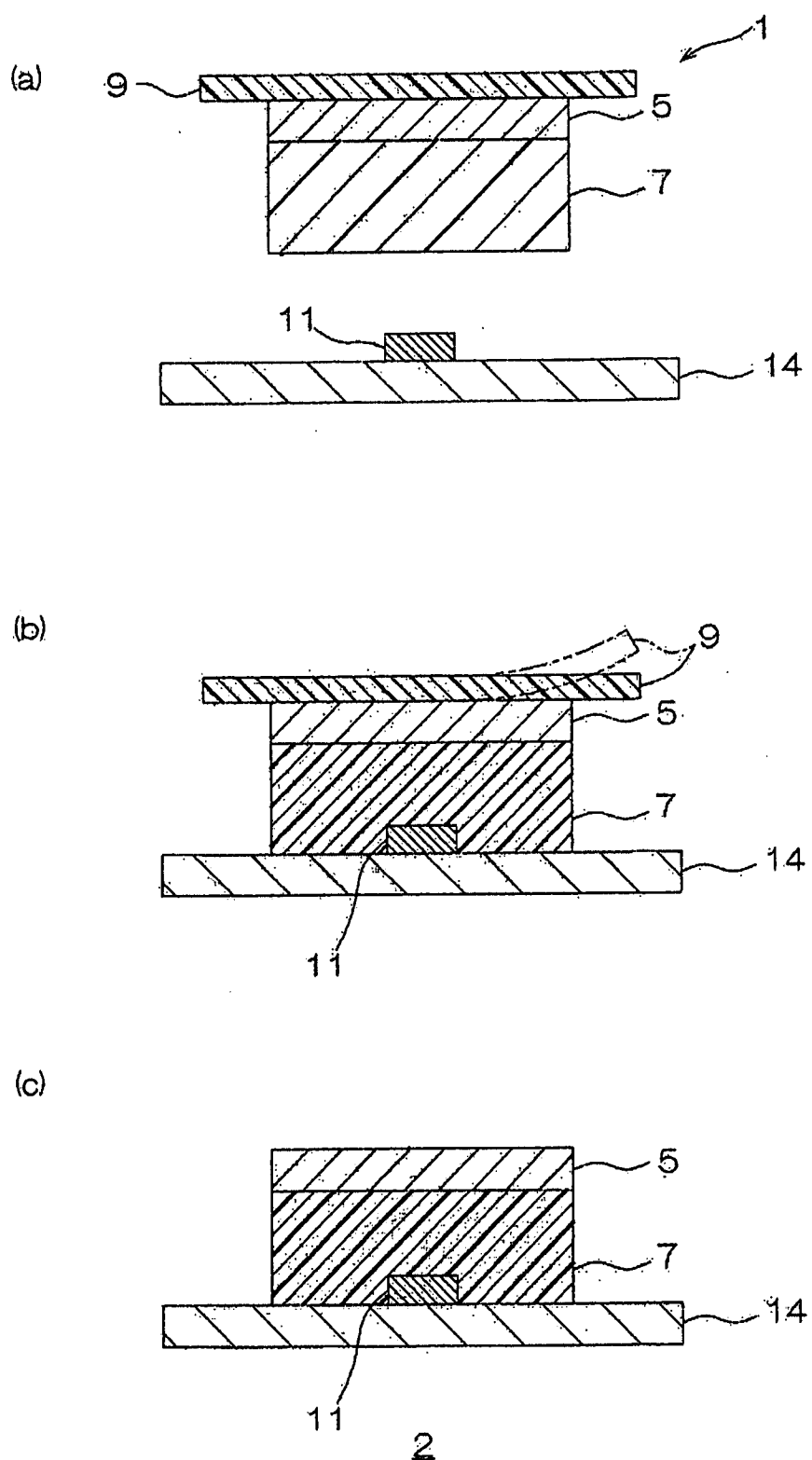


圖3