(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101506309 B
(45)授权公告日 2012.03.21

(21)申请号 200780031649.8

(22)申请日 2007.07.24

(30)优先权数据
229551/2006 2006.08.25 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.02.25

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2007/064843 2007.07.24

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/023537 EN 2008.02.28

(73)专利权人 陶氏康宁东丽株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 加藤智子 森田好次 山本真一 猿山俊夫

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 张钦

(51)Int.Cl.
*C08L 83/04*(2006.01)
*C09J 183/04*(2006.01)
*H01L 23/29*(2006.01)

(56)对比文件
WO 2006/033375 A1,2006.03.30, 说明书第[0038]段-[0051]段, 第[0058]段.
US 2004/0241927 A1,2004.12.02, 说明书第[0023]-[0043]段.
WO 2005/062368 A1,2005.07.07, 说明书第[0018]-[0059]段.
CN 1694925 A,2005.11.09, 说明书实践实施例1, 第[0015]段, 第[0020]段, 第[0022]段, 第[0031]段, 表1, 第[0001]-[0002]段.
WO 2006/011676 A1,2006.02.02, 说明书第[0008]-[0013]段.

审查员 刘辉

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 1 页

(54)发明名称

可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件

(57)摘要

本发明涉及可固化的有机基聚硅氧烷组合物,其至少包含以下组分:(A)质均分子量为至少3,000的直链二有机基聚硅氧烷,(B)支化有机基聚硅氧烷,(C)在一个分子内具有平均至少2个与硅键合的芳基和平均至少2个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷,和(D)氢化硅烷化反应催化剂;该组合物具有优异的可固化性,和当固化时形成的挠性固化产品具有高的折射率、透光率,优异的对多种基底的粘合性,高硬度和轻微的表面粘性。

CN 101506309 B

1. 可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其至少包含以下组分：

(A) 选自以下第 (i) 到 (iii) 项的组分：

(i) 由以下通式表示的质均分子量为至少 3,000 的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_1$)：$R^1_2R^2SiO(R^1_2SiO)_m(R^1R^2SiO)_nSiR^1_2R^2$，

其中 $R^1$ 是不含脂族不饱和键的取代或未取代的一价烃基，在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 是烯基，“m”是正整数，且“n”是正整数；

(ii) 上述组分 ($A_1$) 和由以下通式表示的质均分子量低于 3,000 的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_2$) 的混合物：

$R^1_2R^2SiO(R^1_2SiO)_{m'}$ $(R^1R^2SiO)_{n'}$ $SiR^1_2R^2$

其中 $R^1$ 的定义如上所述，在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 的定义如上所述，“m′ ”是正整数，且“n′ ”是正整数；和

(iii) 上述组分 ($A_1$) 和由以下通式表示的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_3$) 的混合物：

$R^1_2R^2SiO(R^1_2SiO)_{m''}$ $SiR^1_2R^2$

其中 $R^1$ 的定义如上所述，在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 的定义如上所述，且“m″ ”是正整数；

(B) 由以下的平均单元式表示的支化有机基聚硅氧烷：

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

其中 $R^3$ 是取代或未取代的一价烃基，在一个分子内至少一个 $R^3$ 是烯基且至少一个 $R^3$ 是芳基，X 是氢原子或烷基，“a”是正数，“b”是 0 或正数，“c”是 0 或正数，“d”是 0 或正数，“e”是 0 或正数，“b/a”是 0-10 之间的数，“c/a”是 0-5.0 之间的数，“d/(a+b+c+d)”是 0-0.3 之间的数，且“e/(a+b+c+d)”是 0-0.4 之间的数，其量为使得组分 (B) 与组分 (A) 的质量比为 1/99 到 99/1；

(C) 在一个分子内具有平均至少 2 个与硅键合的芳基和平均至少 2 个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷，其量为使得在该组分中与硅键合的氢原子的量相对于组分 (A) 和组分 (B) 中的 1 摩尔的总烯基为 0.1-10mol；和

(D) 催化量的氢化硅烷化反应催化剂，

其中组分 ($A_1$) 是在一个分子内相对于 $R^1$ 和 $R^2$ 的总和具有至少 30 摩尔％芳基的直链二有机基聚硅氧烷；

组分 ($A_2$) 是在一个分子内相对于 $R^1$ 和 $R^2$ 的总和具有至少 30 摩尔％芳基的直链二有机基聚硅氧烷；

组分 ($A_3$) 是在一个分子内相对于 $R^1$ 和 $R^2$ 的总和具有至少 30 摩尔％芳基的直链二有机基聚硅氧烷；

组分 (B) 是在一个分子内相对于 $R^3$ 的总和具有至少 25 摩尔％芳基的支化有机基聚硅氧烷；

组分 (C) 是在一个分子内相对于所有的与硅键合的有机基团具有至少 10 摩尔％芳基的有机基聚硅氧烷。

2. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分 (B) 是在一个分子内相对于 $R^3$ 的总和具有至少 0.5 摩尔％烯基和至少 25 摩尔％芳基的支化有机基聚硅氧烷。

3. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分 (C) 是在一个分子内相对

于所有的与硅键合的有机基团具有至少 15 摩尔％芳基的有机基聚硅氧烷。

4. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分 (C) 是分子链两端均被与硅键合的氢原子封端的直链二有机基聚硅氧烷。

5. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，另外包含 (E) 粘合赋予剂，其量为相对于 100 质量份的组分 (A) 到 (C) 的总和为 0.001 到 10 质量份。

6. 权利要求 5 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中组分 (E) 是粘合赋予剂，其通过 ($E_1$) 不含环氧基、与硅键合的烷氧基和与硅键合的氢原子的乙烯型单体；($E_2$) 具有环氧基和 / 或与硅键合的烷氧基且不含与硅键合的氢原子的乙烯型单体；和 ($E_3$) 具有与硅键合的氢原子的乙烯型单体进行自由基共聚获得。

7. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中该组合物的在 589 纳米的可见光中在 25℃下的折射率为至少 1.5。

8. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中通过固化该组合物获得的固化产品具有的在 0.2 毫米的光程长和 450 纳米的波长下在 25℃下的透光率为至少 80％。

9. 权利要求 1 的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其中通过固化该组合物获得的固化产品的根据 JIS K 6253 的 A 型硬度计硬度为至少 15。

10. 一种半导体器件，其半导体元件被权利要求 1 到 9 中任一项的组合物的固化产品覆盖。

11. 权利要求 10 的半导体器件，其中半导体元件是发光元件。

# 可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件

## 技术领域

[0001] 本发明涉及可固化的有机基聚硅氧烷组合物和半导体器件，特别地涉及具有优异的可固化性和当固化时形成具有高折射率和透光率、对多种基底具有高粘合性、高硬度和轻微表面粘性的挠性固化产品的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，以及特别地涉及具有优异可靠性的半导体器件，该器件的半导体元件被上述组合物的固化产品覆盖。

## 背景技术

[0002] 可通过氢化硅烷化反应固化的可固化的有机基聚硅氧烷组合物被用作光耦合器、发光二极管、固态图像传感器和其它光半导体器件中的半导体元件的保护性涂层剂。这种半导体元件的保护性涂层剂被要求表现出无光吸收或光散射。

[0003] 通过氢化硅烷化反应固化以形成具有高折射率和透光率的固化产品的可固化的有机基聚硅氧烷组合物可如下例举：可固化的有机基聚硅氧烷组合物，该组合物包括含有与硅键合的苯基和与硅键合的烯基的有机基聚硅氧烷、有机基氢环硅氧烷和氢化硅烷化反应催化剂（参见日本未审专利申请公报（下文称作"特开(Kokai)"）Hei08-176447）；可固化的有机基聚硅氧烷组合物，该组合物包括在25℃下的粘度为至少10,000mPa·s并包含与硅键合的苯基和与硅键合的烯基的液体或固体有机基聚硅氧烷、在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基氢聚硅氧烷和氢化硅烷化反应催化剂（参见特开Hei 11-1619）；和可固化的有机基聚硅氧烷组合物，该组合物包括在一个分子内具有至少两个烯基并具有与硅键合的芳基的有机基聚硅氧烷、在一个分子内具有至少两个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷和为包含芳基的有机硅氧烷低聚物的铂配合物形式的催化剂（参见特开2003-128922）。

[0004] 然而，通过固化这些可固化的有机基聚硅氧烷组合物获得的固化产品与基底的粘合性不足，固化产品的表面发粘从而容易粘结尘垢，导致透光率下降，另外，它们的硬度低，这使得它们容易出现划痕。

[0005] 本发明的一个目的是提供一种可固化的有机基聚硅氧烷组合物，该组合物具有优异的可固化性，和当固化时形成具有高折射率和透光率，与其在固化期间接触到的多种基底具有高的粘合性，高硬度和轻微表面粘性的挠性固化产品，以及提供使用所述组合物获得的具有优异可靠性的半导体器件。

## 发明内容

[0006] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物至少包含以下组分：

[0007] (A)选自以下第(i)到(iii)项的组分：

[0008] (i)由以下通式表示的质均分子量为至少3,000的直链二有机基聚硅氧烷($A_1$)：$R^1{}_2R^2SiO(R^1{}_2SiO)_m(R^1R^2SiO)_nSiR^1{}_2R^2$

[0009] （其中$R^1$是不含脂族不饱和键的取代或未取代的一价烃基并且在一个分子内至少一个$R^1$是芳基，$R^2$是烯基，"m"是正整数，且"n"是正整数）

[0010] (ii) 上述组分 ($A_1$) 和由以下通式表示的质均分子量低于 3,000 的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_2$) 的混合物：

[0011] $R^1{}_2R^2SiO(R^1{}_2SiO)_{m'}(R^1R^2SiO)_{n'}SiR^1{}_2R^2$

[0012] (其中 $R^1$ 的定义如上所述并且在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 的定义如上所述，“m′ ”是正整数，且“n′ ”是正整数)，和

[0013] (iii) 上述组分 ($A_1$) 和由以下通式表示的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_3$) 的混合物：

[0014] $R^1{}_2R^2SiO(R^1{}_2SiO)_{m''}SiR^1{}_2R^2$

[0015] (其中 $R^1$ 的定义如上所述并且在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 的定义如上所述，且“m″ ”是正整数)；

[0016] (B) 由以下的平均单元式表示的支化有机基聚硅氧烷：

[0017] $(R^3SiO_{3/2})_a(R^3{}_2SiO_{2/2})_b(R^3{}_3SiO_{1/2})_c(SiO_{4/2})_d(XO_{1/2})_e$

[0018] (其中 $R^3$ 是取代或未取代的一价烃基并且在一个分子内至少一个 $R^3$ 是烯基且至少一个 $R^3$ 是芳基，X 是氢原子或烷基，“a”是正数，“b”是 0 或正数，“c”是 0 或正数，“d”是 0 或正数，“e”是 0 或正数，“b/a”是 0-10 之间的数，“c/a”是 0-5.0 之间的数，“d/(a+b+c+d)”是 0-0.3 之间的数，且“e/(a+b+c+d)”是 0-0.4 之间的数){其量为使得组分 (B) 与组分 (A) 的质量比为 1/99 到 99/1}；

[0019] (C) 在一个分子内具有平均至少 2 个与硅键合的芳基和平均至少 2 个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷{其量为使得在该组分中与硅键合的氢原子的量相对于组分 (A) 和组分 (B) 中的每 1 摩尔的总烯基为 0.1-10mol}；和

[0020] (D) 氢化硅烷化反应催化剂 (催化量)。

[0021] 另外，本发明的半导体器件具有被上述的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化产品覆盖的半导体元件。

[0022] 发明效果

[0023] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物具有优异的可固化性，和当固化时形成具有高折射率和透光率，与其在固化期间接触到的多种基底具有高粘合性，高硬度和轻微表面粘性的固化产品。使用上述组合物获得了本发明的半导体器件并因此该半导体器件具有优异的可靠性。

## 附图说明

[0024] 图 1 是作为发明的半导体器件的例子的表面组装型发光二极管 (LED) 的截面图。

[0025] 附图标记：

[0026] 1. 聚邻苯二酰胺 (PPA) 树脂外壳

[0027] 2.LED 芯片

[0028] 3. 内引线

[0029] 4. 接合线

[0030] 5. 可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化产品

[0031] 发明详述

[0032] 首先，提供关于本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物的详细说明。

[0033] 组分 (A)，其作为本发明组合物中的主要组分，选自以下第 (i) 到 (iii) 项：

[0034] (i) 由以下通式表示的质均分子量为至少 3,000 的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_1$)：$R^1{}_2R^2SiO(R^1{}_2SiO)_m(R^1R_2SiO)_nSiR^1{}_2R^2$

[0035] (其中 $R^1$ 是不含脂族不饱和键的取代或未取代的一价烃基并且在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 是烯基，“m”是正整数，且“n”是正整数)；

[0036] (ii) 上述组分 ($A_1$) 和由以下通式表示的质均分子量低于 3,000 的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_2$) 的混合物：

[0037] $R^1{}_2R^2SiO(R^1{}_2SiO)_{m'}(R^1R^2SiO)_{n'}SiR^1{}_2R^2$

[0038] (其中 $R^1$ 的定义如上所述并且在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 的定义如上所述，“m′”是正整数，且“n′”是正整数)；和

[0039] (iii) 上述组分 ($A_1$) 和由以下通式表示的直链二有机基聚硅氧烷 ($A_3$) 的混合物：

[0040] $R^1{}_2R^2SiO(R^1{}_2SiO)_{m''}SiR^1{}_2R^2$

[0041] (其中 $R^1$ 的定义如上所述并且在一个分子内至少一个 $R^1$ 是芳基，$R^2$ 的定义如上所述，且“m″”是正整数)。

[0042] 在组分 ($A_1$) 中，式中的 $R^1$ 表示不含脂族不饱和键的取代或未取代的一价烃基，其具体例子为甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基和其它烷基；苯基，甲苯基，二甲苯基，萘基和其它芳基；苄基，苯乙基和其它芳烷基；和氯甲基，3- 氯丙基，3,3,3- 三氟丙基和其它卤代烷基。本文中，式中的至少一个 $R^1$ 是芳基，优选苯基。另外，该式中的 $R^2$ 是烯基，其具体例子为乙烯基，烯丙基，丁烯基，戊烯基和己烯基，优选乙烯基。为了确保由所得的固化产品的光折射、反射和散射导致的低衰减，在一个分子内芳基的含量相对于 $R^1$ 和 $R^2$ 的总和优选为至少 30 摩尔%，更优选至少 35 摩尔%，特别优选至少 40 摩尔%。另外，在上式中，“m”是正整数并且“n”是正整数。具体而言，所述数值为使得生成的二有机基聚硅氧烷的质均分子量为至少 3,000。组分 ($A_1$) 的质均分子量为至少 3,000，这应归于以下事实：如果所述分子量低于 3,000，则所得的固化产品对基底的粘合性下降并且固化产品的机械强度下降。尽管对于组分 ($A_1$) 在 25℃下的粘度没有特别限制，但通常其粘度优选为至少 2,000mPa·s。

[0043] 组分 ($A_1$) 的二有机基聚硅氧烷的例子为：甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷共聚物，该分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端；甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物，其分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端；和上述两种或更多种的混合物。

[0044] 其次，组分 ($A_2$) 是当高粘度二有机基聚硅氧烷用作组分 ($A_1$) 时用于调节所得的组合物的粘度的组分。在组分 $A_2$ 的式中，$R^1$ 是不含脂族不饱和键的取代或未取代的一价烃基并且其例子由上述相同基团所例举。本文中，该式中的至少一个 $R^1$ 是芳基，优选苯基。另外，该式中的 $R^2$ 是由上述相同基团所例举的烯基，优选是乙烯基。为了确保由所得的固化产品的光折射、反射和散射导致的低衰减，在一个分子内芳基的含量相对于 $R^1$ 和 $R^2$ 的总和优选为至少 30 摩尔%，更优选至少 35 摩尔%，特别优选至少 40 摩尔%。另外，在该式中，“m′”是正整数且“n′”是正整数。具体而言，该数值为使得生成的二有机基聚硅氧烷的质均分子量低于 3,000。组分 ($A_2$) 的质均分子量低于 3,000，这应归于以下事实：如果所述分子量为 3000 或更高，则所得的组合物的粘度下降并且当高粘度二有机基聚硅氧烷用作组分 ($A_1$) 时变得难以改善其操作性和填充性。尽管对于组分 ($A_2$) 在 25℃下的粘度没有特别限制，但该粘度优选低于 2000mPa·s，更优选为 10 到 1000mPa·s，特别优选为 100 到 1000mPa·s。

另外，关于第 (ii) 项中的组分 ($A_2$) 的含量没有具体限制，组分 ($A_1$) 与组分 ($A_2$) 的质量比优选为 1 ： 100 到 100 ： 1，更优选为 1 ： 50 到 50 ： 1，特别优选为 1 ： 10 到 10 ： 1。

[0045] 组分 ($A_2$) 的二有机基聚硅氧烷的例子为：甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷共聚物，该分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端；甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物，其分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端；和上述两种或更多种的混合物。

[0046] 组分 ($A_3$) 是用于改善所得的固化产品的挠性以及当高粘度二有机基聚硅氧烷用作组分 ($A_1$) 时用于调节所得组合物的粘度的组分。在组分 $A_3$ 的式中，$R^1$ 是不含脂族不饱和键的取代或未取代的一价烃基并且例举与上述相同的基团。本文中，该式中的至少一个 $R^1$ 是芳基，优选苯基。另外，该式中的 $R^2$ 是由上述相同基团所例举的烯基，优选是乙烯基。为了确保由所得的固化产品的光折射、反射和散射导致的低衰减，在一个分子内芳基的含量相对于 $R^1$ 和 $R^2$ 的总和优选为至少 30 摩尔％，更优选至少 35 摩尔％，特别优选至少 40 摩尔％。另外，该式中的“m″ ”是正整数。尽管对于组分 ($A_3$) 的分子量和粘度没有特别限制，但通常其在 25℃下的粘度优选为 10 到 1,000,000mPa•s，特别优选为 100 到 50,000mPa•s。尽管对于第 (iii) 项中的组分 ($A_3$) 的含量没有特别限制，但组分 ($A_1$) 与组分 ($A_3$) 的质量比优选为 1 ： 100 到 100 ： 1，更优选为 1 ： 50 到 50 ： 1，特别优选为 1 ： 10 到 10 ： 1。

[0047] 组分 ($A_3$) 的二有机基聚硅氧烷的例子为：甲基苯基聚硅氧烷，其分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端；甲基苯基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物，其分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端；和上述两种或更多种的混合物。

[0048] 组分 (B)，其是用于赋予所得固化产品机械强度的组分，是由以下的平均单元式表示的支化有机基聚硅氧烷：

[0049] $(R^3SiO_{3/2})_a(R^3_2SiO_{2/2})_b(R^3_3SiO_{1/2})_c(SiO_{4/2})_d(XO_{1/2})_e$。

[0050] 在上式中，$R^3$ 表示取代或未取代的一价烃基，其具体例子为甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基和其它烷基；乙烯基，烯丙基，丁烯基，戊烯基，己烯基和其它烯基；苯基，甲苯基，二甲苯基，萘基和其它芳基；苄基，苯乙基和其它芳烷基；和氯甲基，3- 氯丙基，3,3,3- 三氟丙基和其它卤代烷基。本文中，该式中的至少一个 $R^3$ 是烯基。特别地，在一个分子内烯基的含量相对于 $R^3$ 的总和优选为至少 0.5 摩尔％。另外，该式中的至少一个 $R^3$ 是芳基。特别地，在一个分子内芳基的含量相对于 $R^3$ 的总和优选为至少 25 摩尔％，更优选为至少 30 摩尔％，特别优选为至少 40 摩尔％。另外，在该式中，X 是氢原子或烷基，烷基的例子是甲基，乙基和丙基。另外，在该式中，“a”是正数，“b”是 0 或正数，“c”是 0 或正数，“d”是 0 或正数，“e”是 0 或正数，“b/a”是 0-10 之间的数，“c/a”是 0-5.0 之间的数，“d/(a+b+c+d)”是 0-0.3 之间的数，且“e/(a+b+c+d)”是 0-0.4 之间的数。尽管对于组分 (B) 的分子量没有特别限制，但其质均分子量优选为 500 到 10,000，特别优选为 700 到 3,000。

[0051] 在本发明的组合物中组分 (B) 的含量为使得组分 (B) 与组分 (A) 的质量比，即｛组分 (B) 的质量 / 组分 (A) 的质量｝，为 1/99 到 99/1，更优选为 10/99 到 70/30。这应归于以下事实：当组分 (B) 的含量低于上述范围的下限时所得的固化产品的强度下降；另一方面，当组分 (B) 的含量超过上述范围的上限时所得的组合物的操作性下降并且所得的固化产品变得极硬。

[0052] 组分 (C)，其作为本发明的组合物中的固化剂，是在一个分子内具有平均至少 2 个

与硅键合的芳基和平均至少 2 个与硅键合的氢原子的有机基聚硅氧烷。组分 (C) 中芳基的例子为苯基，甲苯基，二甲苯基和萘基，优选为苯基。另外，组分 (C) 中的除芳基和氢原子之外的与硅键合的基团的例子为甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基和其它烷基；苄基，苯乙基和其它芳烷基；和氯甲基，3- 氯丙基，3,3,3- 三氟丙基和其它卤代烷基；优选为烷基，特别优选是甲基。另外，考虑到由所得的固化产品的光折射、反射和散射所导致的衰减降低，在一个分子内芳基的含量相对于所有与硅键合的有机基团优选为至少 10 摩尔％，更优选为至少 15 摩尔％。尽管对于组分 (C) 在 25℃下的粘度没有特别限制，但其粘度优选为 1 到 1,000mPa·s，特别优选为 2 到 500mPa·s。这应归于以下事实：如果组分 (C) 的粘度低于上述范围的下限，则组合物变得易挥发并且所得组合物的组成变得难以稳定；另一方面，如果组分 (C) 的粘度超过上述范围的上限，则所得组合物的操作性和填充性下降。

[0053] 组分 (C) 的有机基聚硅氧烷的例子为：甲基苯基聚硅氧烷，其分子链两端均被二甲基氢甲硅烷氧基封端；甲基苯基硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物，其分子链两端均被二甲基氢甲硅烷氧基封端；甲基苯基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷共聚物，其分子链两端均被三甲基甲硅烷氧基封端；甲基苯基硅氧烷 - 甲基氢硅氧烷 - 二甲基硅氧烷共聚物，其分子链两端均被三甲基甲硅烷氧基封端；由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 所示的硅氧烷单元和由 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 所示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷共聚物；由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷共聚物；由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷共聚物；由 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元、由 $C_6H_5(CH_3)_2SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷共聚物；由 $(CH_3)HSiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元和由 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元组成的有机基聚硅氧烷共聚物；以及上述两种或更多种的混合物。

[0054] 特别地，考虑到所得的固化产品的优异的挠性，组分 (C) 优选为分子链两端均被与硅键合的氢原子封端的直链二有机基聚硅氧烷。该组分 (C) 由以下通式表示：

[0055] $HR^1_2SiO(R^1_2SiO)_pSiR^1_2H$。

[0056] 在上式中，$R^1$ 是不含脂族不饱和键的取代或未取代的一价烃基并且例举与上述相同的基团，优选为甲基和苯基。本文中，该式中的至少一个 $R^1$ 必须是芳基，特别优选苯基。另外，该式中的“p”是 1 或更大的整数，优选是 1 到 20 之间的整数，特别优选是 1 到 10 之间的整数。这应归于以下事实：当“p”超过上述范围的上限时，则所得组合物的操作性和填充性下降并且所得的固化产品的粘合性倾向于下降。

[0057] 在本发明的组合物中，组分 (C) 的含量为使得在该组分中与硅键合的氢原子的量相对于组分 (A) 和组分 (B) 中的 1 摩尔的烯基的总和为 0.1 到 10 摩尔，优选 0.1 到 5 摩尔，特别是优选 0.5 到 2 摩尔。这应归于以下事实：如果组分 (C) 的含量低于上述范围的下限，则所得组合物不完全固化；另一方面，如果组分 (C) 的含量超过上述范围的上限，则所得的固化产品的耐热性下降。

[0058] 组分 (D) 的氢化硅烷化反应催化剂是用于促进本发明的组合物固化的催化剂，其具体例子为铂基催化剂，铑基催化剂，钯基催化剂和铱基催化剂，优选铂基催化剂。铂基催化剂的例子为铂微粉，铂黑，氯铂酸，四氯化铂，醇改性的氯铂酸，铂的烯烃配合物，铂的烯基硅氧烷配合物，铂的羰基配合物，以及包含这些铂基催化剂的甲基丙烯酸甲酯树脂、聚碳

酸酯树酯、聚苯乙烯树脂、硅氧烷树脂和其它热塑性有机树脂的粉末。

[0059] 在本发明的组合物中，组分 (D) 的含量是催化量，更具体地说，该量为使得组分 (D) 中金属原子的含量相对于组合物以质量单位计为 0.1 到 1,000ppm，优选为 0.1 到 500ppm，特别优选为 0.1 到 100ppm。

[0060] 另外，为了改善本发明组合物对基底的粘合性，本发明的组合物可包含 (E) 粘合赋予剂。组分 (E) 优选为通过 ($E_1$) 不含环氧基、与硅键合的烷氧基和与硅键合的氢原子的乙烯型单体；($E_2$) 含有环氧基和 / 或与硅键合的烷氧基并且不含与硅键合的氢原子的乙烯型单体；和 ($E_3$) 含有与硅键合的氢原子的乙烯型单体进行自由基共聚获得的粘合赋予剂。

[0061] 组分 ($E_1$) 的例子为丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸乙酯，丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸正丙酯，丙烯酸异丙酯，甲基丙烯酸异丙酯，丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸正丁酯，丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸异丁酯，丙烯酸叔丁酯，甲基丙烯酸叔丁酯，和其它的丙烯酸低级烷基酯或甲基丙烯酸低级烷基酯；甲基丙烯酸正己酯，丙烯酸环己酯，丙烯酸 -2- 乙基己酯，丙烯酸辛酯，丙烯酸月桂基酯，丙烯酸硬脂基酯，和其它的丙烯酸高级烷基酯或甲基丙烯酸高级烷基酯；乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，丁酸乙烯酯，己酸乙烯酯，和其它的低级脂肪酸乙烯酯；2- 乙基己酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯，和其它的高级脂肪酸乙烯酯；苯乙烯，乙烯基甲苯，乙烯基吡硌烷酮；丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸苄酯，丙烯酸苯氧乙酯，甲基丙烯酸苯氧乙酯，和其它的包含芳基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺，N- 羟甲基丙烯酰胺，N- 羟甲基甲基丙烯酰胺，N- 甲氧基甲基丙烯酰胺，N- 甲氧基甲基甲基丙烯酰胺，异丁氧基甲氧基丙烯酰胺，异丁氧基甲氧基甲基丙烯酰胺，N，N- 二甲基丙烯酰胺，N，N- 二甲基甲基丙烯酰胺，和其它的丙烯酰胺，甲基丙烯酰胺或其衍生物；丙烯酸 -2- 羟基乙酯，甲基丙烯酸 -2- 羟基乙酯，丙烯酸 -2- 羟基丙酯，甲基丙烯酸 -2- 羟基丙酯，丙烯酸 -2- 羟基丁酯，甲基丙烯酸 -2- 羟基丁酯，和其它的丙烯酸羟基烷基酯或甲基丙烯酸羟基烷基酯；丙烯酸，甲基丙烯酸，衣康酸，巴豆酸，富马酸，马来酸，和其它的不饱和脂族羧酸；丙烯酸四氢糠基酯，甲基丙烯酸四氢糠基酯，丙烯酸丁氧基乙酯，甲基丙烯酸丁氧基乙酯，丙烯酸乙氧基二甘醇酯，甲基丙烯酸乙氧基二甘醇酯，丙烯酸聚乙二醇酯，甲基丙烯酸聚乙二醇酯，一丙烯酸聚丙二醇酯，一甲基丙烯酸聚丙二醇酯，和其它的烷氧基化的丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯；羟基丁基乙烯基醚，鲸蜡基乙烯基醚，2- 乙基己基乙烯基醚，和其它的乙烯基醚；丙烯酸二甲基氨基乙酯，甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯，丙烯酸二乙基氨基乙酯，甲基丙烯酸二乙基氨基乙酯，和其它的丙烯酸氨氧基烷基酯或甲基丙烯酸氨氧基烷基酯；丙烯酸三氟丙酯，甲基丙烯酸三氟丙酯，甲基丙烯酸全氟丁基乙酯，丙烯酸全氟丁基乙酯，甲基丙烯酸全氟辛基乙酯，和其它的丙烯酸氟化烷基酯或甲基丙烯酸氟化烷基酯；丁二烯；异戊二烯和其它的二烯；氯乙烯，偏二氯乙烯和其它的卤代乙烯类单体；丙烯腈和其它的腈单体；在分子链的末端之一包含丙烯酰基、甲基丙烯酰基、苯乙烯基或其它的自由基可聚合的官能团的二有机基聚硅氧烷；富马酸二丁酯，马来酸酐，十二烷基琥珀酸酐，不饱和的脂族磺酸，如苯乙烯磺酸，及其碱金属盐、其铵盐、其有机胺盐；得自甲基丙烯酸的季铵盐，如 2- 羟基 -3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲基氯化铵；甲基丙烯酸的叔氨基醇酯，如甲基丙烯酸的二乙基氨基乙醇酯，及其季铵盐。

[0062] 另外，组分 ($E_1$) 可以是多官能团的乙烯类单体，其具体例子为丙烯酸烯丙酯，甲基丙烯酸烯丙酯，和其它的丙烯酸烯基酯或甲基丙烯酸烯基酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，三

羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，季戊四醇三甲基丙烯酸酯，二丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸乙二醇酯，二丙烯酸四甘醇酯，二丙烯酸聚乙二醇酯，二甲基丙烯酸聚乙二醇酯，二丙烯酸 -1,4- 丁二醇酯，二甲基丙烯酸 -1,4- 丁二醇酯，二丙烯酸 -1,6- 己二醇酯，二甲基丙烯酸 -1,6- 己二醇酯，二丙烯酸新戊二醇酯，二甲基丙烯酸新戊二醇酯，丙烯酸三羟甲基丙烷三氧乙酯，甲基丙烯酸三羟甲基丙烷三氧乙酯，三 (2- 羟基乙基）异氰脲酸酯二丙烯酸酯，三 (2- 羟基乙基）异氰脲酸酯二甲基丙烯酸酯，三 (2- 羟基乙基）异氰脲酸酯三丙烯酸酯，三 (2- 羟基乙基）异氰脲酸酯三甲基丙烯酸酯，双酚 A 环氧乙烷或环氧丙烷加合物二醇的二甲基丙烯酸酯或二丙烯酸酯，氢化双酚 A 环氧乙烷或环氧丙烷加合物二醇的二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯，包含甲基丙烯酰氧基丙基的聚二甲基硅氧烷，二乙烯基苯，三甘醇二乙烯基醚，包含乙烯基苯基的聚二甲基硅氧烷。

[0063] 另外，组分 ($E_2$) 的例子为：丙烯酸缩水甘油酯，甲基丙烯酸缩水甘油酯，丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯，甲基丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯，和其它的丙烯酸或甲基丙烯酸的包含环氧基的醇的酯；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- 甲基丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷，3- 甲基丙烯酰氧基丙基二乙氧基甲基硅烷，3- 丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，和其它的丙烯酰氧基烷基烷氧基硅烷或甲基丙烯酰氧基烷基烷氧基硅烷；3- 甲基丙烯酰胺基丙基三甲氧基硅烷，3- 丙烯酰胺基丙基三乙氧基硅烷，和其它的丙烯酰胺基烷基烷氧基硅烷或甲基丙烯酰胺基烷基烷氧基硅烷；乙烯基三甲氧基硅烷，烯丙基三甲氧基硅烷，乙烯基三乙氧基硅烷，己烯基三甲氧基硅烷，和其它的烯基烷氧基硅烷；对 - 苯乙烯基三甲氧基硅烷，2-( 对 - 苯乙烯基）乙基三甲氧基硅烷，3- 乙烯基苯基三甲氧基硅烷，4-(2- 丙烯基）苯基三甲氧基硅烷，3-(2- 丙烯基）苯基三甲氧基硅烷，2-(4- 乙烯基苯基）乙基三甲氧基硅烷，2-(3- 乙烯基苯基）乙基三甲氧基硅烷，和其它的烯基苯基烷氧基硅烷。特别地，当含环氧基且不含与硅键合的烷氧基和与硅键合的氢原子的乙烯类单体与含与硅键合的烷氧基且不含环氧基和与硅键合的氢原子的乙烯类单体一起使用作为组分 ($E_2$) 时获得最佳结果，因为，在这种情况下，所述组分与组分 (A) 的相容性是优异的并且所得的固化产品的透明度可以被改善。

[0064] 下面，组分 ($E_3$) 由以下化合物来具体例举：

[0065] $CH_2=C(CH_3)C(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2]_3$，

[0066] $CH_2=CHC(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2]_3$，

[0067] $CH_2=C(CH_3)C(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2]_2[OSi(CH_3)_3]$，

[0068] $CH_2=CHC(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2]_2[OSi(CH_3)_3]$，

[0069] $CH_2=C(CH_3)C(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2][OSi(CH_3)_3]_2$，

[0070] $CH_2=CHC(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2][OSi(CH_3)_3]_2$，

[0071] $CH_2=C(CH_3)C(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2](CH_3)_2$，

[0072] $CH_2=C(CH_3)C(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2]_2(OCH_3)$，

[0073] $CH_2=CH-C_6H_4-Si[OSiH(CH_3)_2]_3$，

[0074] $CH_2=CHSi[OSiH(CH_3)_2]_3$，

[0075] $CH_2=CHC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2]_3$，

[0076] $CH_2=CHSi[OSiH(CH_3)_2]_2[OSi(CH_3)_3]$.

[0077] 另外，还建议使用在分子链的末端具有甲基丙烯酰氧基、丙烯酰氧基、乙烯基苯

基、烯基和其它和其它的包含自由基可聚合的乙烯基键的基团并且在侧链以及在分子链的末端具有与硅键合的氢原子的二甲基聚硅氧烷。

[0078] 另外，($E_4$) 链转移剂可在组分 ($E_1$)、组分 ($E_2$) 和组分 ($E_3$) 进行自由基共聚期间被加入，从而允许以稳定的和高度可重现的方式制备具有预定聚合度的自由基聚合产物。从性能的角度考虑，组分 ($E_4$) 优选是包含巯基的有机硅化合物或有机硫醇。据信，巯基通过与自由基聚合产物的末端键合来控制聚合度。组分 ($E_4$) 的包含巯基的有机硅化合物的例子为：3- 巯基丙基三甲氧基硅烷，3- 巯基丙基三乙氧基硅烷，3- 巯基丙基二甲氧基甲基硅烷，3- 巯基丙基甲氧基二甲基硅烷，和其它的巯基烷基烷氧基硅烷；巯基丙基三（二甲基氢甲硅烷氧基）硅烷，巯基丙基二（二甲基氢甲硅烷氧基）甲基硅烷，和其它的巯基烷基（二烷基氢甲硅烷氧基）硅烷。组分 ($E_4$) 的有机硫醇的例子为：2- 巯基乙醇，丁基硫醇，己基硫醇，和正十二烷基硫醇。其中，从改进其粘合性作用的角度上考虑，包含巯基的有机硅化合物，特别是巯基烷基烷氧基硅烷和巯基烷基（二烷基氢甲硅烷氧基）硅烷是特别优选的。对于被加入的组分 ($E_4$) 的量没有特别限制，其经过适当地的调节以获得具有预定聚合度的自由基聚合产物。

[0079] 尽管对于在组分 ($E_1$)、组分 ($E_2$)、和组分 ($E_3$) 进行共聚期间它们的加入量没有特别限制，但优选使用 10.0 到 70.0 摩尔％的组分 ($E_1$)，20.0 到 70.0 摩尔％的组分 ($E_2$)，和 5.0 到 70.0 摩尔％的组分 ($E_3$)，并且特别优选使用 15.0 到 55.0 摩尔％的组分 ($E_1$)，30.0 到 50.0 摩尔％的组分 ($E_2$)，和 10.0 到 55.0 摩尔％的组分 ($E_3$)。

[0080] 自由基聚合反应在有机溶剂存在或不存在的条件下进行。当使用有机溶剂时，自由基聚合反应在自由基引发剂存在的条件下，优选在 50 到 150℃进行 3 到 20 小时。在这些时间下使用的有机溶剂的例子为：己烷，辛烷，癸烷，环己烷和其它的脂族烃；苯，甲苯，二甲苯和其它的芳烃；二乙醚，二丁醚，四氢呋喃，二氧杂环己烷和其它的醚；丙酮，甲基乙基酮，甲基异丁基酮，二异丁基酮和其它的酮；乙酸甲酯，乙酸乙酯，乙酸丁酯，乙酸异丁酯和其它的酯；甲醇，乙醇，异丙醇，丁醇，和其它的醇。其中，甲苯或二甲苯特别合适。

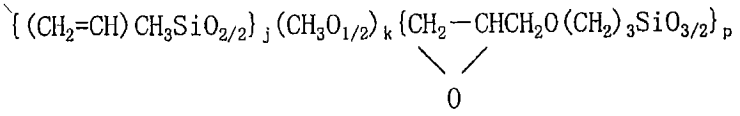
[0081] 另外，在自由基聚合过程中常被使用的常规公知的化合物可被用作自由基引发剂。这些自由基引发剂的具体例子为：2,2′ - 偶氮二（异丁腈），2,2′ - 偶氮二 (2- 甲基丁腈)，2,2′ - 偶氮二 (2,4- 二甲基戊腈)，和其它的偶氮二化合物；过氧化苯甲酰，过氧化月桂酰，叔丁基过氧苯甲酸，叔丁基过氧 -2- 乙基己酸酯，和其它的有机过氧化物，以及上述的两种或更多种的混合物。尽管对于被添加的自由基引发剂的量没有特别限制，但优选相对于 100 份的上述组分 ($E_1$)、组分 ($E_2$) 和组分 ($E_3$) 的总质量，自由基引发剂的添加量为 0.1 到 5 质量份。

[0082] 另外，本发明的组合物可包含在一个分子内具有至少一个与硅键合的烷氧基的有机硅化合物作为组分 (E)。烷氧基的例子为甲氧基，乙氧基，丙氧基，丁氧基和甲氧基乙氧基，优选为甲氧基。另外，有机硅化合物的除了烷氧基之外的与硅原子结合的基团的例子为取代或未取代的一价基团，如甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基和其它烷基；乙烯基，烯丙基，丁烯基，戊烯基，己烯基，和其它的烯基；苯基，甲苯基，二甲苯基，萘基，和其它的芳基；苄基，苯乙基，和其它的芳烷基；氯甲基，3- 氯丙基，3,3,3- 三氟丙基，和其它的卤代烷基；包含环氧基的一价有机基，例如 3- 缩水甘油氧基丙基，4- 缩水甘油氧基丁基，和其它的缩水甘油氧基烷基；2-(3,4- 环氧环己基）乙基，3-(3,4- 环氧环己基）丙基，和其它的环氧

环己基烷基；4-环氧乙烷基丁基，8-环氧乙烷基辛基，和其它的环氧乙烷基烷基；3-甲基丙烯酰氧基丙基，和其它的包含丙烯酰基的一价有机基团；氢原子。有机硅化合物优选具有能够与组分 (A)、组分 (B) 或组分 (C) 起化学反应的基团，更具体地说，有机硅化合物优选具有与硅键合的氢原子或与硅键合的烯基。另外，由于具有赋予与多种基底具有足够粘合性的能力，有机硅化合物优选在一个分子内具有至少一个包含环氧基的一价有机基团。这种有机硅化合物的例子为有机基硅烷化合物，有机基硅氧烷低聚物和硅酸烷基酯。有机基硅氧烷低聚物或硅酸烷基酯的分子结构的例子为直链、部分支化的直链、支化、环状和网状，特别优选是直链、支化和网状。这种有机硅化合物的例子为 3-缩水甘油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，和其它的硅烷化合物；在一个分子内分别具有至少一个与硅键合的烯基或与硅键合的氢原子以及烷氧基的硅氧烷化合物，在一个分子内分别具有至少一个与硅键合的烯基和与硅键合的羟基的硅氧烷化合物与具有至少一个与硅键合的烷氧基的硅氧烷化合物或硅烷化合物的混合物，由以下的平均单元式表示硅氧烷化合物：

[0083] [化合物 1]

[0084]

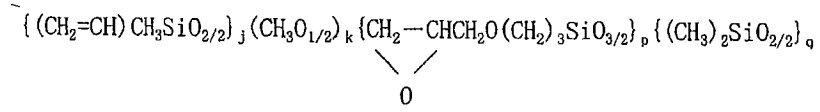


[0085] （其中" j"、" k"和" p"是正数），

[0086] 由以下的平均单元式表示硅氧烷化合物：

[0087] [化合物 2]

[0088]



[0089] （其中" j"、" k"、" p"和" q"是正数），

[0090] 聚硅酸甲酯，聚硅酸乙酯，和包含环氧基的聚硅酸乙酯。

[0091] 考虑到其在组分 (A) 到 (C) 中的分散性，组分 (E) 优选在常温下是液体，并且特别地，其在 25℃下的粘度优选为 1 到 1,000,000mPa·s。另外，尽管对于组分 (E) 在本发明组合物中的含量没有特别限制，该含量相对于组分 (A) 到 (C) 的总和的 100 质量份优选为 0.001 到 10 质量份，更优选为 0.01 到 10 质量份，特别优选为 0.01 到 5 质量份。

[0092] 作为附加的任选组分，本发明的组合物可包含用于改善本发明组合物的储存稳定性和操作性的反应抑制剂。反应抑制剂的例子为 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，和其它的炔醇；3-甲基 -3-戊烯 -1-炔，3,5-二甲基 -3-己烯 -1-炔，和其它的烯 - 炔化合物；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和苯并三唑。尽管对于反应抑制剂在本发明组合物中的含量没有特别限制，优选该量相对于本发明组合物以质量单位计为 10 到 50,000ppm。

[0093] 另外，只要不削弱本发明的目的，本发明的组合物可包含其它任选的组分，如二氧化硅粉，石英粉，氧化铝粉，和其它的无机填料；有机树脂诸如聚甲基丙烯酸酯树脂的粉末；

颜料；耐热性改进剂；阻燃剂；溶剂等等。考虑到改进的强度和硬度，本发明的组合物优选包含 0.1 到 10 质量％的二氧化硅粉，并且特别优选其包含 0.1 到 5 质量％的粉末，因为那样的话，其透光率不会降低。

[0094] 当本发明的组合物在加热条件下固化时，该组合物形成具有根据 JIS K 6253 测得的至少为 15 的 A 型硬度计值（硬度）的固化产品。特别地，硬度优选为 15 到 80，特别优选为 15 到 50，因为这使得降低所得的固化产品的表面粘性成为可能。这种固化产品是弹性体状的，特别是橡胶状的。

[0095] 另外，考虑到通过固化本发明的组合物获得的所得固化产品的高折射率，本发明组合物在 25℃下在 589 纳米可见光下的折射率优选为至少 1.5。另外，为了使用本发明的组合物用于光学应用，该组合物优选形成在 25℃下在 0.2 毫米的光程长度和 450 纳米的波长下的透光率为至少 80％的固化产品，特别优选形成透光率为 90％到 100％的固化产品。

[0096] 尽管对于固化本发明的组合物所采用的方法没有特别限制，但优选例如将本发明的组合物固化形成凝胶状的不完全固化产品，然后通过保持在更高温度下使得变成完全固化产品。在该方法中，热固化被分成两个或更多个阶段，启动本发明组合物固化的最低温度用作在第一阶段的固化期间的固化温度。为了降低固化期间的内应力，第一阶段的固化温度优选为至多 100℃。作为第一阶段的固化结果，本发明的组合物胶凝并变成非流动的固化产品。随后，在第二阶段，通过将其保持在比第一阶段更高的温度下使其完全固化。该温度优选为 120 到 180℃。这一两阶段固化使得在固化本发明组合物期间形成的内应力的降低成为可能并允许改善对基底的粘合性。

[0097] 下面，将提供关于本发明的半导体器件的说明。

[0098] 本发明的半导体器件具有被上述可固化的有机基聚硅氧烷组合物的固化产品覆盖的半导体元件。该半导体元件可以是发光半导体元件，光接受半导体元件等。该光学半导体元件的代表性例子为 LED 芯片，其采用液相生长技术或 MOCVD 技术在基底上适当地形成半导体材料如 InN，AlN，GaN，ZnSe，SiC，GaP，GaAs，GaAlAs，GaAlN，AlInGaP，InGaN，AlInGaN 等的发光层。本发明的半导体器件例如为如下制备的表面组装型发光二极管 (LED)：通过将光学半导体元件（例如 LED 芯片）置于由耐热有机树脂（例如聚邻苯二酰胺树脂，聚苯硫醚树脂或聚醚腈树脂）制成的 U 型横截面的外壳内，将该外壳用上述的可固化的有机基聚硅氧烷组合物填充，并使其固化，从而将光学半导体元件（例如 LED 芯片）封装在通过固化上述的可固化的有机基聚硅氧烷组合物获得的透明的固化产品内。上述可固化的有机基聚硅氧烷组合物持久地粘附到其在固化期间接触到的接合线，内电极（内引线），光学半导体元件（例如 LED 芯片）和耐热性有机树脂上。这种发光二极管 (LED) 可以是弹状器件，不是发光二极管 (LED) 的器件的例子为光耦合器和 CCD。

[0099] 尽管发光二极管 (LED) 包括弹状和表面组装型器件，但是图 1 中示出的发光器件是表面组装型器件。内引线 3 从侧壁伸向由聚邻苯二酰胺 (PPA) 树脂制成的外壳 1 的内底部分的中心，LED 芯片 2 位于内引线 3 的中心部分上，LED 芯片 2 和内引线 3 用接合线 4 电连接，并且由聚邻苯二酰胺 (PPA) 树脂制成的外壳 1 的内部填充本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物，其当热固化时形成透明的固化产品 5。

[0100] 实施例

[0101] 现在采用实践例和比较例来详细说明本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物

和半导体器件。应当注意的是，在实践例和比较例中使用的术语“粘度”是指在25℃下测得的值。可固化的有机基聚硅氧烷组合物及其固化产品的特性采用以下方式进行测量。

[0102] [有机基聚硅氧烷的质均分子量]

[0103] 使用有机基聚硅氧烷制备甲苯溶液并使用甲苯介质的凝胶渗透色谱法基于标准聚苯乙烯来测定质均分子量。

[0104] [可固化的有机基聚硅氧烷组合物的折射率]

[0105] 可固化的有机基聚硅氧烷组合物的折射率在25℃下使用Abbe折射计进行测量。应当注意的是，使用589纳米的可见光作为光源。

[0106] [固化产品的透光率]

[0107] 将可固化的有机基聚硅氧烷组合物置于两个玻璃板之间并通过将其保持在150℃下1小时（光程长：0.2毫米）进行固化，从而使用能够在可见光（波长：400纳米到700纳米）范围内的任何波长下能够测量的记录式分光光度计在25℃下测量透光率。测量了包括玻璃板在内的透光率和单独的玻璃板的透光率，它们的差作为固化产品的透光率。应当注意的是，表1包含在450纳米波长下的透光率。

[0108] [固化产品的硬度]

[0109] 通过在150℃对可固化的有机基聚硅氧烷组合物进行压机模压成型1小时来制备固化产品片。使用A型硬度计按照JIS K 6253的规定测量固化产品片的硬度。

[0110] [固化产品的表面粘性]

[0111] 通过在150℃下对可固化的有机基聚硅氧烷组合物压机模压成型1小时来制备固化产品片。用手指触摸固化产品片的表面，并采用以下方式来评价其粘性。

[0112] ○：不发粘

[0113] △：轻微发粘

[0114] ×：非常发粘

[0115] [固化产品的拉伸强度和伸长率]

[0116] 按照JIS K 6251的规定，通过在150℃对可固化的有机基聚硅氧烷组合物压机模压成型1小时来制备固化产品的哑铃形3型试验片。根据JIS K 6251中规定的方法来测量固化产品的拉伸强度。

[0117] [固化产品的撕裂强度]

[0118] 按照JIS K 6252的规定，通过在150℃对可固化的有机基聚硅氧烷组合物压机模压成型1小时来制备固化产品的新月形试验片。根据JIS K 6252中规定的方法来测量固化产品的撕裂强度。

[0119] 然后，使用可固化的有机基聚硅氧烷组合物来制备表面组装型发光二极管(LED)并采用以下方式评价固化产品的剥离比率。

[0120] [表面组装型发光二极管(LED)的制备]

[0121] 将每个实践例和比较例中的可固化的有机基聚硅氧烷组合物进行消泡处理并通过分配器注入到前体制品的聚邻苯二酰胺(PPA)树脂外壳1中，在该外壳中，内引线3从侧壁伸向由聚邻苯二酰胺(PPA)树脂制成的圆柱形外壳1(内径2.0毫米，深度1.0毫米)的内底部的中心并在底部密封，将LED芯片2置于内引线3的中心部分上，并使用接合线将LED芯片2电连接到内引线3上，从而将上述组合物首先保持在60℃下1小时和然后保持在

150℃下 1 小时，从而使得固化并得到十六个如图 1 所示的表面组装型发光二极管 (LED)。

[0122] [ 固化产品的初始剥离比率 ]

[0123] 为了测定剥离比率 ( 发生剥离的器件数 /16)，使用光学显微镜检查上述 16 个表面组装型发光二极管 (LED) 中每个的聚邻苯二酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和组合物的热固化产物之间的剥离。

[0124] [ 在恒温恒湿器中放置后的剥离比率 ]

[0125] 在将上述 16 个表面组装型发光二极管 (LED) 保持在 30℃ /70RH％的空气中后，将温度降低到室温 (25℃ )，并使用光学显微镜检查聚邻苯二酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和组合物的热固化产品之间的剥离来测定剥离比率 ( 发生剥离的器件数 /16)。

[0126] [ 在高温下放置后的剥离比率 ]

[0127] 将已经经历恒温恒湿箱处理的上述 16 个表面组装型发光二极管 (LED) 置于 280℃的烘箱中 30 秒，然后将温度降低到室温 (25℃ )，并使用光学显微镜检查聚邻苯二酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和组合物的热固化产品之间的剥离来测定剥离比率 ( 发生剥离的器件数 /16)。

[0128] [ 热震测试后的剥离比率 ]

[0129] 将已经经历 280℃ /30 秒处理的上述 16 个表面组装型发光二极管 (LED) 保持在 -40℃下 30 分钟，然后保持在 100℃ 30 分钟，重复这一温度循环 ( $-40℃\leftrightarrow100℃$ ) 总共五次，然后将温度降低到室温 (25℃ )，并使用光学显微镜检查聚邻苯二酰胺 (PPA) 树脂外壳 1 的内壁和组合物的热固化产品之间的剥离以测定剥离比率 ( 发生剥离的器件数 /16)。

[0130] [ 参考例 1]

[0131] 粘合赋予剂的制备

[0132] 将 50 质量份的甲苯置于反应容器中。然后，将 19.3 质量份的丙烯酸正丁酯，11.5 质量份的甲基丙烯酸缩水甘油酯，2.0 质量份的 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，5.0 质量份的由式 $CH_2=C(CH_3)C(O)OC_3H_6Si[OSiH(CH_3)_2]_3$ 表示的 3- 甲基丙烯酰氧基丙基 - 三 ( 二甲基氢甲硅烷氧基 ) 硅烷和 2.0 质量份的 3- 巯基丙基三甲氧基硅烷加入到滴罐 1 中。另外，将 10 质量份的甲苯和 0.275 质量份的 2,2′ - 偶氮二 ( 异丁腈 ) 加入到滴罐 2 中。

[0133] 然后，将反应容器的温度升高到 80℃后，将上述的单体混合物从滴罐 1 中以及将自由基聚合引发剂溶液从滴罐 2 中以滴加方式在 1 小时内加入到反应容器中。将反应容器的内容物保持在 100℃下 6 小时，然后，将温度升高到 120℃并通过将压力减小到 10 到 20 托来洗脱甲苯。通过冷却残余物获得丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和 3- 甲基丙烯酰氧基丙基三 ( 二甲基氢甲硅烷氧基 ) 硅烷的自由基共聚产品。共聚物是黄色的透明液体，粘度为 180,000mPa·s，折射率为 1.4723，与硅键合的氢原子的含量为 0.08 质量％，与硅键合的甲氧基的含量为 4.8 质量％，和环氧当量为 470。

[0134] [ 实践例 1 到 5，比较例 1 和 2]

[0135] 通过将下面表 1 所列质量份的组分混合制备可固化的有机基聚硅氧烷组合物。这些可固化的有机基聚硅氧烷组合物的特征，采用上述方式评价通过固化这些组合物获得的固化产品的特征，以及使用这些组合物制备的表面组装型发光二极管 (LED) 的特征，并且

结果列于表 1 中。

[0136] (A-1)：分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的由下述平均式表示的甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷共聚物：

[0137] $CH_2=CH(CH_3)_2SiO[C_6H_5(CH_3)SiO]_{26}[CH_2=CH(CH_3)SiO]_1Si(CH_3)_2CH=CH_2$，其粘度为 2,600mPa·s 和质均分子量为 4,800。

[0138] (A-2)：分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的由以下平均式表示的甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷共聚物：

[0139] $CH_2=CH(CH_3)_2SiO[C_6H_5(CH_3)SiO]_{460}[CH_2=CH(CH_3)SiO]_2Si(CH_3)_2CH=CH_2$，其粘度为至少 100,000mPa·s 和质均分子量为 60,000。

[0140] (A-3)：分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的由以下平均式表示的甲基苯基聚硅氧烷：

[0141] $CH_2=CH(CH_3)_2SiO[C_6H_5(CH_3)SiO]_{29}Si(CH_3)_2CH=CH_2$，其粘度为 1,600mPa·s 和质均分子量为 4,900。

[0142] (A-4)：分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的由以下平均式表示的甲基苯基聚硅氧烷：

[0143] $CH_2=CH(CH_3)_2SiO[C_6H_5(CH_3)SiO]_{115}Si(CH_3)_2CH=CH_2$，其粘度为 20,000mPa·s 和质均分子量为 22,000。

[0144] (A-5)：分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的由以下平均式表示的甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷共聚物：

[0145] $CH_2=CH(CH_3)_2SiO[C_6H_5(CH_3)SiO]_{16}[CH_2=CH(CH_3)SiO]_1Si(CH_3)_2CH=CH_2$，其粘度为 600mPa·s 和质均分子量为 2,700。

[0146] (A-6)：分子链两端均被二甲基乙烯基甲硅烷氧基封端的由以下平均式表示的甲基苯基硅氧烷 - 甲基乙烯基硅氧烷共聚物：

[0147] $CH_2=CH(CH_3)_2SiO[C_6H_5(CH_3)SiO]_{10}[CH_2=CH(CH_3)SiO]_1Si(CH_3)_2CH=CH_2$，其粘度为 250mPa·s 和质均分子量为 1,500。

[0148] (B-1)：由以下平均单元式表示的在 25℃下为固体的支化有机基聚硅氧烷：

[0149] $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.75}[(CH_2=CH)(CH_3)_2SiO_{1/2}]_{0.25}$

[0150] {在所有的与硅键合的有机基团中与硅键合的乙烯基的含量＝ 17 摩尔%，在所有与硅键合的有机基团中与硅键合的苯基的含量＝ 50 摩尔%，质均分子量＝ 1,600}

[0151] (C-1)：由下式表示的粘度为 1.7mPa·s 的有机基聚硅氧烷：

[0152] $[(CH_3)_2HSiO]_3SiC_6H_5$

[0153] (C-2)：由下式表示的粘度为 1.7mPa·s 的有机基聚硅氧烷：

[0154] $(CH_3)_2HSiO[(C_6H_5)_2SiO]_{2.5}SiH(CH_3)_2$

[0155] (C-3)：由以下平均单元式表示的粘度为 950mPa·s 的支化有机基聚硅氧烷：

[0156] $(C_6H_5SiO_{3/2})_{0.60}[(CH_3)_2HSiO_{1/2}]_{0.40}$

[0157] (D-1)：铂粘合赋予剂的 1,3- 二乙烯基 -1,1,3,3- 四甲基二硅氧烷配合物：在参考例 1 中制备的粘合赋予剂。

[0158] 反应抑制剂：2- 苯基 -3- 丁炔 -2- 醇二氧化硅粉：AEROSIL® 300，来自 Nippon Aerosil Co.，Ltd.

[0159] [表 1]

[0160]

| 部分 / 项目 | | | 本发明 | | | | | 比较例 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | 实践例 1 | 实践例 2 | 实践例 3 | 实践例 4 | 实践例 5 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 |
| 可固化的有机基聚硅氧烷组合物 | 组成（质量份） | (A-1) | 37.00 | 40.00 | 19.00 | 33.20 | - | — | — | — |
| | | (A-2) | 7.00 | - | 5.00 | - | 8.00 | - | — | — |
| | | (A-3) | - | - | 10.00 | - | — | 60.00 | 30.00 | — |
| | | (A-4) | - | - | 15.00 | - | - | 25.00 | 15.00 | — |
| | | (A-5) | - | - | - | - | 34.00 | - | — | — |
| | | (A-6) | - | - | - | - | - | — | — | 30.00 |
| | | (B-1) | 28.00 | 30.00 | 28.00 | 36.30 | 30.00 | — | 32.00 | 34.00 |
| | | (C-1) | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.10 | 1.00 | — | — | 1.00 |
| | | (C-2) | 26.00 | 28.00 | 28.00 | 28.20 | 26.00 | — | 21.00 | 34.00 |
| | | (C-3) | - | - | - | - | - | 14.00 | — | — |
| | | (D-1)* | 1.25 | 1.00 | 1.25 | 1.00 | 1.25 | 1.25 | 1.25 | 1.25 |
| | | 粘合赋予剂 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 0.60 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |
| | | 反应抑制剂 | 100 | 1500 | 100 | 1500 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | | 二氧化硅粉 | - | - | - | 0.50 | - | - | - | - |
| | SiH/V*** | | 1.0 | 1.0 | 1.2 | 1.0 | 0.9 | 1.7 | 0.8 | 0.9 |
| | 粘度(mPa·s) | | 3400 | 2900 | 5000 | 4500 | 4800 | 6500 | 2300 | 980 |
| | 折射率 | | 1.54 | 1.54 | 1.54 | 1.53 | 1.54 | 1.53 | 1.53 | 1.53 |
| 固化产物 | 透光率 (%) | | 99 | 99 | 99 | 93 | 99 | 99 | 99 | 99 |
| | 硬度 | | 33 | 37 | 25 | 46 | 40 | 40 | 12 | 45 |
| | 拉伸强度(MPa) | | 0.9 | 0.7 | 0.5 | 1.8 | 1.0 | 0.2 | 0.6 | 0.3 |
| | 伸长率(%) | | 75 | 75 | 65 | 65 | 75 | 25 | 100 | 25 |
| | 撕裂强度(MPa) | | 0.2 | 0.3 | 0.2 | 4.2 | 0.3 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| | 表面粘性 | | o | o | o | o | o | Δ | x | o |
| 半导体器件的可靠性 | 紧接在固化后 | | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 8/16 | 0/16 | 5/16 |
| | 在恒温恒湿器中放置后 | | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 10/16 | 3/16 | 6/16 |
| | 在高温下放置后 | | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 0/16 | 12/16 | 4/16 | 10/16 |
| | 在热震测试后 | | 0/16 | 0/16 | 1/16 | 0/16 | 0/16 | 15/16 | 10/16 | 14/16 |

[0161] * 在组分 (D-1) 中铂原子相对于每一组合物的以质量单位表示的含量 (ppm)。

[0162] ** 反应抑制剂相对于每一组合物以质量单位表示的含量 (ppm)

[0163] *** 相对于在组分 (A-1) 到 (A-6) 以及组分 (B-1) 中包含的 1 摩尔的总乙烯基，在组分 (C-1) 到 (C-3) 中包含的与硅键合的氢原子的总摩尔数。

[0164] 本发明的可固化的有机基聚硅氧烷组合物可用作封装剂、保护性涂层剂、底层填充剂等，用于电子设备、电子元件、电气设备、电气元件等。特别地，因为该组合物形成的固

化产品具有高的折射率和透光率，高硬度，低表面粘性和优异的对多种基底的粘合性，该组合物可用作密封剂，封装剂，保护性涂层剂，底层填充剂等，用于光学半导体元件和光学半导体成员。另外，本发明的半导体器件可用作发光器件，发光二极管 (LED) 显示器等。

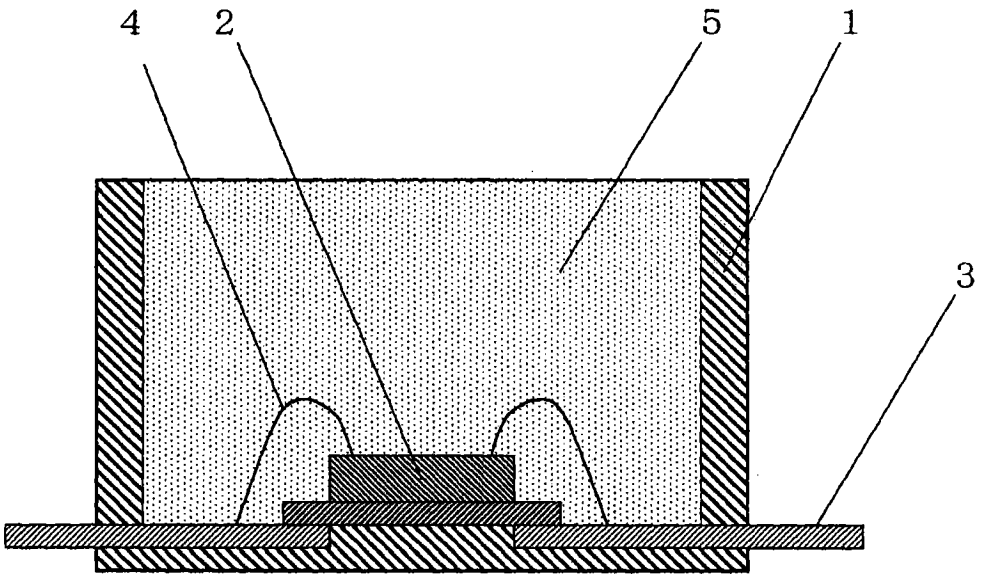



图 1