



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201514253 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 16 日

---

(21) 申請案號：103122060 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 26 日

(51) Int. Cl. : C08L83/06 (2006.01) C08L83/07 (2006.01)  
 C08L83/14 (2006.01) H01L33/56 (2010.01)

(30) 優先權：2013/08/09 日本 2013-166227

(71) 申請人：橫濱橡膠股份有限公司 (日本) THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD. (JP)  
 日本

(72) 發明人：武井吉仁 TAKEI, YOSHIHITO (JP)；金愛美 KIM, EMI (KR)；齋木文章 SAIKI,  
 TAKEAKI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 31 頁

---

(54) 名稱

硬化性樹脂組成物

CURABLE RESIN COMPOSITION

(57) 摘要

本發明提供一種硬化性樹脂組成物，其可獲得透明性良好並且能夠抑制斑點產生的硬化物。該硬化性樹脂組成物，其含有：含矽化合物(A)，其具有矽醇基及芳基；含矽化合物(B)，其於 1 分子中具有至少 2 個鍵結矽原子之氫原子以及至少 1 個芳基；支鏈狀有機聚矽氧烷(C)，其具有烯基以及芳基；以及矽氫化反應用觸媒(D)。

# 發明摘要

※申請案號：103122060

※申請日：103年06月26日

※IPC分類：

C08L83/66 2005.01)  
83/67 2005.01)  
83/14 2005.01)  
H01L33/56 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物

Curable resin composition

## 【中文】

本發明提供一種硬化性樹脂組成物，其可獲得透明性良好並且能夠抑制斑點產生的硬化物。該硬化性樹脂組成物，其含有：含矽化合物（A），其具有矽醇基及芳基；含矽化合物（B），其於1分子中具有至少2個鍵結矽原子之氫原子以及至少1個芳基；支鏈狀有機聚矽氧烷（C），其具有烯基以及芳基；以及矽氫化反應用觸媒（D）。

## 【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物

Curable resin composition

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於硬化性樹脂組成物。

## 【先前技術】

[0002] 現已知一種含矽樹脂 (silicone resin) 之硬化性樹脂組成物，其係例如被使用作為用來密封發光二極體 (light-emitting diode: LED) 等光半導體之光半導體密封用組成物使用。

[0003] 例如，專利文獻 1 的〔申請專利範圍第 1 項〕中記載有「一種硬化性有機聚矽氧烷組成物，其至少包括 (A) 一分子中至少具有 3 個烯基，矽原子所鍵結之全部有機基之至少 30 莫耳%為芳基之支鏈狀有機聚矽氧烷；(B) 分子鏈兩末端由二有機氫矽氧基封端，且具有芳基之直鏈狀有機聚矽氧烷...；(C) 一分子中至少具有 3 個二有機氫矽氧基，矽原子所鍵結之全部有機基之至少 15 莫耳%為芳基之支鏈狀有機聚矽氧烷...；以及 (D) 矽氫化反應用觸媒...」。

[先前技術文獻]

## [專利文獻]

[0004] [專利文獻 1] 日本特開 2010-1336 號公報

## 【發明內容】

## [發明所欲解決之課題]

[0005] 專利文獻 1 中，作為上述 (B) 成分，僅實質性地揭示了聚合度為 1 或者 6~7 左右者。本發明者等發現此專利文獻 1 中揭示之「硬化性有機聚矽氧烷組成物」之硬化物之密合性不充分。而且，本發明者等不斷研究後終於發現，藉由使用將具有烯基之支鏈狀有機聚矽氧烷與具有 2 個以上鍵結矽原子之氫原子之直鏈狀有機聚矽氧烷同時使用，並且該直鏈狀有機聚矽氧烷之聚合度為「超過 10」之硬化性樹脂組成物，可改善密合性。

[0006] 並且，將貼合 2 種半導體之非常小之骰子狀晶片稱為 LED 晶片，將封入 LED 晶片並且使容易連接至基板者稱為 LED 封裝體。作為 LED 封裝體之構造，以往已知除了炮彈型及表面實裝型以外，還有將複數個 LED 晶片直接安裝於基板並進行密封之板載晶片 (Chip On Board: COB) 型。COB 型係較大型之 LED 封裝體，因此用於密封之樹脂量亦較多。

[0007] 本發明者等使用含有聚合度為「超過 10」之上述直鏈狀有機聚矽氧烷之上述硬化性樹脂組成物作為此種 COB 用之用於密封 LED 的密封材料，並進行了研究。具體而言，於該組成物中添加螢光體並使其硬化，評估硬

化物。其結果為，有時會於硬化物中產生斑點（斑）。產生斑點後，可能會對外觀或亮度造成明顯損傷。

[0008] 本發明者等認為斑點之產生係來自螢光體之沈降，由防止螢光體沈降之觀點而言，於上述硬化性樹脂組成物中添加了發煙二氧化矽（fumed silica）等二氧化矽。其結果為，雖然其具有抑制斑點產生之效果，但有時會對作為光半導體之密封材料所需之透明性造成損傷。

[0009] 本發明係鑑於上述問題開發而成者，其目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，其可獲得透明性良好並且能夠抑制斑點產生之硬化物。

[用以解決課題之手段]

[0010] 本發明者等為達成上述目的進行銳意探討後發現，藉由對於上述硬化性樹脂組成物再摻混具有矽醇基之有機聚矽氧烷，可獲得能夠維持良好之透明性並且抑制斑點之產生的硬化物，而完成本發明。

[0011] 即，本發明提供以下（1）～（5）。

（1）一種硬化性樹脂組成物，其含有：含矽化合物（A），其具有矽醇基及芳基；含矽化合物（B），其於1分子中具有至少2個鍵結矽原子之氫原子以及至少1個芳基；支鏈狀有機聚矽氧烷（C），其具有烯基以及芳基；以及矽氫化反應用觸媒（D）。

（2）如上述（1）所記載之硬化性樹脂組成物，其中上述含矽化合物（A）係下述式（A1）表示之直鏈狀有機

聚矽氧烷。

(3) 如上述(1)或者(2)所記載之硬化性樹脂組成物，其中上述支鏈狀有機聚矽氧烷(C)為下述平均單元式(C1)表示之有機聚矽氧烷。

(4) 如上述(1)~(3)中任一項所記載之硬化性樹脂組成物，其中還含有25°C時之黏度為50,000 mPa·s以下之低黏度有機聚矽氧烷(E)。

(5) 如上述(1)~(4)中任一項所記載之硬化性樹脂組成物，其係光半導體元件密封用組成物。

#### [發明效果]

[0012] 根據本發明，可提供一種硬化性樹脂組成物，其可獲得透明性良好並且能夠抑制斑點產生的硬化物。

#### 【實施方式】

[0013] 本發明之硬化性樹脂組成物(以下亦稱為「本發明之組成物」)，其含有：含矽化合物(A)，其具有矽醇基及芳基；含矽化合物(B)，其於1分子中具有至少2個鍵結矽原子之氫原子以及至少1個芳基；支鏈狀有機聚矽氧烷(C)，其具有烯基以及芳基；以及矽氫化反應用觸媒(D)。

[0014] 以下對本發明之組成物所含之各成分進行詳細說明。

<含矽化合物 (A)>

[0015] 含矽化合物 (A) 係具有矽醇基 (Si-OH) 及芳基之含矽化合物。本發明之組成物藉由含有具有矽醇基之含矽化合物 (A)，與使用發煙二氧化矽等時不同，能夠維持良好之透明性，並且抑制來自螢光體之斑點之產生。雖然其理由尚未清楚，但吾等認為其原因在於，矽醇基與含矽化合物 (A) 及螢光體之親和性良好，能夠改善導致斑點產生之螢光體之分散性之故。惟藉由其以外之機制獲得上述效果者，亦包含在本發明之範圍內。

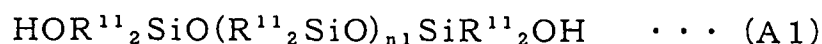
[0016] 再者，由所得之硬化物因光折射、反射、散射等發生之衰減較小的觀點而言，含矽化合物 (A) 至少具有 1 個芳基。作為該芳基，例如可列舉苯基、甲苯基、以及二甲苯基等碳數 6~18 之芳基，較佳為苯基。

[0017] 含矽化合物 (A) 係具有矽醇基及芳基之化合物即可，並無特別限定。因此，除此以外，含矽化合物 (A) 還可具有取代或非取代之一價烴基，但較佳不具有與矽原子直接鍵結之烯基。

[0018] 作為此種含矽化合物 (A)，例如可列舉甲基苯基矽烷二醇、乙基苯基矽烷二醇、正丙基苯基矽烷二醇、異丙基苯基矽烷二醇、正丁基苯基矽烷二醇、異丁基苯基矽烷二醇、第三丁基苯基矽烷二醇、二苯基矽烷二醇、乙基甲基苯基矽醇、正丙基甲基苯基矽醇、異丙基甲基苯基矽醇、正丁基甲基苯基矽醇、異丁基甲基苯基矽

醇、第三丁基甲基苯基矽醇、乙基正丙基苯基矽醇、乙基異丙基苯基矽醇、正丁基乙基苯基矽醇、異丁基乙基苯基矽醇、第三丁基乙基苯基矽醇、甲基二苯基矽醇、乙基二苯基矽醇、正丙基二苯基矽醇、異丙基二苯基矽醇、正丁基二苯基矽醇、異丁基二苯基矽醇、第三丁基二苯基矽醇、苯基矽烷三醇等之矽烷，該等可單獨使用 1 種，亦可合併使用 2 種以上。

[0019] 此外，含矽化合物 (A) 亦可為具有矽醇基及芳基之有機聚矽氧烷。作為此種有機聚矽氧烷之含矽化合物 (A)，例如可較佳列舉下述式 (A1) 表示之直鏈狀有機聚矽氧烷。

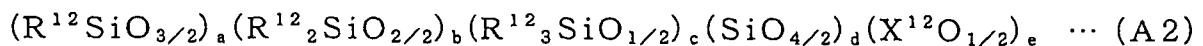


[0020] 式 (A1) 中，各  $\text{R}^{11}$  獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵之取代或非取代之—價烴基。作為  $\text{R}^{11}$  之一價烴基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、各種戊基、各種己基、各種辛基、各種癸基、環戊基、環己基等碳數 1~18 之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基等碳數 6~18 之芳基；苯甲基、苯乙基等碳數 7~18 之芳烷基；以及 3-氯丙基、3、3、3-三氟丙基等碳數 1~18 之鹵化烷基等，其中較佳為碳數 1~18 之烷基，更佳為甲基（以下亦有用「Me」表示者）。

[0021] 再者， $\text{R}^{11}$  之至少 1 個為芳基，較佳為苯基（以下亦有用「Ph」表示者）。

[0022] 式 (A1) 中、n1 為平均值 1 以上之正數，較佳為 1~1,000 之正數，更佳為 2~100 之正數。

[0023] 此外，作為具有矽醇基及芳基之有機聚矽氧烷即含矽化合物 (A)，除了上述直鏈狀有機聚矽氧烷以外，亦可為支鏈狀有機聚矽氧烷。該支鏈狀有機聚矽氧烷中，矽醇基之含量較佳為 0.0001~10 質量%，更佳為 0.01~5 質量%。此外，較佳鍵結矽原子之全部有機基之至少 10 莫耳%為芳基，更佳至少 30 莫耳%為芳基。並且，重量平均分子量 (Mw) 較佳為 500~5,000，更佳為 1,000~3,000。作為支鏈狀有機聚矽氧烷即含矽化合物 (A)，例如可列舉下述平均單元式 (A2) 表示之支鏈狀有機聚矽氧烷。



[0024] 式 (A2) 中，各  $R^{12}$  係獨立地為取代或非取代之一價烴基或者羥基 (-OH)。  $R^{12}$  之一價烴基與上述  $R^{11}$  之一價烴基相同意義。再者，1 分子中， $R^{12}$  之至少 1 個為芳基。此外，e 為 0 時或者 e 為正數且  $X^{12}$  並非氫原子時，1 分子中  $R^{12}$  之至少 1 個為羥基。

[0025] 式 (A2) 中， $X^{12}$  為氫原子或烷基。作為該烷基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、各種戊基、各種己基、各種辛基、各種癸基、環戊基、以及環己基等碳數 1~18 之烷基，較佳為甲基。

[0026] 式 (A2) 中，a 為正數，b 為 0 或正數，c 為

0 或正數， $d$  為 0 或正數， $e$  為 0 或正數，且  $b/a$  為 0~10 範圍內之數， $c/a$  為 0~5 範圍內之數， $d/(a+b+c+d)$  為 0~0.3 範圍內之數， $e/(a+b+c+d)$  為 0~0.4 範圍內之數。

[0027] 作為此種具有矽醇基及芳基的支鏈狀有機聚矽氧烷，可使用市售商品，具體而言，例如可列舉 217Flake (Dow Corning Toray 公司製) 等。

[0028] 如此，作為含矽化合物 (A)，可列舉上述矽氧烷、上述直鏈狀有機聚矽氧烷、以及上述支鏈狀有機聚矽氧烷，該等可單獨使用 1 種，亦可合併使用 2 種以上。

[0029] 此時，考量到本發明之組成物之硬化物之透明性更優異之理由，較佳為上述直鏈狀有機聚矽氧烷以及上述支鏈狀有機聚矽氧烷。

[0030] 此外，考量到抑制斑點產生之效果更優異的理由，較佳為上述直鏈狀有機聚矽氧烷。

[0031] 此外，考量到透明性以及抑制斑點產生之效果皆更優異之理由，較佳為上述直鏈狀有機聚矽氧烷。

[0032] 考量到螢光體之分散性更良好之理由，相對於下述含矽化合物 (B) 以及支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 之合計 100 質量份，含矽化合物 (A) 之含量較佳為 5~90 質量份，更佳為 10~60 質量份。

<含矽化合物 (B)>

[0033] 含矽化合物 (B) 係於 1 分子中具有至少 2 個

鍵結矽原子之氫原子 (Si-H) 以及至少 1 個芳基之含矽化合物。

[0034] 含矽化合物 (B) 會對下述支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 之烯基進行加成反應 (矽氫化反應)。此時，含矽化合物 (B) 至少具有 2 個鍵結矽原子之氫原子，因此可作為支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 彼此間之交聯劑發揮作用。

[0035] 再者，由所得之硬化物因光折射、反射、散射等發生之衰減較小的觀點而言，含矽化合物 (B) 至少具有 1 個芳基。作為該芳基，例如可列舉苯基、甲苯基、以及二甲苯基等碳數 6~18 之芳基，較佳為苯基。

[0036] 作為此種含矽化合物 (B)，例如可列舉四苯基二矽烷 (1、1、2、2-四苯基二矽烷)、二苯基矽烷、苯基矽烷等矽烷，該等可單獨使用 1 種，亦可合併使用 2 種以上。

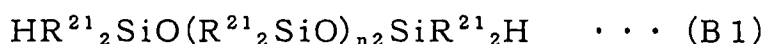
[0037] 此外，作為含矽化合物 (B)，亦可為 1 分子中具有至少 2 個鍵結矽原子之氫原子 (Si-H) 以及至少 1 個芳基之直鏈狀有機聚矽氧烷 (以下出於方便的考慮亦有稱為「直鏈狀有機聚矽氧烷 (B)」者)。

[0038] 考量到本發明之組成物之硬化物之密合性優異，並且作業性亦良好之理由，直鏈狀有機聚矽氧烷 (B) 之聚合度較佳為超過 10，更佳為超過 30，尤其較佳為超過 30 且 1,000 以下，特別較佳為超過 30 且 500 以下。

[0039] 再者，本說明書中，直鏈狀有機聚矽氧烷之聚合度等於將該直鏈狀有機聚矽氧烷之矽原子數減去位於兩末端之 2 個矽原子數而得之數值。

[0040] 例如，直鏈狀有機聚矽氧烷 (B) 為下述式 (B1) 表示之有機聚矽氧烷時，其聚合度為式 (B1) 中  $n_2$  表示之值。

[0041] 作為如此之直鏈狀有機聚矽氧烷 (B)，較佳為分子鏈兩末端由二有機氫矽氧基封端之直鏈狀有機聚矽氧烷，例如可列舉下述式 (B1) 表示之有機聚矽氧烷。



[0042] 式 (B1) 中，各  $\text{R}^{21}$  係獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵之取代或非取代之一價烴基。 $\text{R}^{21}$  之一價烴基與上述  $\text{R}^{11}$  之一價烴基相同意義。

[0043] 另外， $\text{R}^{21}$  之至少 1 個為芳基，較佳至少 30 莫耳%為芳基，更佳至少 40 莫耳%為芳基。芳基為碳數 6~18 之芳基，較佳為苯基。

[0044] 式 (B1) 中， $n_2$  為平均值 1 以上之正數，較佳為超過 10 之正數，更佳為超過 30 之正數，進一步較佳為超過 30 且 1,000 以下之正數，尤其較佳為超過 30 且 500 以下之正數。 $n$  為上述範圍時，硬化物之密合性優異。

[0045] 鑑於硬化物會產生韌性之理由，直鏈狀有機聚矽氧烷 (B) 之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 較佳為 500~1,000,000，更佳為 1,000~150,000。

[0046] 再者，本發明中，重量平均分子量指以氯仿為溶劑，通過凝膠滲透層析儀（GPC）所測之換算成聚苯乙烯之重量平均分子量。

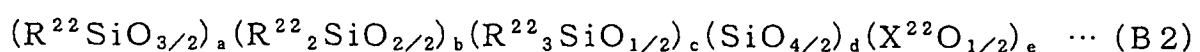
[0047] 此外，直鏈狀有機聚矽氧烷（B）之 25°C 黏度較佳為 20~1,000,000 mPa·s，更佳為 200~100,000 mPa·s。

[0048] 另外，本發明中，黏度指依據 JIS K7117-1 之 4.1（布魯克非（Brookfield）型旋轉黏度計），於 25°C 下測定之黏度。

[0049] 此外，含矽化合物（B）除了上述直鏈狀有機聚矽氧烷（B）以外，亦可為 1 分子中具有至少 2 個鍵結矽原子之氫原子以及至少 1 個芳基之支鏈狀有機聚矽氧烷。

[0050] 該支鏈狀有機聚矽氧烷中，鍵結矽原子之氫原子之含量較佳為 0.00001~2 質量%，更佳為 0.01~1 質量%。此外，較佳矽原子所鍵結之全部有機基之至少 10 莫耳%為芳基，更佳至少 30 莫耳%為芳基。並且，重量平均分子量（Mw）較佳為 500~5,000，更佳為 1,000~3,000。

[0051] 作為支鏈狀有機聚矽氧烷即含矽化合物（B），例如可列舉下述平均單元式（B2）表示之支鏈狀有機聚矽氧烷。



[0052] 式（B2）中，各  $R^{22}$  係獨立地為取代或非取代之—價烴基或者氫原子。 $R^{22}$  之一價烴基與上述  $R^{11}$  之

一價烴基相同意義。再者，1 分子中， $R^{22}$  之至少 1 個為芳基。1 分子中， $R^{22}$  之至少 2 個為氫原子。

[0053] 式 (B2) 中， $X^{22}$  為氫原子或烷基。作為該烷基，與上述  $X^{12}$  之烷基相同意義。

[0054] 式 (B2) 中， $a$  為正數， $b$  為 0 或正數， $c$  為 0 或正數， $d$  為 0 或正數， $e$  為 0 或正數，且  $b/a$  為 0~10 範圍內之數， $c/a$  為 0~5 範圍內之數， $d/(a+b+c+d)$  為 0~0.3 範圍內之數， $e/(a+b+c+d)$  為 0~0.4 範圍內之數。

[0055] 如此，作為含矽化合物 (B)，可列舉上述矽烷、上述直鏈狀有機聚矽氧烷 (直鏈狀有機聚矽氧烷 (B))、上述支鏈狀有機聚矽氧烷，該等可單獨使用 1 種，亦可合併使用 2 種以上。

#### <支鏈狀有機聚矽氧烷 (C)>

[0056] 支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 係 1 分子中具有烯基及芳基之支鏈狀有機聚矽氧烷。

[0057] 作為該烯基，例如可列舉乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基等之碳數 2~18 之烯基，較佳為乙烯基 (以下亦有用「Vi」表示者)。

[0058] 一分子中之烯基較佳為 2~12 質量%，更佳為 3~10 質量%。

[0059] 此外，支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 至少具有 1 個芳基，較佳矽原子所鍵結之全部有機基之至少 30 莫耳

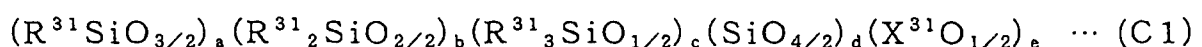
%為芳基，更佳至少 40 莫耳%為芳基。

[0060] 作為該芳基，例如可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基等碳數 6~18 之芳基，較佳為苯基。

[0061] 由此，所得之硬化物因光折射、反射、散射等發生之衰減將變小，並且與同樣具有芳基之含矽化合物 (A) 或含矽化合物 (B) 之相溶性優秀，可抑制混濁等，硬化物透明性優秀。

[0062] 作為與支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 中其他矽原子所鍵結之基團，例如可列舉除烯基及芳基以外之取代或非取代之—價烴基，具體而言，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、各種戊基、各種己基、各種辛基、各種癸基、環戊基、環己基等碳數 1~18 之烷基；苯甲基、苯乙基等碳數 7~18 之芳烷基；以及 3-氯丙基、3、3、3-三氟丙基等碳數 1~18 之鹵化烷基等，作為其他少量基團，亦可具有鍵結矽原子之羥基、以及鍵結矽原子之烷氧基。作為該烷氧基，例如可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、以及丁氧基等。

[0063] 如此之支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 較佳為下述平均單元式 (C1) 表示之有機聚矽氧烷。



[0064] 式 (C1) 中、各  $R^{31}$  係獨立地為取代或非取代之—價烴基。作為該—價烴基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三

丁基、各種戊基、各種己基、各種辛基、各種癸基、環戊基、環己基等碳數 1~18 之烷基；乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、辛烯基等碳數 2~18 之烯基；苯基、甲苯基、二甲苯基等碳數 6~18 之芳基；苯甲基、苯乙基等碳數 7~18 之芳烷基；以及 3-氯丙基、3、3、3-三氟丙基等碳數 1~18 之鹵化烷基等。

[0065] 惟，一分子中  $R^{31}$  之至少 1 個為烯基，作為烯基之  $R^{31}$  較佳為 2~12 質量%之量，更佳為 3~10 質量%。

[0066] 此外，一分子中， $R^{31}$  之至少 1 個為芳基，較佳全部  $R^{31}$  之至少 30 莫耳%為芳基，更佳至少 40 莫耳%為芳基。

[0067] 式 (C1) 中， $X^{31}$  為氫原子或烷基。作為該烷基，與上述  $X^{12}$  之烷基相同意義。

[0068] 式 (C1) 中， $a$  為正數、 $b$  為 0 或正數、 $c$  為 0 或正數、 $d$  為 0 或正數、 $e$  為 0 或正數、且  $b/a$  為 0~10 範圍內之數、 $c/a$  為 0~5 範圍內之數、 $d/(a+b+c+d)$  為 0~0.3 範圍內之數， $e/(a+b+c+d)$  為 0~0.4 範圍內之數。

[0069] 支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 較佳為 1,000~300,000，更佳為 1,000~100,000。

[0070] 另外，支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 為非常黏稠之半固狀物或固狀物，難以測定黏度。

[0071] 支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 之含量，係具有鏈結矽原子之氫原子之含矽化合物 (B) (本發明之組成物

於另外地含有具有鍵結矽原子之氫原子的含矽化合物時，亦包含該含矽化合物。以下同樣）之鍵結矽原子之氫原子與支鏈狀有機聚矽氧烷（C）之烯基之莫耳比（以下出於方便的考慮，亦有稱為「Si-H/Si-Vi 莫耳比」）較佳為滿足 0.5~5.0 之量，更佳為滿足 0.5~1.5 之量。

[0072] 若 Si-H/Si-Vi 莫耳比在該範圍內，則本發明之組成物之硬化性優異，並且硬化物之密合性亦優異。

#### <矽氫化反應用觸媒（D）>

[0073] 本發明之組成物中所含之矽氫化反應用觸媒（D）與具有鍵結矽原子之氫原子（Si-H）之含矽化合物（B）合併使用，而作為促進其對支鏈狀有機聚矽氧烷（C）之烯基進行加成反應（矽氫化反應）之觸媒而發揮作用。

[0074] 作為矽氫化反應用觸媒（D），可使用以往眾所周知者，例如可列舉鉑類觸媒、銻類觸媒、以及鈮類觸媒等，較佳為鉑類觸媒。作為鉑類觸媒之具體例，可列舉氯鉑酸、氯鉑酸-烯烴錯合物、氯鉑酸-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、氯鉑酸-醇配位化合物、鉑之二酮錯合物、以及鉑二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物等，該等可單獨使用 1 種，亦可合併使用 2 種以上。

[0075] 矽氫化反應用觸媒（D）之含量為觸媒量，鑑於本發明之組成物之硬化性優異之理由，較佳相對於上述含矽化合物（B）及支鏈狀有機聚矽氧烷（C）合計 100

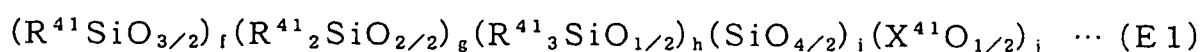
質量份，為 0.00001~0.1 質量份，更佳為 0.0001~0.01 質量份。

<低黏度有機聚矽氧烷 (E)>

[0076] 本發明之組成物較佳含有 25℃ 時之黏度為 50,000 mPa·s 以下之低黏度有機聚矽氧烷 (E)。藉由含有低黏度有機聚矽氧烷 (E)，硬化物之密合性優異。這可認為是由於，藉由低黏度化而賦予可撓性，難以產生裂紋之故。

[0077] 考量到硬化物之密合性更優異之理由，低黏度有機聚矽氧烷 (E) 之 25℃ 時之黏度較佳為 1,000~30,000 mPa·s。

[0078] 作為此種低黏度有機聚矽氧烷 (E) 之具體例，較佳為下述平均單元式 (E1) 表示之有機聚矽氧烷。



[0079] 式 (E1) 中，各  $R^{41}$  係獨立地為取代或非取代之一價烴基。該一價烴基與上述  $R^{31}$  之一價烴基相同意義。

[0080] 惟，一分子中  $R^{41}$  之至少 1 個為烯基，作為烯基之  $R^{41}$  較佳為 2~12 質量%之量，更佳為 3~10 質量%。

[0081] 此外，較佳 1 分子中全部  $R^{41}$  之至少 10 莫耳%為芳基。

[0082] 式 (E1) 中， $X^2$  為氫原子或烷基。作為該烷基，例如可列舉甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、

異丁基、第二丁基、第三丁基、各種戊基、各種己基、各種辛基、各種癸基、環戊基、環己基等碳數 1~18 之烷基，較佳為甲基。

[0083] 式 (E1) 中， $f$  為正數， $g$  為 0 或者正數， $h$  為 0 或者正數， $i$  為 0 或者正數， $j$  為 0 或者正數，並且  $g/f$  為 0~10 之範圍內之數， $h/f$  為 0~0.5 之範圍內之數， $i/(f+g+h+i)$  為 0~0.3 之範圍內之數， $j/(f+g+h+i)$  為 0~0.4 之範圍內之數。

[0084] 低黏度有機聚矽氧烷 (E) 之重量平均分子量 ( $M_w$ ) 較佳為 500~50,000，更佳為 1,000~30,000。

[0085] 此外，低黏度有機聚矽氧烷 (E) 之含量並無特別限定，例如較佳相對於上述含矽化合物 (B) 及支鏈狀有機聚矽氧烷 (C) 之合計 100 質量份，為 5~50 質量份，更佳為 10~30 質量份。

#### <硬化延遲劑 (F)>

[0086] 本發明之組成物亦可進一步含有硬化延遲劑 (F)。硬化延遲劑 (F) 係用來調整本發明之組成物之硬化速度及可作業時間之成分，例如可列舉 3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、苯基丁炔醇、1-乙炔-1-環己醇等具有碳-碳三鍵之醇衍生物；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物；四甲基四乙炔基環四矽氧烷、四甲基四己炔基環四矽氧烷等含烯基低分子量矽氧烷；以及甲基-三(3-甲基-1-丁炔-3-氧)矽烷、乙

烯基-三（3-甲基-1-丁炔-3-氧）矽烷等含炔矽烷等，該等可單獨使用 1 種，亦可合併使用 2 種以上。

[0087] 硬化延遲劑（F）之含量係根據本發明之組成物之使用方法等適當選擇，例如較佳相對於上述含矽化合物（B）以及支鏈狀有機聚矽氧烷（C）合計 100 質量份，為 0.00001~0.1 質量份，更佳為 0.0001~0.01 質量份。

#### <增黏劑（G）>

[0088] 本發明之組成物還可含增黏劑（adhesion-imparting agent）（G）。

[0089] 作為增黏劑（G），例如可列舉矽烷偶合劑，作為矽烷偶合劑之具體例，可列舉胺基矽烷、乙烯基矽烷、環氧矽烷、甲基丙烯酸矽烷、異氰酸酯矽烷、亞胺基矽烷、這些物質之反應物、以及這些物質與聚異氰酸酯反應而獲得之化合物等，較佳為環氧矽烷。

[0090] 作為環氧矽烷，只要為具有環氧基與烷氧基矽烷基之化合物則並無特殊限定，例如可列舉  $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基乙基二乙氧基矽烷、 $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、 $\beta$ -（3、4 環氧基環己基）乙基甲基二甲氧基矽烷等二烷氧基環氧矽烷；以及  $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\beta$ -（3,4 環氧基環己基）乙基三甲氧基矽烷等三烷氧基環氧矽烷等。

[0091] 此外，增黏劑（G）例如亦可為上述環氧矽烷之脫水縮合物，例如可列舉使  $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、以及 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷進行脫水縮合後之環氧矽烷脫水縮合物。

[0092] 增黏劑（G）之含量並無特殊限定，較佳相對於上述含矽化合物（B）及支鏈狀有機聚矽氧烷（C）合計 100 質量份，為 0.5~10 質量份，更佳為 1~5 質量份。

#### <其他成分>

[0093] 除上述成分以外，本發明之組成物亦可於不損害本發明目的及效果之範圍內，根據需要進而含有添加劑。

[0094] 例如，使用本發明之組成物作為光半導體密封用組成物時，可含有螢光體。作為螢光體，例如可列舉無機螢光體，作為其具體例，可列舉 YAG 類螢光體、ZnS 類螢光體、 $Y_2O_2S$  類螢光體、紅色發光螢光體、藍色發光螢光體、綠色發光螢光體等。

[0095] 本發明之組成物之製造方法並無特殊限定，例如可列舉將上述必需成分及可選成分混合藉以進行製造之方法。

[0096] 此外，將本發明之組成物進行硬化後獲得硬化物之方法亦無特殊限定，例如可列舉將本發明之組成物於 80~200℃ 下加熱 10~720 分鐘之方法。

[0097] 本發明之組成物例如可於顯示器材料、光記

錄媒體材料、光學儀器材料、光學零件材料、光纖材料、光/電子機能有機材料、以及半導體積體電路周邊材料等領域中，例如用作黏合劑、底塗劑、以及密封材料等。

[0098] 尤其，本發明之組成物之密合性優秀，其硬化物顯示出良好透明性及高折射率，因此可適當用作光半導體密封用組成物。

[0099] 可應用本發明之組成物之光半導體並無特殊限定，例如可列舉發光二極體（LED）、有機電致發光元件（有機 EL（Electro-Luminescence））、雷射二極體、以及 LED 陣列等。

[0100] 作為光半導體密封用組成物之本發明之組成物的使用方法例如可列舉以下方法：於光半導體上添加本發明之組成物，對添加有本發明之組成物之光半導體進行加熱後，使本發明之組成物硬化。

[0101] 此時，添加本發明之組成物並使其硬化之方法並無特殊限定，例如可列舉使用分配器之方法、灌封法、網版印刷、轉移成型、以及射出成型等。

[0102] 並且，考量到維持良好之透明性並且抑制斑點之產生的效果優異之觀點，本發明之組成物之硬化物可適合用作用以密封大型且容易產生斑點之 COB 用 LED 之密封材料。

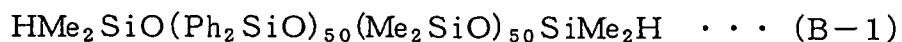
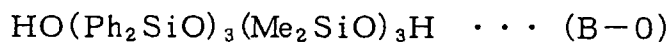
#### [實施例]

[0103] 以下列舉實施例對本發明進行具體說明，但

本發明並不限定於此等。

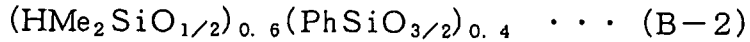
<Si-H 類直鏈狀有機聚矽氧烷 B-1 之製造>

[0104] 往帶有攪拌機及回流冷凝管之燒瓶中投入下述式 (B-0) 表示之具有矽醇基之直鏈狀有機聚矽氧烷 100 g、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 1 g、以及三氟甲磺酸 0.1 g，攪拌後，於 50°C 下加熱 2 小時。之後，添加甲苯 150 g，將生成之水排至系統外。對甲苯層水洗 3 次後，進行減壓濃縮，獲得下述式 (B-1) 表示之直鏈狀有機聚矽氧烷 B-1。



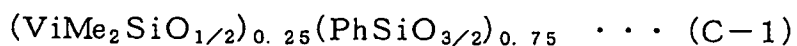
<Si-H 類支鏈狀有機聚矽氧烷 B-2 之製造>

[0105] 往帶有攪拌機、回流冷凝管、投入口及溫度計之四口燒瓶中投入苯基三甲氧基矽烷 194.6 g 以及三氟甲磺酸 0.22 g 後進行混合，邊攪拌邊用 15 分鐘滴入水 13.3 g，滴完後，加熱回流 1 小時。冷卻至室溫後，添加 1、1、3、3-四甲基二矽氧烷 118.6 g，邊攪拌邊用 30 分鐘滴入乙酸 88.4 g。滴入結束後，邊攪拌邊升溫至 50°C，使其反應 3 小時。冷卻至室溫後，添加甲苯及水，充分混合後靜置，分離水層。對甲苯溶液層水洗 3 次後，進行減壓濃縮，獲得下述平均單元式 (B-2) 表示之 25°C 時為液狀之甲基苯基氫低聚矽氧烷即支鏈狀有機聚矽氧烷 B-2。



<Si-Vi 類支鏈狀有機聚矽氧烷 C-1 之製造>

[0106] 往帶有攪拌機、回流冷凝管、投入口及溫度計之四口燒瓶中投入 1、3-二乙烯基-1、1、3、3-四甲基二矽氧烷 21.4 g、水 60 g、三氟甲磺酸 0.14 g、以及甲苯 200 g 後進行混合，邊攪拌邊用 1 小時滴入苯基三甲氧基矽烷 151.5 g，滴完後，加熱回流 1 小時。冷卻後分離下層，對甲苯溶液層進行 3 次水洗。向水洗後之甲苯溶液層添加 5%碳酸氫鈉水溶液 100 g，邊攪拌邊升溫至 75℃ 後，進行 1 小時回流。冷卻後分離下層，對上層之甲苯溶液層進行 3 次水洗。對殘留之甲苯溶液層進行減壓濃縮，獲得 25℃ 下為半固體狀之、下述平均單元式 (C-1) 表示之甲基苯基乙烯基聚矽氧烷樹脂，即支鏈狀有機聚矽氧烷 C-1。



[ 實施例 1~9、比較例 1~2 ]

<硬化性樹脂組成物之製造>

[0107] 使用下述表 1 所示之成分，按照同表所示之量（單位：質量份），並使用真空攪拌機將這些成分混合均勻後，製造出硬化性樹脂組成物。再者，各實施例以及比較例中，上述「Si-H/Si-Vi 莫耳比」為「1.0」。

<評估>

[0108] 對所製造之硬化性樹脂組成物 100 質量份添加螢光體 (Nemoto Lumi-Materials 公司製 YAG450C) 5 質量份後均勻地混合，獲得評估用組成物。使用所得之得之評估用組成物進行以下評估。評估結果如下述表 1 所示。

(直線透過率)

[0109] 將所得之得之評估用組成物於 150°C 下加熱 2 小時，使其硬化，獲得硬化物 (厚度 = 2.0 mm)。對所得之之硬化物，依據 JIS K 0115: 2004，使用紫外線-可見光 (UV-Vis) 吸收光譜測定裝置 (島津製作所製造)，測出波長 400 nm 時之直線透過率 (單位: %)。若直線透過率數值為 80% 以上，則可評估為「透明性」優秀。

(斑點抑制)

[0110] 首先，於 50 mm×50 mm 之鋁板上將聚矽氧類堤防劑 (KER-2000DAM、信越化學工業公司製) 塗佈成 7 mm×7 mm 之框狀 (厚度: 1 mm)，於 150°C 下加熱 1 小時，使其硬化，形成堤防。然後，將所得之得之評估用組成物於所形成之堤防內塗佈至厚度 1 mm 左右，並在 150°C 下加熱 2 小時，使其硬化，目視觀察硬化物之外觀。按照下述基準評估觀察之結果。評估結果為「◎」或者「○」，則可認為其為抑制斑點產生之效果優異者。

「◎」：硬化物中完全未出現斑點。

「○」：硬化物中出現 1~5 個斑點。

「x」：硬化物中出現 6 個以上斑點。

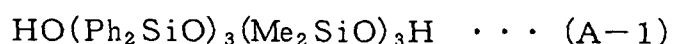
表 1

	實施例										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	
Si-OH 類	A-1	50	50									
	A-2			50	50	50						
	A-3				50	50	50	50	50			
Si-H 類	B-1	50	25		25	25	25		50	50	50	50
	B-2	150	120		150		150			150	150	150
	B-3				120			120				
	B-4			95						95		
Si-Vi類	200	200	5.5	200	200	5.5	200	200	5.5	200	200	
矽氫化反應用觸媒 D	0.2										0.2	
低黏度有機聚矽氧烷 E	50	50		50	50		50	50		50	50	
硬化延遲劑 F	0.001										0.001	
增黏劑 G	3										3	
二氧化矽											4.5	
直線透過率 [%]	89.0	88.0	88.0	89.0	88.0	88.0	70.0	65.0	70.0	40.0	88.0	88.0
斑點抑制	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	x

表 1 中各成分使用以下物質。

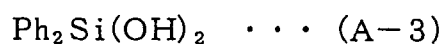
## &lt;Si-OH 類&gt;

- A-1：下述式（A-1）表示之具有矽醇基及苯基之直鏈狀有機聚矽氧烷



- A-2：具有矽醇基及苯基之支鏈狀有機聚矽氧烷（商品名稱：217Flake、Dow Corning Toray 公司製，矽醇基含量：3.5 質量%，矽原子所鍵結之全部有機基中苯基含有率：50 莫耳%，Mw：1,000）

- A-3：下述式（A-3）表示之二苯基矽烷二醇

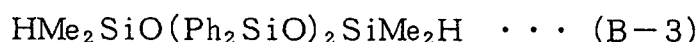


## &lt;Si-H 類&gt;

- B-1：上述直鏈狀有機聚矽氧烷 B-1（鍵結矽原子之氫原子含量：0.01 質量%，矽原子所鍵結之全部有機基中苯基含有率：50 莫耳%，Mw：15,000，黏度：10,000 mPa·s）

- B-2：上述支鏈狀有機聚矽氧烷 B-2（鍵結矽原子之氫原子含量：0.38 質量%，矽原子所鍵結之全部有機基中苯基含有率：60 莫耳%，Mw：4,000，黏度：1,200 mPa·s）

- B-3：下述式（B-3）表示之直鏈狀有機聚矽氧烷 B-3



- B-4：下述式（B-4）表示之直鏈狀有機聚矽氧烷  
B-4

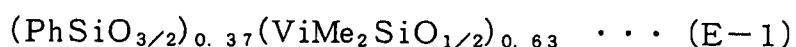


#### <Si-Vi 類>

- C-1：上述支鏈狀有機聚矽氧烷 C-1（乙烯基含量：4.0 質量%，矽原子所鍵結之全部有機基中苯基含有率：50 莫耳%，Mw：1,500，黏度：非常黏稠之半固體狀物且無法測定黏度）

- 矽氫化反應用觸媒 D：鉑二乙炔基四甲基二矽氧烷錯合物（N.E. CHEMCAT 公司製）

- 低黏度有機聚矽氧烷 E：下述平均單元式（E-1）表示之有機聚矽氧烷（乙烯基含量：10 質量%，矽原子所鍵結之全部有機基中苯基含有率：31 莫耳%，Mw：1,100，黏度：3,000 mPa·s）



- 硬化延遲劑 E：3-甲基-1-丁炔-3-醇（東京化成工業公司製造）

- 增黏劑 G：使  $\gamma$ -縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷（KBM-403，信越化學工業公司製造）、苯基三甲氧基矽烷（KBM-103，信越化學工業公司製造）、以及 1、3-二乙炔基-1、1、3、3-四甲基二矽氧烷進行脫水縮合後之環氧矽烷脫水縮合物

- 二氧化矽：發煙二氧化矽（日本 Aerosil 公司製）

R976S)

[0111] 根據表 1 所示之結果可以看出，不含 Si-OH 類之 A-1~A-4 且亦不含二氧化矽之比較例 2 中，雖然透明性較良好，但抑制斑點產生之效果差。

[0112] 此外，不含 A-1~A-4 但含有二氧化矽之比較例 1 中，雖然抑制斑點產生之效果見到改善，但透明性明顯降低。

[0113] 相對於此，不含二氧化矽但含有 Si-OH 類之 A-1~A-4 之實施例 1~10，具有良好之透明性，並且抑制斑點產生之效果亦優異。

[0114] 其中，與使用 A-3（二苯基矽烷二醇）之實施例 7~9 相比，使用 A-1（直鏈狀有機聚矽氧烷）或者 A-2（支鏈狀有機聚矽氧烷）之實施例 1~6，透明性更優異。

[0115] 此外，與使用 A-2 或者 A-3 之實施例 4~9 相比，使用 A-1 之實施例 1~3 中，抑制斑點產生之效果更優異。

## 申請專利範圍

1. 一種硬化性樹脂組成物，其含有：

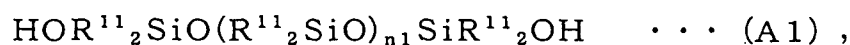
含矽化合物（A），其具有矽醇基及芳基；

含矽化合物（B），其於 1 分子中具有至少 2 個鍵結矽原子之氫原子以及至少 1 個芳基；

支鏈狀有機聚矽氧烷（C），其具有烯基及芳基；以及

矽氫化反應用觸媒（D）。

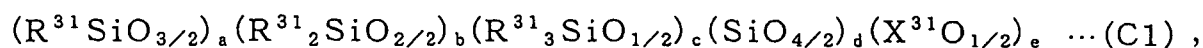
2. 如申請專利範圍第 1 項之硬化性樹脂組成物，其中前述含矽化合物（A）係下述式（A1）表示之直鏈狀有機聚矽氧烷：



（式（A1）中，各  $\text{R}^{11}$  係獨立地為不具有脂肪族不飽和鍵之取代或非取代之一價烴基，並且  $\text{R}^{11}$  之至少 1 個為芳基；

式（A1）中， $n1$  為 1 以上之正數）。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之硬化性樹脂組成物，其中，前述支鏈狀有機聚矽氧烷（C）為下述平均單元式（C1）表示之有機聚矽氧烷：



（式（C1）中，各  $\text{R}^{31}$  係獨立地為取代或非取代之一價烴基；惟，一分子中， $\text{R}^{31}$  之至少 1 個為烯基， $\text{R}^{31}$  之至少 1 個為芳基；

式（C1）中， $\text{X}^{31}$  為氫原子或烷基；

式 (C1) 中， $a$  為正數， $b$  為 0 或正數， $c$  為 0 或正數， $d$  為 0 或正數， $e$  為 0 或正數，且  $b/a$  為 0~10 範圍內之數， $c/a$  為 0~5 範圍內之數， $d/(a+b+c+d)$  為 0~0.3 範圍內之數， $e/(a+b+c+d)$  為 0~0.4 範圍內之數。

4. 如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項之硬化性樹脂組成物，其中進一步含有 25°C 時之黏度為 50,000 mPa•s 以下之低黏度有機聚矽氧烷 (E)。

5. 如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之硬化性樹脂組成物，其係光半導體元件密封用組成物。