



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136545 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201380010318. 1

(22) 申请日 2013. 02. 01

(30) 优先权数据

2012-021280 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/JP2013/052965 2013. 02. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/115416 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 吉武诚 山崎亮介

(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)

H01L 33/56 (2006. 01)

C08G 77/04 (2006. 01)

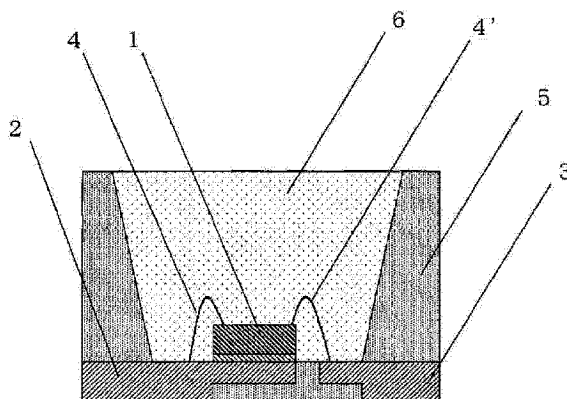
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(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至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至70摩尔%;(E) 由平均单元式表示的有机聚硅氧烷;(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,具有高的光反射率,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. 一种可固化的有机硅组合物,包括:

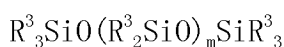
(A) 100 质量份的由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^1 是相同的或不同的,并且是苯基基团、具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团、或具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团,前提条件是所有 R^1 中 30 至 80 摩尔%是苯基基团,所有 R^1 中 5 至 20 摩尔%是烯基基团; R^2 是氢原子或具有 1 至 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 至 50 质量份的有机聚硅氧烷,其具有 10 个或更少硅原子并且没有环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团,其中在该组分中,所有与硅原子键合的有机基团中 30-60 摩尔%是具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团;

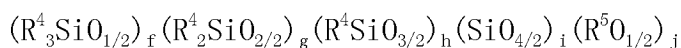
(C) 0 至 40 质量份的由以下通式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^3 是相同的或不同的,并且是苯基基团、具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团,或具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团,前提条件是所有 R^3 中 30 至 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,在该组分中,所有与硅原子键合的有机基团中 20 至 70 摩尔%为苯基基团,其量为对每 1 摩尔的组分 (A) 到 (C) 以及组分 (E) 中烯基基团的总量,提供该组分中 0.5 至 2.0 摩尔的与硅原子键合的氢原子;

(E) 由下述平均单元式表示的有机聚硅氧烷:



其中, R^4 是相同的或不同的,并且是苯基基团、具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团,具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团,环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团,前提条件是所有 R^4 中 15 至 60 摩尔%是苯基基团,所有 R^4 中 3 至 30 摩尔%是烯基基团,且所有 R^4 中 5 至 30 摩尔%是环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团; R^5 是氢原子或具有 1 到 6 个碳原子的烷基基团;并且“f”、“g”、“h”、“i”,和“j”是分别满足下述条件的数值: $0 \leq f \leq 0.5$ 、 $0 \leq g \leq 0.9$ 、 $0 \leq h \leq 0.7$ 、 $0 \leq i \leq 0.3$ 、 $0 \leq j \leq 0.02$, 且 $f+g+h+i = 1$, 对每 100 质量份组分 (A) 至 (D) 的总量,其量为 0.5 到 5.0 质量份;

(F) 硅氢加成反应催化剂,其量足以加速组分 (A) 到 (C) 和组分 (E) 中的烯基与在组分 (D) 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 质量份每 100 质量份的组分 (A) 至 (F) 的总量;以及

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

其中组分 (G) 和 (H) 的总量含量不超过 300 质量份每 100 质量份的组分 (A) 至 (F) 的总量。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化有机硅组合物,其中在 25℃ 下的粘度为 5 到 200 Pa·s。

3. 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。

4. 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% 的总光反射率。

5. 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/℃。

6. 一种固化产物,其通过固化根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的可固化有机硅组合物产生。

7. 一种光学半导体装置,包括:光学半导体元件;用于与所述元件电连接的引线框;以及光反射材料,其与所述引线框接触,用于反射从所述元件中发射的光;其中,所述光反射材料是根据权利要求 1 至 5 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] 本发明涉及可固化有机硅组合物、其固化产物及使用这种固化产物作为反光材料的光学半导体器件。

[0002] 本发明要求于 2012 年 2 月 2 日提交的日本专利申请号 2012-021280 的优先权,并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、光反射材料等。在这些中,用作光反射材料的组合物可以通过一种树脂组合物来示例,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示例,所述加成可固化有机硅树脂组合物包含具有重均分子量(Mw)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] 这些组合物在传递模塑、注射模塑或压缩模塑过程中具有以下问题: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;以及在模塑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,但是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,以及不足的光反射率和热或光作用下机械强度的大幅下降的问题。在这种组合物用于在与引线框接触的光学半导体装置中形成光反射材料时,对引线框的附着性较差。

[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,具有高的光反射率,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的下降,并且具有高的光反射率。本发明的再一个目的是提供一种光学半导体装置,其具有易于粘结至引线框的光反射材料。

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:

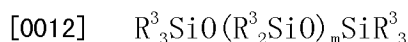
[0008] $(R^1_3SiO_{1/2})_a (R^1_2SiO_{2/2})_b (R^1SiO_{3/2})_c (SiO_{4/2})_d (R^2O_{1/2})_e$

[0009] 其中, R^1 是相同的或不同的,并且是苯基基团、具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团、或具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团,前提条件是所有 R^1 中 30 至 80 摩尔%是苯基基团,所有 R^1

中 5 至 20 摩尔%是烯基基团； R^2 是氢原子或具有 1 至 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 至 50 质量份的有机聚硅氧烷，其具有 10 个或更少硅原子，并且没有环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团，其中，在这个组分中，所有与硅原子键合的有机基团中 30 至 60 摩尔%是具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团；

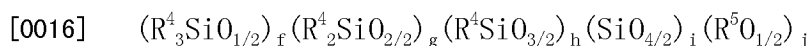
[0011] (C) 0 至 40 质量份的由以下通式表示的有机聚硅氧烷：



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

[0014] (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 20 至 70 摩尔%为苯基基团，其量为对于每 1 摩尔的组分 (A) 到 (C) 和组分 (E) 中烯基基团的总量，提供在该组分中 0.5 至 2.0 摩尔的与硅原子键合的氢原子；

[0015] (E) 有机聚硅氧烷，所述有机聚硅氧烷由如下平均单元式表示：



[0017] 其中， R^4 是相同或不同的，并且是苯基基团，具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团，具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团，环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团，前提条件是所有 R^4 中 15 至 60 摩尔%是苯基基团，所有 R^4 中 3 至 30 摩尔%是烯基基团，并且所有 R^4 中 5 至 30 摩尔%是环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团 R^5 是氢原子或具有 1 到 6 个碳原子的烷基基团；“f”、“g”、“h”、“i”，和“j”是分别满足下述条件的数值： $0 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g \leq 0.9$ ， $0 \leq h \leq 0.7$ ， $0 \leq i \leq 0.3$ ， $0 \leq j \leq 0.02$ ，且 $f+g+h+i = 1$ ，其量为 0.5 到 5.0 质量份每 100 质量份组分 (A) 到 (D) 的总量；

[0018] (F) 硅氢加成反应催化剂，其量足以加速组分 (A) 到 (C) 和组分 (E) 中的烯基与在组分 (D) 中的与硅原子键合的氢原子之间的硅氢加成反应；

[0019] (G) 白色颜料，其量为至少 25 质量份每 100 质量份的组分 (A) 到 (F) 总量；以及

[0020] (H) 不同于白色颜料的无机填料，其量为至少 40 质量份每 100 质量份的组分 (A) 到 (F) 总量；

[0021] 其中组分 (G) 和 (H) 的总量含量不超过 300 质量份每 100 质量份的组分 (A) 到 (F) 的总量。

[0022] 此外，本发明的固化产物通过固化上述可固化有机硅组合物被典型地提供。

[0023] 而且，本发明的一种光学半导体装置的特征在于包括：光学半导体元件；用于与该元件电连接的引线框；以及光反射材料，其与该引线框接触，用于反射从该元件中发射的光；其中，该光反射材料是由可固化有机硅组合物的固化产物形成的。

[0024] 本发明的效果

[0025] 本发明的可固化有机硅组合物具有优异的成型性，并且固化时，特性地形成固化产物，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，且具有高的光反射率和优异的尺寸稳定性。此外，本发明的固化产物在热或光作用下具有低的变色或机械强

度的下降,并且具有高的光反射率。而且,本发明的光学半导体装置中,光反射材料良好地粘结到引线框。

附图说明

[0026] 图 1 是作为本发明的光学半导体装置一个实例的 LED 的横截面图。

具体实施方式

[0027] 首先,对本发明的可固化有机硅组合物进行详细说明。

[0028] 组分 (A) 是本发明组合物的主要组分,并且是由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷:

[0029] $(R^1_3SiO_{1/2})_a(R^1_2SiO_{2/2})_b(R^1SiO_{3/2})_c(SiO_{4/2})_d(R^2O_{1/2})_e$

[0030] 在该式中, R^1 是相同的或不同的,并且是苯基基团、具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团、或具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团。 R^1 的烷基基团的实例包括甲基基团、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 的烯基基团的实例包括乙烯基基团、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 中,苯基基团的含量在 30 至 80 摩尔%的范围内,且优选为在 40 至 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,在所有 R^1 中烯基基团的含量在 5 至 20 摩尔%的范围内。当烯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。

[0031] 此外,式中 R^2 是氢原子或具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团。 R^2 的烷基基团的实例包括甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团和己基基团。

[0032] 此外,式中“a”是表示由通式 $R^1_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是满足 $0 \leq a \leq 0.3$,且优选为 $0 \leq a \leq 0.25$ 的数值。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”是表示由通式 $R^1_2SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是满足 $0 \leq b \leq 0.7$,且优选为 $0 \leq a \leq 0.6$ 的数值。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”是表示由通式 $R^1SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是满足 $0.3 \leq c \leq 0.9$,且优选为 $0.35 \leq c \leq 0.85$ 的数值。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。并且,“d”是表示由通式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是满足 $0 \leq d \leq 0.1$ 的数值。当“d”的值小于或等于上述范围的上限时,所得的固化产物的机械强度良好。并且,“e”是表示由通式 $R^2O_{1/2}$ 表示的单元的分数数值,且是满足 $0 \leq e \leq 0.1$ 的数值。当“e”的值小于或等于上述上限值时,所得的固化产物在室温下的硬度良好。此外,式中“a”、“b”、“c”和“d”的总和是 1。

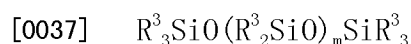
[0033] 组分 (B) 是用来改善本发明组合物的处理和可加工性,以及调整所得固化产物的硬度的组分。成分 (B) 是有机聚硅氧烷,其具有 10 或更少的硅原子,并且没有环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团,其中,在此组分中,所有与硅原子键合的有机基团中 30 至

60 摩尔%是具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团。组分 (B) 的烯基基团的实例包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团和己烯基基团。虽然在组分 (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,但所述基团的实例为甲基基团和苯基基团,优选为甲基基团。组分 (B) 中所有与硅原子键合的有机基团中 30 至 60 摩尔%是具有 2 至 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,所得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。

[0034] 组分 (B) 的实例包括 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷、四(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷、甲基三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷和苯基三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷。

[0035] 在本发明的组合物中,对每 100 质量份的组分 (A),组分 (B) 的含量在 5 至 50 质量份的范围内,且优选在 5 至 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,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。

[0036] 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:



[0038] 在该式中, R^3 是相同或不同的,且为苯基基团、具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团或具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团。 R^3 的烷基基团的实例包括甲基基团、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 的烯基基团的实例包括乙烯基基团、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 至 70 摩尔%的范围内,且优选在 40 至 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,所得的固化产物的机械强度良好。另一方面,当苯基基团的含量大于或等于上述上限值时,所得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。

[0039] 在该式中,“m”是 10 至 100 范围内的整数,且优选为 10 至 50 范围内的整数。当“m”大于或等于上述范围的下限时,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,得到的组合物的处理和可加工性良好。

[0040] 在本发明的组合物中,每 100 质量份的组分 (A),组分 (C) 的含量在 0 至 40 质量份的范围内,且优选为在 0 至 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。

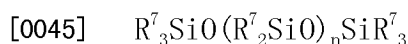
[0041] 组分 (D) 是本发明组合物的交联剂,且是分子中具有至少 2 个与硅原子键合的氢原子的有机聚硅氧烷,其中,在组分 (D) 中,所有与硅原子键合的有机基团中 20 至 70 摩尔%是苯基基团。组分 (D) 一分子中与硅原子键合的氢原子的数目大于或等于 2。如果与硅原子键合的氢原子的数目是这样的,用于固化的交联就足够了,并且所得的固化产物的硬度良好。在组分 (D) 中,与硅键合的有机基团的实例包括无不饱和脂族键的一价烃基,例如烷基基团,如甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、戊基基团、己基基团、庚基基团、环戊基基团、环己基基团、环庚基基团、等等;芳基基团,如苯基基团、甲苯基基团、二甲苯基

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 个碳原子的烷基是优选的。组分 (D) 中，所有与硅原子键合的有机基团中 20 至 70 摩尔% 是苯基基团。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时，所得固化产物的机械强度良好。

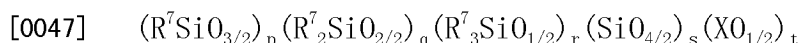
[0042] 组分 (D) 的实例包括由下述通式表示的有机三硅氧烷：



[0044] 由下述通式表示的直链有机聚硅氧烷：



[0046] 以及由下述平均单元式表示的支链有机聚硅氧烷：



[0048] 在该式中， R^6 是相同的或不同的，且为苯基基团或具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团。 R^6 的烷基基团的实例包括甲基基团、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^6 中苯基基团的含量在 30 至 70 摩尔% 的范围内。

[0049] 在该式中， R^7 是相同的或不同的，且为氢原子、苯基基团或具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团。在该式中，至少两个 R^7 是氢原子。 R^7 的烷基的实例包括甲基基团、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，所有 R^7 中苯基基团的含量在 30 至 70 摩尔% 的范围内。

[0050] 该式中，“n”是 5 至 1,000 范围内的整数该式中，“p”是正数，“q”是 0 或正数，“r”是 0 或正数，“s”是 0 或正数，并且“t”是 0 或正数。并且，“q/p”的比值是 0 至 10 范围内的数值。“r/p”的比值是 0 至 5 范围内的数值。“s/(p+q+r+s)”的比值是 0 至 0.3 范围内的数值。“t/(p+q+r+s)”的比值是 0 至 0.4 范围内的数值。

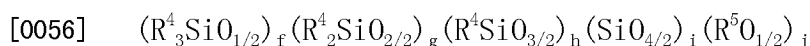
[0051] 组分 (D) 的所有成分或组分 (D) 的主要成分优选为由下述通式表示的有机三硅氧烷：



[0053] 组分 (D) 中所述有机三硅氧烷的含量优选为至少 50 质量%。

[0054] 本发明组合物中组分 (D) 的含量使得，每 1 摩尔组分 (A) 至 (C) 和组分 (E) 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为 0.5 至 2.0 摩尔，且优选为 0.5 至 1.5 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。

[0055] 组分 (E) 是本组合物的附着力促进剂，并且是由以下平均单元式表示的有机聚硅氧烷：



[0057] 在该式中， R^4 是相同或不同的，且为苯基基团，具有 1 至 6 个碳原子的烷基基团，具有 2 至 6 个碳原子的烯基基团，环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团。 R^4 烷基基团的实例包括甲基基团、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^4 的烯基基团的实例包括乙烯基基团、烯丙基基团、丁烯基基团、戊烯基基团和己烯基基团。 R^4 的环氧丙氧基烷基基团的实例包括 3- 环氧丙氧基丙基基团以及 4- 环氧丙氧基丁基基团。 R^4 的环氧环己基烷基基团的实例包括 2-(3, 4- 环氧环己基) 乙基基团以及 3-(3, 4- 环氧环己基) 丙基基团。在该式中，在所有 R^4 中，苯基基团的含量在 15 到 60 摩

尔%的范围内,且优选为在 20 到 50 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,所得的固化产物的附着性和反射率良好。当苯基基团的含量为小于或等于上述上限时,所得的固化产物附着性和耐热性良好。在该式中,在所有 R^4 中烯基基团的含量在 3 至 30 摩尔%的范围内,且优选为在 5 至 20 摩尔%的范围内。在烯基基团的含量在上述范围内时,所得的固化产物的附着性良好。而且,在所有 R^4 中,环氧丙氧基烷基基团或环氧环己基烷基基团的含量在 5 到 30 摩尔%的范围内,且优选为在 10 到 20 摩尔%的范围内。在包含环氧基的有机基团的含量大于或等于上述范围的下限时,所得的固化产物对金属的附着性良好。在包含环氧基的有机基团的含量小于或等于上述上限时,耐热性良好。

[0058] 此外,该式中 R^5 是氢原子或具有 1 到 6 个碳原子的烷基基团。 R^5 的烷基基团的实例包括甲基基团、乙基基团、丁基基团、戊基基团和己基基团。

[0059] 此外,式中,“f”是表示由通式 $R^4_3SiO_{1/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是满足 $0 \leq f \leq 0.5$,且优选为 $0 \leq f \leq 0.4$ 的数值。在“f”小于或等于上述范围的上限时,所得的固化产物的附着性良好。此外,在该式中,“g”是表示由通式 $R^4_2SiO_{2/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是满足 $0 \leq g \leq 0.9$,且优选为 $0 \leq g \leq 0.8$ 的数值。当“g”小于或等于上述范围的上限时,所得的固化产品的附着性良好。此外,“h”是表示由通式 $R^4SiO_{3/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是其满足 $0 \leq h \leq 0.7$,且优选为 $0 \leq h \leq 0.6$ 的数值。当“h”小于或等于上述范围的上限时,所得的固化产物的附着性良好。此外,“i”是表示由通式 $SiO_{4/2}$ 表示的硅氧烷单元的分数数值,且是满足 $0 \leq i \leq 0.3$,且优选为 $0 \leq i \leq 0.2$ 的数值。当“i”小于或等于上述范围的上限时,所得的固化产物的附着性良好。此外,“j”是表示由通式 $R^5O_{1/2}$ 表示的单元的分数数值,且是满足 $0 \leq j \leq 0.02$ 的数值。当“j”小于或等于上述范围的上限时,该组合物的储存稳定性和使用寿命良好。而且,该式中“f”,“g”,“h”和“i”的总和为 1。

[0060] 每 100 质量份的组分 (A) 到 (D) 的总量,本发明组合物中组分 (E) 的含量在 0.5 到 5.0 质量份的范围内,且优选为在 1.0 到 3.0 质量份的范围内当组分 (E) 含量小于或等于上述范围的上限时,所得的固化产物的耐热性良好。在组分 (E) 的含量大于或等于上述范围的下限时,所得的固化产物的附着性良好。

[0061] 组分 (F) 是硅氢加成反应催化剂,其用于加速组分 (A) 到 (C) 以及组分 (E) 中的烯基基团与组分 (D) 中的与硅原子键合的氢原子之间的硅氢加成反应。组分 (F) 的实例包括铂类催化剂,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。铂类催化剂的实例包括铂细粉,氯铂酸,氯铂酸的醇溶液,铂-烯基硅氧烷络合物,铂-烯基络合物和铂-羰基络合物。特别优选铂-烯基硅氧烷络合物。烯基硅氧烷的实例包括 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷、烯基硅氧烷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,以及烯基硅氧烷的乙烯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 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。由于具有能够提高铂-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 1,3-二乙烯基-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,1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二硅氧烷,1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷,1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷,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。

[0062] 对组合物中的组分 (F) 的含量没有特别的限制,只要其量足以加速组分 (A) 至 (C) 以及组分 (E) 中烯基基团与组分 (D) 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,组分 (F) 中的金属原子的含量,优选为 0.01 到 500ppm,进一步优选为 0.01 到 100ppm,特别优选为 0.01 到 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。

[0063] 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,并用于提高光反射率。组分 (G) 的优选实例包括金属氧化物,如氧化钛、氧化铝、氧化锌、氧化锆、氧化镁等;硫酸钡、硫酸锌等;且特别优选氧化钛和氧化锌。

[0064] 虽然对组分 (G) 的形状和平均粒径没有特别的限制,但平均粒径优选在 0.05 至 10.0 微米范围内,且进一步优选在 0.1 至 5.0 微米范围内。为了提高白色颜料与树脂和无机填料的相容性和分散能力,可以用硅烷偶联剂、二氧化硅、氧化铝等等进行对白色颜料表面处理。

[0065] 每 100 质量份的组分 (A) 到 (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,固化产物的光反射率良好。

[0066] 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,并用于赋予所述组合物合适的粘度。组分 (H) 的无机填料的实例为球状二氧化硅、非球状二氧化硅、玻璃纤维、云母和碳酸钙。球状二氧化硅的实例包括干法二氧化硅,沉淀二氧化硅,熔融二氧化硅,和煅制二氧化硅。球状二氧化硅的实例包括石英粉末和玻璃珠。玻璃纤维的实例包括切碎的玻璃纤维和磨碎的玻璃纤维。

[0067] 虽然对组分 (H) 的无机填料的平均粒径没有特别的限制,但是就球状来说,平均粒径优选在 0.1 至 20 微米的范围内,进一步优选在 0.5 至 10 微米的范围。就纤维来说,纤维直径优选在 1 至 50 微米的范围内,进一步优选为在 5 至 20 微米的范围内。纤维长度优选为在 5 至 500 微米的范围内,进一步优选为在 10 至 300 微米的范围内。

[0068] 每 100 质量份的组分 (A) 到 (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,所得的固化产物的线性膨胀系数低,且尺寸稳定性好。

[0069] 每 100 质量份的组分 (A) 到 (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时,得到的组合物的粘度好。

[0070] 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-炔等;以及 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。虽然未限制该反应抑制剂的含量,但在本发明组合物中的含量,以质量单位计,优选的范围为 1 到 5,000ppm。

[0071] 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、硅酮树脂等的有机树脂粉末；巴西棕榈蜡、金属硬脂酸盐、甲基硅油，或类似的脱模剂；和热稳定剂，阻燃剂，溶剂等。

[0072] 虽然没有对本发明组合物的 25℃ 下的粘度进行特别的限制，但所述粘度优选的范围为 2 至 200Pa·s，进一步优选的范围为 3 至 120Pa·s，且特别优选的范围为 5 至 80Pa·s。当粘度大于或等于上述范围的下限时，所得到的模塑制品的毛边的发生被抑制。当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。

[0073] 虽然没有对本发明的固化产物的硬度进行特别的限制，但按照 JIS K7215-1986 “对塑料硬度计硬度的测试方法 (Testing Methods for Durometer Hardness of Plastics)” 中规定的 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，并且固化产物的抗变形性增大。虽然没有对本发明组合物的固化产物的抗弯强度进行特别的限制，但按照 JIS K 6911-1995 “热固性塑料的一般测试方法 (General Testing Methods of Thermosetting Plastics)” 规定的抗弯强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。当抗弯强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，并且固化产物变得对裂纹等现象有抗性。

[0074] 虽然没有对固化产物的反射率进行特别的限制，但根据 JIS K 7375:2008 “塑料 - 总光透射率和反射率的测定 (Plastics-Determination of Total Luminous Transmittance and Reflectance)” 中规定的方法测量总光反射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，但按照 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 (Testing Method for Linear Thermal Expansion Coefficient of Plastics by Thermomechanical Analysis)” 中规定的方法测量的在 25 到 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/℃。

[0075] 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。加热温度优选的范围为 50 到 200℃，且进一步优选的范围为 100 到 150℃。本发明组合物的模塑方法例如传递模塑、注射模塑和压缩模塑。

[0076] 本发明组合物的固化产物对于各种衬底显示良好的附着性，并且其特征尤其在于，对于金属引线框的附着性高。例如，作为由晶片剪切试验确定的晶片抗切强度所测量的这种附着力优选为大于或等于 5N/mm²，特别优选为大于或等于 8N/mm²。

[0077] 本发明的固化产物将在下面详细地描述。

[0078] 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。

[0079] 本发明的光学半导体装置将在下面详细地描述。

[0080] 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，用于与该元件电连接的引线框，以及光反射材料，其与所述引线框接触，用于反射从该元件中发射的光；其中，该光反射材料是由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。在该光学半导体装置中的引线框的材料例子有银、镍、铝、铜、镀银铜等。而且，光反射材料用作光学半导体装置的封装材料。

[0081] 图 1 示出了作为本发明的半导体装置的一个实例的表面安装型 LED 的横截面图。在图 1 所示的 LED 中,光学半导体元件 1 通过芯片接合 (die bonding) 材料芯片接合到引线框 2,引线框 2,3 和该光学半导体元件 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构成的固化产物组成的光反射材料 5 存在于此光学半导体元件 1 的所有周边 (除了其上部之外)。处于此光反射材料 5 中的所述光学半导体元件 1 由密封剂 6 密封。

[0082] 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) 通过所述可固化有机硅组合物的压缩模塑或传递模塑形成集成有引线框 2,3 的光反射材料 5,(2) 使用芯片接合材料将该光学半导体元件 1 芯片接合到引线框 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。

[0083] 实施例

[0084] 将用实施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。粘度值是在 25℃ 的值。此外,在式中,“Me”,“Ph”,“Vi”,和“Ep”分别代表甲基基团,苯基基团,乙烯基基团和 3-环氧丙氧基丙基基团。固化产物特性的测量以下面描述的方式进行。

[0085] [硬度]

[0086] 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。

[0087] [抗弯强度]

[0088] 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。

[0089] [总光反射率]

[0090] 固化产物的总光反射率是用 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。

[0091] [线性膨胀系数]

[0092] 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试方法”中规定的方法来测量的。

[0093] [晶片抗切强度]

[0094] 一块 25mm×75mm 铝板上 5 个位置,使用分配器将大概 100mg 的可固化的有机硅组合物涂覆每个位置。一块 1mm 厚且 6mm 方的铝晶片位于组合物上,并且该组件由 1kg 的板压力接合。随后,该组件在 150℃ 的温度下加热 2 个小时,并且该可固化的有机硅组合物被固化。在组件冷却到室温之后,使用剪切强度测量装置 (Bond Tester SS-100KP,由 Seishin Trading 有限公司 (Seishin Trading Co.,Ltd.) 制造) 测量晶片抗切强度。而且,通过上述方式测量镀银钢晶片对镀银钢板的晶片抗切强度。

[0095] 此外,通过以下方式评估光反射材料对光学半导体装置的引线框的附着性。

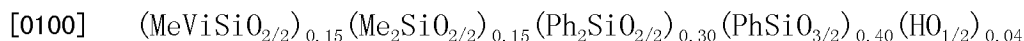
[0096] [对引线框的附着性]

[0097] 通过使可固化有机硅组合物转移模塑,生产出一个光学半导体装置的壳体,其具有通过整合的方式模塑到镀银引线框中的光反射材料。从视觉上观察到这个壳体的光反射

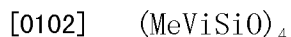
材料对引线框的接合状态。

[0098] [实践例 1]

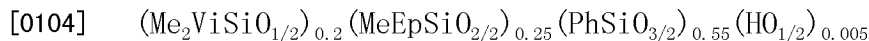
[0099] 将 100 质量份由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷：



[0101] 25 质量份由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷：



[0103] 2.0 质量份由下述平均单元式表示的包含环氧基的聚硅氧烷：



[0105] 62 质量份由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：

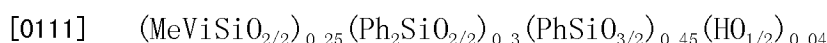


[0107] 其量为, 对每 1 摩尔的上述甲基乙烯基苯基聚硅氧烷, 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷, 和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 1 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 铂的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷溶液, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 3.5ppm 的铂金属, 1- 乙炔基 -1- 环己醇, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 200ppm, 100 质量份的具有 0.2 微米的平均初级颗粒直径的二氧化钛 (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 38Pa · s。

[0108] 将该组合物在 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 76, 抗弯强度为 8.5MPa, 总光反射率为 94.5%, 且线性膨胀系数为 118ppm/℃。对铝板的晶片抗切强度为 9.8N/mm², 且对镀银钢板的晶片抗切强度为 8.2N/mm²。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120℃ 通过与引线框整合模塑, 获得没有毛边、空隙以及剥离的良好模塑产品。

[0109] [实践例 2]

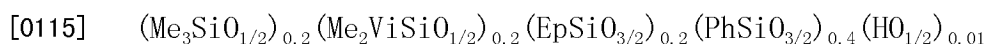
[0110] 将 100 质量份由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷：



[0112] 37.5 质量份的由下述式表示的苯基三 (二甲基乙烯基甲硅烷氧基) 硅烷：



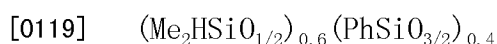
[0114] 3.0 质量份由下述平均单元式表示的含有环氧基的聚硅氧烷：



[0116] 87 质量份由下述平均单元式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：



[0118] 其含量为, 对每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷, 苯基三 (二甲基乙烯基甲硅烷氧基) 硅烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 1.0 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：

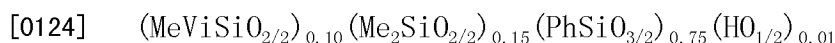


[0120] 其量为,对每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷,苯基三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量,提供 0.13 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液,其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 3.5ppm 的铂金属,1-乙炔基-1-环己醇,其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 200ppm,80 质量份的具有 0.24 微米的平均初级颗粒直径的二氧化钛(TIPAQUE R-630,由 Ishihara Sangyo Kaisha 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 10.2Pa·s。

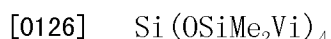
[0121] 将得到的组合物在 150℃加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 81,抗弯强度为 20MPa,总光反射率为 95.3%,以及线性膨胀系数为 96ppm/℃。对铝板的晶片抗切强度为 14N/mm²,且对镀银钢板的晶片抗切强度为 12N/mm²。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120℃通过与引线框整合模塑,获得没有毛边、空隙以及剥离的良好模塑产品。

[0122] [实践例 3]

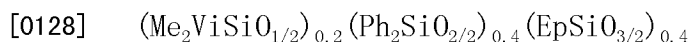
[0123] 将 100 质量份由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷:



[0125] 37 质量份的由下述式表示的四(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷:



[0127] 6.0 质量份由下述平均单元式表示的含有环氧基的聚硅氧烷:



[0129] 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:

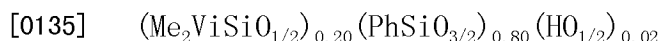


[0131] 其量为对每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷,四(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量,提供 1.1 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子,铂的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物的 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷溶液,其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 3.5ppm 的铂金属,1-乙炔基-1-环己醇,其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 200ppm,80 质量份的具有 0.24 微米的平均初级颗粒直径的二氧化钛(TIPAQUE R-630,由 Ishihara Sangyo Kaisha Ltd. 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 7.8Pa·s。

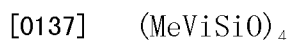
[0132] 将得到的组合物在 150℃加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 83,抗弯强度为 17MPa,总光反射率为 93.4%,以及线性膨胀系数为 89ppm/℃。对铝板的晶片抗切强度为 13N/mm²,且对镀银钢板的晶片抗切强度为 11N/mm²。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120℃通过与引线框整合模塑,获得没有毛边、空隙以及剥离的良好模塑产品。

[0133] [实践例 4]

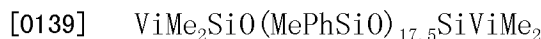
[0134] 将 100 质量份由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷：



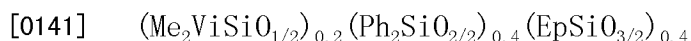
[0136] 8 质量份由下述式表示的 1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷：



[0138] 20 质量份由下述式表示的二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷：



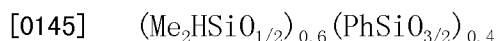
[0140] 5.0 质量份由下述平均单元式表示的含有环氧基的聚硅氧烷：



[0142] 86.5 质量份由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：



[0144] 其量为对每 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, 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 0.78 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 7.5 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：

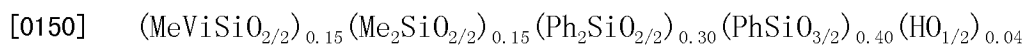


[0146] 其量为对每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷、1, 3, 5, 7- 四甲基 -1, 3, 5, 7- 四乙烯基环四硅氧烷和二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 0.17 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 铂的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷络合物的 1, 3- 二乙烯基 -1, 1, 3, 3- 四甲基二硅氧烷溶液, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 5ppm 的铂金属, 1- 乙炔基 -1- 环己醇, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 250ppm, 110 质量份的具有 0.2 微米的平均初级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 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 100Pa · s。

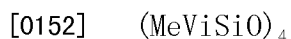
[0147] 将得到的组合物在 150℃ 加热 2 小时形成固化产物。所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 84, 抗弯强度为 19MPa, 总光反射率为 95.3%, 以及线性膨胀系数为 76ppm/℃。对铝板的晶片抗切强度为 12N/mm², 且对镀银钢板的晶片抗切强度为 10N/mm²。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120℃ 通过与引线框整合模塑, 获得没有毛边、空隙以及剥离的良好模塑产品。

[0148] [比较例 1]

[0149] 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：



[0151] 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：



[0153] 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：

[0154] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0155] 其量为对每 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,提供 0.9 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,其含量为在本发明组合中提供以质量单位计 3.5ppm 的铂金属,1-乙炔基-1-环己醇,其含量为在本发明组合中提供以质量单位计 200ppm,100 质量份的具有 0.2 微米的平均初级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 39Pa·s。

[0156] 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,总光反射率为 94.5%,以及线性膨胀系数为 121ppm/℃。对铝板的晶片抗切强度为 3.4N/mm²,且对镀银钢板的晶片抗切强度为 2.2N/mm²。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120℃ 通过与引线框整合模塑,获得没有毛边以及空隙的模塑产品,但是在引线框与光反射材料的接触部分观察到剥离。

[0157] [比较例 2]

[0158] 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:

[0159] $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.25}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.3}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.45}(\text{HO}_{1/2})_{0.04}$

[0160] 37.5 质量份的由下述式表示的苯基三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷:

[0161] $(\text{ViMe}_2\text{SiO})_3\text{SiPh}$

[0162] 3.0 质量份由下述平均单元式表示的含有环氧基的聚硅氧烷:

[0163] $(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.2}(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.2}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.2}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}(\text{MeO}_{1/2})_{0.3}$

[0164] 85 质量份由下述式表示的 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三硅氧烷:

[0165] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0166] 其量为对每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷,苯基三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量,提供 1.0 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:

[0167] $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0168] 其量为对每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷,苯基三(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量,提供 0.1 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,其含量为在本发明组合中提供以质量单位计 3.5ppm 的铂金属,1-乙炔基-1-环己醇,其含量为在本发明组合中提供以质量单位计 200ppm,80 质量份的具有 0.24 微米的平均初级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 $9.8\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0169] 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 14MPa , 总光反射率为 95.2%, 以及线性膨胀系数为 $98\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。对铝板的晶片抗切强度为 $7.0\text{N}/\text{mm}^2$, 且对镀银钢板的晶片抗切强度为 $6.2\text{N}/\text{mm}^2$ 。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120°C 通过与引线框整合模塑, 获得没有毛边、空隙以及剥离的良好模塑产品。然而, 在该组合物在室温下搁置 24 小时并且通过相同的方式进行模塑之后, 获得在光反射材料中具有多个空隙的模塑产品。检查粘度并发现粘度已上升为非常高的值, 即, 大于或等于 $250\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0170] [比较例 3]

[0171] 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:

[0172] $(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.10}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.75}(\text{HO}_{1/2})_{0.01}$

[0173] 37.5 质量份的由下述式表示的四(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷:

[0174] $\text{Si}(\text{OSiMe}_2\text{Vi})_4$

[0175] 92 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:

[0176] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0177] 其量为对每 1 摩尔的上述的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷, 四(二甲基乙烯基甲硅烷氧基)硅烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 1.1 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, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 3.5ppm 的铂金属, 1 乙炔基-1-环己醇, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 200ppm, 80 质量份的具有 0.24 微米的平均初级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 $9.4\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

[0178] 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 82, 抗弯强度为 16MPa , 总光反射率为 93.3%, 以及线性膨胀系数为 $85\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。对铝板的晶片抗切强度为 $3.3\text{N}/\text{mm}^2$, 且对镀银钢板的晶片抗切强度为 $1.0\text{N}/\text{mm}^2$ 。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120°C 通过与引线框整合模塑, 获得没有毛边以及空隙的模塑产品, 但是在引线框与光反射材料的接触部分观察到剥离。

[0179] [比较例 4]

[0180] 将 100 质量份由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷:

[0181] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.80}(\text{HO}_{1/2})_{0.02}$

[0182] 8 质量份由下述式表示的 1, 3, 5, 7-四甲基-1, 3, 5, 7-四乙烯基环四硅氧烷:

[0183] $(\text{MeViSiO})_4$

[0184] 20 质量份由下述式表示的二甲基乙烯基甲硅烷氧基-封端的聚甲基苯基硅氧烷:

[0185] $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiViMe}_2$

[0186] 0.5 质量份由下述平均单元式表示的含有环氧基的聚硅氧烷:

[0187] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.2}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.4}$,

[0188] 35 质量份由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：

[0189] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0190] 其量为对每 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, 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 0.77 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 7.5 质量份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：

[0191] $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0192] 其量为对每 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, 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 0.18 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, 其含量为在本发明组合中提供以质量单位计 5ppm 的铂金属, 1- 乙炔基 -1- 环己醇, 其含量未在本发明组合中提供以质量单位计 250ppm, 110 质量份的具有 0.2 微米的平均初级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) 混合制备可固化有机硅组合物, 其粘度为 100Pa · s。

[0193] 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 84, 抗弯强度为 19MPa, 总光反射率为 95.3%, 以及线性膨胀系数为 76ppm/°C。对铝板的晶片抗切强度为 5.0N/mm², 且对镀银钢板的晶片抗切强度为 2.9N/mm²。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120°C 通过与引线框整合模塑, 获得没有毛边, 空隙以及剥离的模塑产品。但是在引线框与光反射材料的接触部分观察到剥离。

[0194] [比较例 5]

[0195] 将 100 质量份由下述平均单元式表示的甲基乙烯基苯基聚硅氧烷：

[0196] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.20}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.80}(\text{HO}_{1/2})_{0.02}$

[0197] 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：

[0198] $(\text{MeViSiO})_4$

[0199] 20 质量份由下述式表示的二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷：

[0200] $\text{ViMe}_2\text{SiO}(\text{MePhSiO})_{17.5}\text{SiViMe}_2$

[0201] 12 质量份由下述平均单元式表示的包含环氧基的聚硅氧烷：

[0202] $(\text{Me}_2\text{ViSiO}_{1/2})_{0.2}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.4}(\text{EpSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0203] 38 质量份由下述式表示的 1, 1, 5, 5- 四甲基 -3, 3- 二苯基三硅氧烷：

[0204] $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$

[0205] 其量为对每 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, 二甲基乙烯基甲硅烷氧基 - 封端的聚甲基苯基硅氧烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 0.78 摩尔的此组分中的与硅原子键合的氢原子, 8 质量份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：

[0206] $(\text{Me}_2\text{HSiO}_{1/2})_{0.6}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.4}$

[0207] 其量为对每 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, 二甲基乙烯基甲硅烷氧基-封端的聚甲基苯基硅氧烷和含有环氧基的聚硅氧烷中乙烯基基团的总量, 提供 0.18 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, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 5ppm 的铂金属, 1- 乙炔基-1- 环己醇, 其含量为在本发明组合物中提供以质量单位计 250ppm, 110 质量份的具有 0.2 微米的平均初级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) 混合制备可固化有机硅组合物, 其粘度为 86Pa · s。

[0208] 将得到的组合物在 150℃ 加热 2 小时形成固化产物。T 所述固化产物的 D 型硬度计硬度为 83, 抗弯强度为 16MPa, 总光反射率为 95.2%, 以及线性膨胀系数为 78ppm/℃。对铝板的晶片抗切强度为 6.5N/mm², 且对镀银钢板的晶片抗切强度为 4.1N/mm²。转移模塑机和该组合物用于制造在图 1 中所示的光学半导体装置。在 120℃ 通过与引线框整合模塑, 获得没有毛边, 空隙以及剥离的模塑产品。但是在引线框与光反射材料的接触部分观察到剥离。

[0209] 工业实用性

[0210] 本发明的可固化有机硅组合物具有良好的可成形性, 并且固化产物对用于引线框中的金属具有良好的附着性。因此, 本发明的可固化有机硅组合物适合于用作发光二极管的白色外壳材料。

[0211] 标记描述

[0212] 1 光学半导体元件

[0213] 2 引线框

[0214] 3 引线框

[0215] 4, 4' 接合线

[0216] 5 由固化有机硅构成的光反射材料

[0217] 6 密封剂

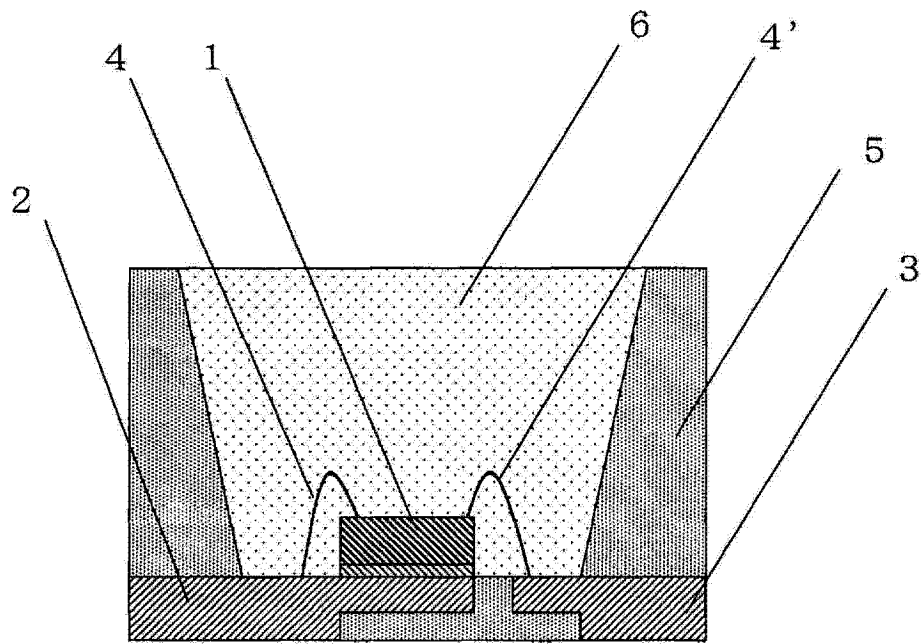


图 1