



(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 201525073 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：104108949

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 20 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08G77/20 (2006.01)

H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2011/04/21

日本

2011-094922

2012/02/20

日本

2012-034100

(71)申請人：J S R 股份有限公司 (日本) JSR CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：中西康二 NAKANISHI, KOUJI (JP)；田崎太一 TAZAKI, TAICHI (JP)；長谷川公一 HASEGAWA, KOUICHI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：1 共 32 頁

(54)名稱

聚矽氧烷

POLYSILOXANE

(57)摘要

一種硬化性組成物，其係含有：具有烯基及密接性基團的聚矽氧烷(A)、每 1 分子中至少具有兩個與矽原子結合之氫原子的聚矽氧烷(B)(但聚矽氧烷(A)除外)、及矽氫化反應用催化劑(C)。其特徵為，以該硬化性組成物中所含之全部成分的含量的合計為 100 質量%時，聚矽氧烷(A)的含有比例為 40~90 質量%。

本發明的硬化性組成物，係可形成兼顧對基板或金屬配線等的高黏著性和 LED 等之初期亮度高的硬化物之氫矽烷系聚矽氧烷組成物。因此，用由該硬化性組成物所獲得的硬化物覆蓋半導體發光元件而獲得的光半導體裝置，其初期亮度高，且即使在受到熱循環的情況下，硬化物也不會從封裝剝落等，硬化物的黏著性高。

A curable composition, which is containing: polysiloxane (A) having alkenyl group and adhesive group, polysiloxane (B) having per molecule at least two hydrogen atom that is combined with silicon atom (but polysiloxane (A)), and catalyst (C) for the hydrosilylation reaction. It is characterized by the content ratio of polysiloxane (A) is 40 to 90 mass% when total content of all ingredients of the curable composition is 100 mass%.

The curable composition of the present invention is capable of forming a hydrosilyl series polysiloxane composition which is having both high adhesiveness for substrates or metal lines, and high Initial luminance of LED etc. Therefore, an optical semiconductor device which is obtained by covering the semiconductor light-emitting element by the cured article obtained from the curable composition, the initial luminance is high, even in the case of undergoing heat cycle, the cured article is having high adhesiveness and could not separate of package and the like.

發明摘要

※ 申請案號

※ 申請日

※IPC 分類

C08L 83/07 (2006.01)

C08L 83/14 (2006.01)

C08G 77/20 (2006.01)

H01L 33/56 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

聚矽氧烷

POLYSILOXANE

【中文】

一種硬化性組成物，其係含有：具有烯基及密接性基團的聚矽氧烷(A)、每 1 分子中至少具有兩個與矽原子結合之氫原子的聚矽氧烷(B)(但聚矽氧烷(A)除外)、及矽氫化反應用催化劑(C)。其特徵為，以該硬化性組成物中所含之全部成分的含量的合計為 100 質量%時，聚矽氧烷(A)的含有比例為 40~90 質量%。

本發明的硬化性組成物，係可形成兼顧對基板或金屬配線等的高黏著性和 LED 等之初期亮度高的硬化物之氫矽烷系聚矽氧烷組成物。因此，用由該硬化性組成物所獲得的硬化物覆蓋半導體發光元件而獲得的光半導體裝置，其初期亮度高，且即使在受到熱循環的情況下，硬化物也不會從封裝剝落等，硬化物的黏著性高。

【英文】

A curable composition, which is containing: polysiloxane (A) having alkenyl group and adhesive group, polysiloxane (B) having per molecule at least two hydrogen atom that is combined with silicon atom (but polysiloxane (A)), and catalyst (C) for the hydrosilylation reaction. It is characterized by the content ratio of polysiloxane (A) is 40 to 90 mass% when total content of all ingredients of the curable composition is 100 mass%.

The curable composition of the present invention is capable of forming a hydrosilyl series polysiloxane composition which is having both high adhesiveness for substrates or metal lines, and high Initial luminance of LED etc. Therefore, an optical semiconductor device which is obtained by covering the semiconductor light-emitting element by the cured article obtained from the curable composition, the initial luminance is high, even in the case of undergoing heat cycle, the cured article is having high adhesiveness and could not separate of package and the like.

【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)

聚矽氧烷

POLYSILOXANE

【技術領域】

【0001】本發明係有關於硬化性組成物、硬化物、光半導體裝置以及聚矽氧烷。

【先前技術】

【0002】半導體發光裝置(LED)的密封劑等所使用的矽氫化反應硬化型的聚矽氧烷組成物(以下亦稱為氫矽烷(hydrosilyl)系聚矽氧烷組成物)，被要求提高對LED封裝等之黏著性的技術。

【0003】作為圖謀提高氫矽烷系聚矽氧烷組成物之黏著性的技術，已知有在氫矽烷系聚矽氧烷組成物中添加含環氧基之聚矽氧烷等黏著促進劑的技術。

【0004】專利文獻1中記載了一種氫矽烷系聚矽氧烷組成物，其相對於作為主劑的有機聚矽氧烷100重量份，含有0.01~50重量份的作為黏著促進劑的具有烯基的含環氧基的聚矽氧烷。

【0005】專利文獻2中記載了一種氫矽烷系聚矽氧烷組成物，其相對於作為主劑之含有烯基和苯基的有機聚矽氧烷樹脂100重量份，含有0.01~20重量份的作為黏著促進劑的含環氧基的聚矽氧烷。

【0006】專利文獻 3 中記載了一種氫矽烷系聚矽氧烷組成物，其相對於作為主劑之包含烯基的有機聚矽氧烷成分 100 質量份，含有 0.01~10 質量份的作為黏著促進劑的具有烯基之含環氧基的聚矽氧烷。

先前技術文獻

專利文獻

【0007】

專利文獻 1 日本特開 2007-327019 號公報

專利文獻 2 日本特開 2007-008996 號公報

專利文獻 3 日本特開 2010-229402 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】爲了提高基板、金屬配線與密封劑的黏著性，有需要增加作為黏著促進劑之含環氧基的聚矽氧烷的環氧基含量。但是在使用較多這樣的黏著促進劑的情況下，有亮度降低之虞。

【0009】本發明的課題在於提供一種硬化性組成物，其爲氫矽烷系聚矽氧烷組成物，可形成能兼顧對基板或金屬配線等的黏著性和亮度的硬化物。

[解決課題之手段]

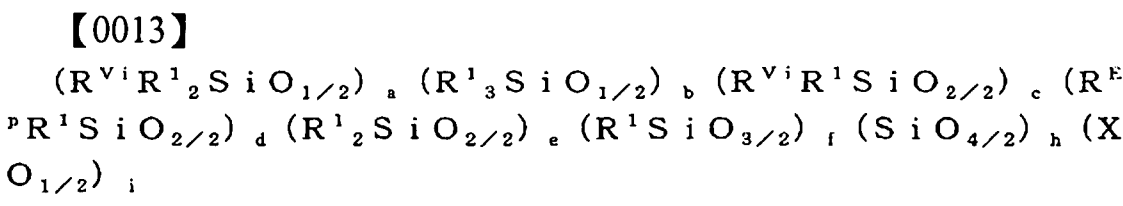
【0010】本發明爲一種硬化性組成物，其爲含有具有烯基及密接性基團的聚矽氧烷(A)、每 1 分子中至少具有兩個與矽原子結合的氫原子的聚矽氧烷(B)(但聚矽氧烷(A)除外)、及矽氫化反應用催化劑(C)的硬化性組成物，其特徵爲以該硬化性組成物中所含之全部成分的含量合

計為 100 質量%時，聚矽氧烷(A)的含有比例為 40~90 質量%。

【0011】在前述硬化性組成物中，以聚矽氧烷(A)中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，較佳為聚矽氧烷(A)中烯基的含量 3~50 莫耳%，密接性基團的含量較佳為 0.01~10 莫耳%。

【0012】前述硬化性組成物中，前述密接性基團較佳為具有環氧基的基團。

前述硬化性組成物中，前述聚矽氧烷(A)較佳為以下述化學式表示：



(式中， R^{Vi} 表示具有烯基的基團。 R^{Ep} 表示具有環氧基的基團。 R^1 各自獨立地表示 1 價的烴基(但具有烯基的基團除外)。X 表示氫原子或者碳原子數 1 至 3 的烷基。a 表示 0 以上的整數、b 表示 0 以上的整數、c 表示 0 以上的整數、d 表示 1 以上的整數、e 表示 0 以上的整數、f 表示 0 以上的整數、h 表示 0 以上的整數。i 表示 0 以上的整數。且 $a+c$ 為 1 以上的整數)。

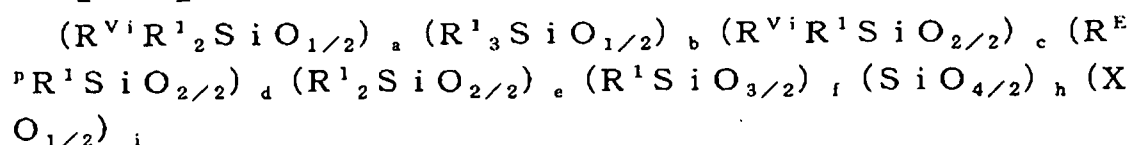
【0014】在前述硬化性組成物中，聚矽氧烷(A)具有芳基，並且以聚矽氧烷(A)中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，聚矽氧烷(A)中所含的芳基的含量較佳為 30~120 莫耳%。

【0015】其他的發明為一種硬化物，其特徵為係由前述的硬化性組成物獲得。

另外，其他的發明為一種光半導體裝置，其特徵為具有半導體發光元件和覆蓋該半導體發光元件之前述的硬化物。

【0016】另外，其他的發明為一種聚矽氧烷，係以下述化學式表示：

【0017】



(式中， R^{Vi} 表示具有烯基的基團。 R^{Ep} 表示具有環氧基的基團。 R^1 各自獨立地表示 1 價的烴基(但具有烯基的基團除外)。X 表示氫原子或者碳原子數 1 至 3 的烷基。a 表示 0 以上的整數、b 表示 0 以上的整數、c 表示 0 以上的整數、d 表示 1 以上的整數、e 表示 0 以上的整數、f 表示 0 以上的整數、h 表示 0 以上的整數。i 表示 0 以上的整數。且 $a+c$ 為 1 以上的整數)。

[發明之效果]

【0018】本發明的硬化性組成物為氫矽烷系聚矽氧烷組成物，其可形成能兼顧對基板或金屬配線等的黏著性和亮度的硬化物。

因此，以由該硬化性組成物獲得的硬化物覆蓋半導體發光元件而獲得之光半導體裝置，係為可靠性優異之光半導體裝置。

【圖式簡單說明】**【0019】**

圖 1 所示為光半導體裝置的一個具體例子的模式圖。

【實施方式】

[實施發明之形態]

< 硬化性組成物 >

【0020】本發明的硬化性組成物，其為含有具有烯基及密接性基團的聚矽氧烷(A)、每 1 分子中至少具有兩個與矽原子結合的氫原子的聚矽氧烷(B)(但聚矽氧烷(A)除外)、及矽氫化反應用催化劑(C)的硬化性組成物，其特徵為以該硬化性組成物中所含的全部成分的含量合計為 100 質量%時，聚矽氧烷(A)的含有比例為 40~90 質量%。

【0021】另外，在本發明中「聚矽氧烷」是指具有結合有 2 個以上的矽氧烷單元(Si-O)之分子骨架的矽氧烷。
[聚矽氧烷(A)]

聚矽氧烷(A)為具有烯基及密接性基團的聚矽氧烷。聚矽氧烷(A)為本組成物的主要成分，藉由與聚矽氧烷(B)的矽氫化反應而硬化，成為硬化物的主體。另外，聚矽氧烷(A)由於具有密接性基團，因此亦具有提高硬化物與 LED 封裝等之黏著性的功能。

【0022】作為聚矽氧烷(A)所具有的烯基，例如可列舉乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、戊烯基、庚烯基、己烯基以及環己烯基等。此等中較佳為乙烯基、烯丙基以及己烯基。

【0023】聚矽氧烷(A)中烯基的含量，以聚矽氧烷(A)中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，較佳為 3~50 莫耳%，更佳為 5~40 莫耳%，進一步更佳為 10~30 莫耳%。烯基的含量為前述範圍內時，聚矽氧烷(A)與聚矽氧烷(B)的矽氫化反應在適宜範圍引發，可獲得強度高的硬化物。

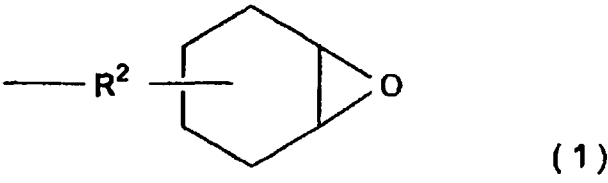
【0024】前述密接性基團，係指對成為半導體裝置等的基材等材料之金屬或有機樹脂等，具有密接性的基團。

作為聚矽氧烷(A)所具有的密接性基團，例如可列舉具有環氧基、亞硫醯基、異氰酸酯基、三烯丙基異氰酸酯基等的基團。

【0025】此等中，由於難以阻礙在硬化性組成物硬化時引起的矽氫化反應，並且形成能高度兼顧對基板、金屬配線等的黏著性和亮度的硬化物，較佳為具有環氧基的基團。

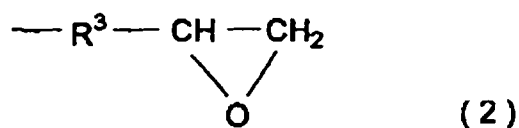
【0026】作為前述具有環氧基的基團，例如可列舉：環氧丙氧基，3-環氧丙氧基丙基等環氧丙氧基烷基，以及 3,4-環氧環戊基、3,4-環氧環己基、2-(3,4-環氧環戊基)乙基、以及 2-(3,4-環氧環己基)乙基等環氧環烷基等。作為前述具有環氧基的基團，具體可列舉以下述結構式(1)~(4)表示的基團。前述具有環氧基的基團為這樣的基團時，便可實現以毫米等級成型硬化物。

【0027】



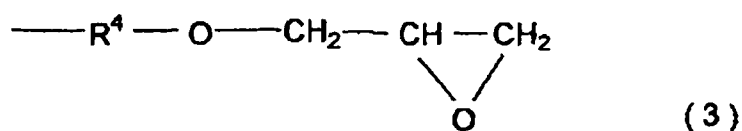
[結構式(1)中 R^2 表示亞甲基或者 2 價的碳原子數 2~10 的直鏈狀伸烷基或者碳原子數 3~10 的支鏈狀伸烷基。]

【0028】



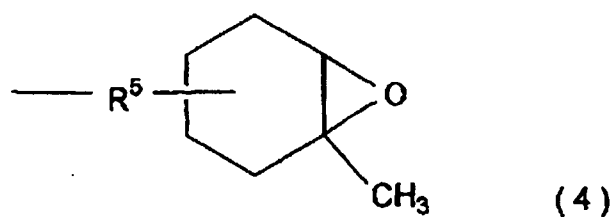
[結構式(2)中 R^3 表示亞甲基或者 2 價的碳原子數 2~10 的直鏈狀伸烷基或者碳原子數 3~10 的支鏈狀伸烷基。]

【0029】



[結構式(3)中 R^4 表示亞甲基或者 2 價的碳原子數 2~10 的直鏈狀伸烷基或者碳原子數 3~10 的支鏈狀伸烷基。]

【0030】



[結構式(4)中 R^5 表示亞甲基或者 2 價的碳原子數 2~10 的直鏈狀伸烷基或者碳原子數 3~10 的支鏈狀伸烷基。]

作為以結構式(1)表示的基團，具體可列舉 2-(3,4-環氧環己基)乙基等。

【0031】作為以結構式(2)表示的基團，具體可列舉縮水甘油基等。

作為以結構式(3)表示的基團，具體可列舉 3-環氧丙氧基丙基等。

【0032】作為以結構式(4)表示的基團，具體可列舉 2-(4-甲基-3,4-環氧環己基)乙基等。

聚矽氧烷(A)中的密接性基團的含量，以聚矽氧烷(A)中所含之全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，較佳為 0.01~10 莫耳%，更佳為 0.05~5 莫耳%，進一步更佳為 0.05~3 莫耳%。密接性基團的含量為前述範圍內時，可獲得由本組成物所獲得之硬化物與 LED 封裝等之間高黏著性以及亮度高的硬化膜。

【0033】本發明的硬化性組成物中所含的聚矽氧烷(A)的含量，以本組成物中所含的全部成分的含量的合計為 100 質量%時為 40~90 質量%，較佳為 50~85 質量%，更佳為 65~85 質量%。

【0034】在以往的氫矽烷系聚矽氧烷組成物中，為了提高黏著性，除了作為主劑的聚矽氧烷，另外添加相對於組成物全體 0.01~20 質量%左右的作為黏著促進劑之含環氧基的聚矽氧烷。相對於此，在本發明的硬化性組成物中，將含環氧基的聚矽氧烷之聚矽氧烷(A)作為主劑，其含量如前述那樣為 40~90 質量%。聚矽氧烷(A)的含量為前述範圍時，由本組成物所獲得的硬化物，具有對基板或金屬配線等的高黏著性，且在作為 LED 等密封材料使用的情況下維持 LED 等之高的初期亮度。

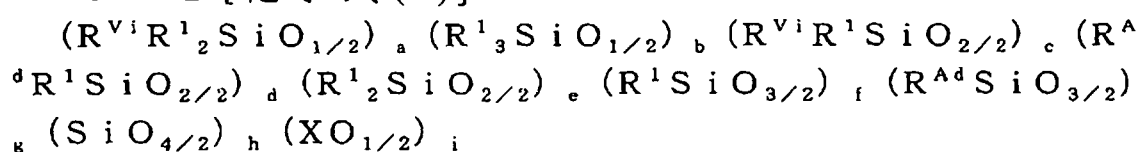
【0035】另外，聚矽氧烷(A)較佳為具有芳基。聚矽氧烷(A)具有芳基時，則表現出在作為 LED 密封材料使用

時可獲得高亮度之特性。以聚矽氧烷(A)中所含的全部Si原子的數目為100莫耳%時，聚矽氧烷(A)中所含的芳基的含量較佳為30~120莫耳%，更佳為50~110莫耳%，進一步更佳為70~100莫耳%。芳基的含量在30~120莫耳%的範圍內時，可從本組成物獲得亮度高、並且折射率高的硬化膜。作為前述芳基，可列舉苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等。

【0036】聚矽氧烷(A)之藉由凝膠滲透層析法測定的聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳在100~50000的範圍，更佳在500~5000的範圍。若聚矽氧烷(A)的重量平均分子量在前述範圍內，則在使用本組成物製造密封材料時容易處理，另外由本組成物獲得的硬化物具有作為光半導體密封材料之充分的材料強度及特性。

【0037】作為聚矽氧烷(A)，可列舉以下述化學式(1)表示的聚矽氧烷：

【0038】[化學式(1)]

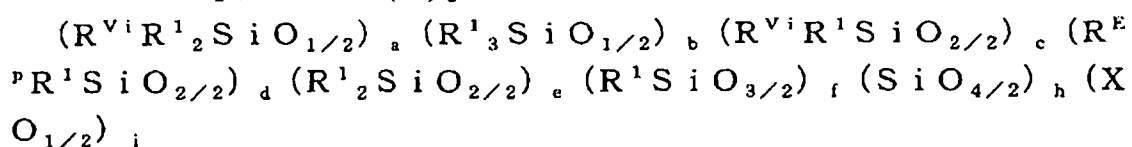


(式中， R^{Vi} 表示具有烯基的基團。 R^{Ad} 表示具有密接性基團的基團。 R^1 各自獨立地表示1價的烴基(但具有烯基的基團除外)。X表示氫原子或者碳原子數1至3的烷基。 a 表示0以上的整數、 b 表示0以上的整數、 c 表示0以上的整數、 d 表示0以上的整數、 e 表示0以上的整數、 f 表示0以上的整數、 g 表示0以上的整數、 h 表示0以上的整數。 i 表示0以上的整數。且 $a+c$ 為1以上的整數。 $d+g$ 為1以上的整數)。

【0039】相對於 a、b、c、d、e、f、g、h 以及 i 的合計，a 的比例，使前述合計為 100%時，較佳為 0%以上 60%以下，更佳為 5%以上 40%以下。b 的比例較佳為 0%以上 50%以下，更佳為 0%以上 20%以下。c 的比例較佳為 0%以上 30%以下，更佳為 0%以上 20%以下。d 的比例較佳為 0%以上 10%以下，更佳為 0%以上 5%以下。e 的比例較佳為 0%以上 50%以下，更佳為 0%以上 30%以下。f 的比例較佳為 20%以上 90%以下，更佳為 40%以上 80%以下。g 的比例較佳為 0%以上 10%以下，更佳為 0%以上 5%以下。h 的比例較佳為 0%以上 50%以下，更佳為 0%以上 30%以下。i 的比例較佳為 0%以上 10%以下，更佳為 0%以上 5%以下。且 a+c 的比例大於 0%，d+g 的比例大於 0%。

【0040】以化學式(1)所示的聚矽氧烷之中，以下述化學式(2)所示的聚矽氧烷係形成能高度兼顧對基板、金屬配線等的黏著性和亮度的硬化物，而較佳。

【0041】[化學式(2)]



(式中， R^{Vi} 表示具有烯基的基團。 R^{Ep} 表示具有環氧基的基團。 R^1 各自獨立地表示 1 價的烴基(但具有烯基的基團除外)。X 表示氫原子或者碳原子數 1 至 3 的烷基。a 表示 0 以上的整數、b 表示 0 以上的整數、c 表示 0 以上的整數、d 表示 1 以上的整數、e 表示 0 以上的整數、f 表示 0 以上的整數、h 表示 0 以上的整數。i 表示 0 以上的整數。且 a+c 為 1 以上的整數)

作為具有烯基的基團，例示與上述之具有烯基的基團相同的基團。作為具有密接性基團的基團，例示具有與上述之密接性基團相同之基團的基團。作為具有環氧基的基團，例示與上述之具有環氧基的基團相同的基團。作為 1 價的烴基，例示甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基等烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等芳基；苄基、苯乙基等芳烷基；氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氯丙基、九氟丁基乙基等取代烷基。

【0042】作為聚矽氧烷(A)的製造方法，可列舉：日本特開平 6-9659 號公報、日本特開 2003-183582 號公報、日本特開 2007-008996 號公報、日本特開 2007-106798 號公報、日本特開 2007-169427 號公報以及日本特開 2010-059359 號公報等中記載之周知的方法，例如，將成為各單元來源的氯矽烷、烷氧基矽烷共水解的方法，通過鹼金屬催化劑等將共水解物平衡化反應的方法等。

【0043】藉由使用這樣的聚矽氧烷，由本案之硬化性組成物獲得的硬化物可獲得必需的強度，表現與金屬或有機樹脂膜的密接性，而且也表現在作為 LED 密封材料使用時可獲得高亮度之特性。

[聚矽氧烷(B)]

聚矽氧烷(B)係為每 1 分子至少具有兩個與矽原子結合之氫原子的聚矽氧烷(但聚矽氧烷(A)除外)。即聚矽氧烷(B)其每 1 分子至少具有兩個的 Si-H 基(氫矽烷基)。聚矽氧烷(B)為對於聚矽氧烷(A)之交聯劑，藉由與聚矽氧烷(A)的矽氫化反應而形成硬化物。

【0044】作為聚矽氧烷(B)，若是在以往的氫矽烷系聚矽氧烷組成物作為交聯劑使用之的、每 1 分子至少具有兩個與矽原子結合之氫原子的聚矽氧烷，則可不受特別限制地使用。

【0045】作為聚矽氧烷(B)的具體例子，可列舉專利文獻 1~3 所記載的有機氫化聚矽氧烷等。

聚矽氧烷(B)例如可藉由周知的方法使苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷等烷氧基矽烷與 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷等氫化矽氧烷反應而獲得。

【0046】作為本發明的硬化性組成物中聚矽氧烷(B)的含量，相對於聚矽氧烷(A)中的烯基量，聚矽氧烷(B)中的與矽原子結合之氫原子量的莫耳比較佳為 0.1~5 的量，更佳為 0.5~2 的量，進一步更佳為 0.7~1.4 的量。如果聚矽氧烷(B)的含量在前述範圍內，那麼組成物的硬化充分進行，另外所獲得的硬化物可獲得充分的耐熱性。
[矽氫化反應用催化劑(C)]

矽氫化反應用催化劑(C)，係為聚矽氧烷(A)與聚矽氧烷(B)之矽氫化反應的催化劑。

【0047】作為矽氫化反應用催化劑(C)，若是在以往的氫矽烷系聚矽氧烷組成物作為矽氫化反應用催化劑使用的催化劑，則可不受特別限制地使用。

【0048】作為矽氫化反應用催化劑(C)的具體例子，可列舉鉑系催化劑、銻系催化劑、鈮系催化劑。從促進本組成物的硬化的觀點來看，此等中較佳為鉑系催化劑。作為鉑系催化劑，例如可列舉鉑-烯基矽氧烷錯合物等。

作為烯基矽氧烷，例如可列舉 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷等。特別是從錯合物的安定性的觀點來看，較佳為 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。

【0049】本發明之硬化性組成物中的矽氫化反應用催化劑(C)，使用使聚矽氧烷(A)與聚矽氧烷(B)之矽氫化反應現實地進行的量。

本發明的硬化性組成物，限於達成本發明之目的，除了前述成分以外，因應需要可含有例如，氣相二氧化矽、石英粉末等的微粒狀矽石；氧化鈦、氧化鋅等的無機填充劑；環-四甲基四乙烯基四矽氧烷等的延遲劑；二苯基雙(二甲基乙烯基矽烷氧基)矽烷、苯基三(二甲基乙烯基矽烷氧基)矽烷等稀釋劑；顏料；阻燃劑；耐熱劑；抗氧化劑等。

【0050】本發明的硬化性組成物，可藉由混合機等周知的方法將前述各成分均勻混合而製備。

本發明的硬化性組成物之 25℃ 下的黏度，較佳為 1~1000000mPa·s，更佳為 10~10000mPa·s。黏度在此範圍內時，本組成物的操作性提高。

【0051】本發明的硬化性組成物，可製備為單劑，也可分製為雙劑、而在使用時混合雙劑使用。也可因應需要而少量添加乙炔醇等硬化抑制劑。

< 硬化物 >

【0052】藉由使本發明的硬化性組成物硬化可獲得硬化物。藉由本發明的硬化性組成物將半導體元件密封，使其硬化，則可獲得密封材料之硬化物。

【0053】作為使本發明的硬化性組成物硬化的方法，例如可列舉：將硬化性組成物塗布於基板上後，以 $100\sim 180^{\circ}\text{C}$ 加熱 $1\sim 13$ 小時的方法等。

如前述，將本發明之硬化性組成物硬化而獲得的硬化物，對基板或金屬配線等的黏著性高，並且實現LED等之高初期亮度。

< 光半導體裝置 >

【0054】本發明的光半導體裝置，具有半導體發光元件和覆蓋該半導體發光元件的前述硬化物。本發明的光半導體裝置，通過將前述硬化性組成物覆蓋於半導體發光元件，使該組成物硬化而獲得。使硬化性組成物硬化的方法如上述。

【0055】作為光半導體裝置，可列舉LED(Light Emitting Diode，發光二極體)及LD(Laser Diode，雷射二極體)等。

圖1為本發明的光半導體裝置的一個具體例子的模式圖。光半導體裝置1具有電極6、設置於電極6上並藉由導線7與電極6以電連接的半導體發光元件2、以收納半導體發光元件2的方式而配置的反射器3、以及填充於反射器3而將半導體發光元件2密封的密封材料4。密封材料4係硬化本發明的硬化性組成物而獲得。密封材料4中分散有矽石、螢光體等的顆粒5。

【0056】如前述，將本發明的硬化性組成物硬化而獲得的密封材料，由於對反射器之材料的有機樹脂膜或電極之材料的金屬等之黏接力強，而即使在受到熱循環的

情況，密封材料也不會從 LED 封裝剝落。另外，前述密封材料維持 LED 等之高的初期亮度。即，可實現兼顧高的黏著性與高的初期亮度。

[實施例]

【0057】

(1)聚矽氧烷的合成

(1-1)聚矽氧烷的合成

[合成例 1] 聚矽氧烷(AR1)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 82g、苯基三甲氧基矽烷 525g、水 143g、三氟甲磺酸 0.4g 以及甲苯 500g，加熱回流 1 小時。冷卻後，分離去除下層，水洗上層的甲苯溶液層。在水洗後的甲苯溶液層中加入氫氧化鉀 0.4g，一邊從水分離管去除水一邊回流。水的去除結束後，濃縮至固體成分濃度為 75 質量%，再回流 5 小時。冷卻後，投入乙酸 0.6g 中和後，水洗過濾而獲得的甲苯溶液。其後，進行減壓濃縮而獲得聚矽氧烷(AR1)。以凝膠滲透層析法測定了(AR1)的聚苯乙烯換算重量平均分子量，為 2000。聚矽氧烷(AR1)的化學式為 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{75}$ (Vi 表示乙烯基、Me 表示甲基、Ph 表示苯基。下標數字表示 mol%)。

[合成例 2] 聚矽氧烷(A1)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 82g、水 143g、苯基三甲氧基矽烷 521g、三氟甲磺酸

0.4g 以及甲苯 500g，加熱回流 1 小時。冷卻後，分離去除下層，水洗上層的甲苯溶液層。在水洗後的甲苯溶液層中加入 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷 4g 和氫氧化鉀 0.5g 並加熱回流 1 小時。接著，將甲醇蒸餾去除，以共沸脫水去除過量的水。接著加熱回流 4 小時。反應後的甲苯溶液在冷卻後，以乙酸 0.6g 中和並水洗。去除水後，在減壓下將甲苯蒸餾去除濃縮而獲得了具有烯基 25 莫耳%以及環氧基 0.5 莫耳%(以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%)的聚矽氧烷(A1)。以凝膠滲透層析法測定了(A1)的聚苯乙烯換算重量平均分子量，為 2000。聚矽氧烷(A1)的化學式為 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{74.5}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_{0.5}$ (Vi 表示乙烯基、Me 表示甲基、Ph 表示苯基、Ep 表示環氧丙氧基丙基。下標數字表示 mol%)。以聚矽氧烷(A1)中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，烯基的含有比例為 25mol%，環氧基的含有比例為 0.5mol%，芳基的含有比例為 74.5mol%。

【0058】

[合成例 3] 聚矽氧烷(A2)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 82g、苯基三甲氧基矽烷 518g、水 143g、三氟甲磺酸 0.4g 以及甲苯 500g，加熱回流 1 小時。冷卻後，分離去除下層，水洗上層的甲苯溶液層。在水洗後的甲苯溶液層中加入 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷 8g 和氫

氧化鉀 0.5g 並加熱回流 1 小時。接著，將甲醇蒸餾去除，以共沸脫水去除過量的水。接著加熱回流 4 小時。反應後的甲苯溶液在冷卻後，用乙酸 0.6g 中和並水洗。去除水後，在減壓下將甲苯蒸餾去除濃縮而獲得了具有烯基 25 莫耳%以及環氧基 1 莫耳%(以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%)的聚矽氧烷(A2)。以凝膠滲透層析法測定了(A2)的聚苯乙烯換算重量平均分子量，為 2000。聚矽氧烷(A2)的化學式為 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{74}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_1$ (Vi 表示乙烯基、Me 表示甲基、Ph 表示苯基、Ep 表示環氧丙氧基丙基。下標數字表示 mol%)。以聚矽氧烷(A2)中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，烯基的含有比例為 25mol%，環氧基的含有比例為 1mol%，芳基的含有比例為 74mol%。

【0059】

[合成例 4] 聚矽氧烷(A3)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 82g、苯基三甲氧基矽烷 511g、水 143g、三氟甲磺酸 0.4g 以及甲苯 500g，加熱回流 1 小時。冷卻後，分離去除下層，水洗上層的甲苯溶液層。在水洗後的甲苯溶液層中加入 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷 16g 和 30g 和氫氧化鉀 0.5g 並加熱回流 1 小時。接著，將甲醇蒸餾去除，以共沸脫水去除過量的水。接著加熱回流 4 小時。反應後的甲苯溶液在冷卻後，用乙酸 0.6g 中和並

水洗。去除水後，在減壓下將甲苯蒸餾去除濃縮，獲得具有烯基 25 莫耳%以及環氧基 2 莫耳%(以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%)的聚矽氧烷(A3)。以凝膠滲透層析法測定了(A3)的聚苯乙烯換算重量平均分子量，為 2000。聚矽氧烷(A3)的化學式為 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{73}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_2$ (Vi 表示乙烯基、Me 表示甲基、Ph 表示苯基、Ep 表示環氧丙氧基丙基。下標數字表示 mol%)。以聚矽氧烷(A3)中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，烯基的含有比例為 25mol%，環氧基的含有比例為 2mol%，芳基的含有比例為 73mol%。

【0060】

[合成例 5] 聚矽氧烷(A4)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 49g、苯基三甲氧基矽烷 442g、二甲基二甲氧基矽烷 85g、水 143g、三氟甲磺酸 0.4g 以及甲苯 500g，加熱回流 1 小時。冷卻後，分離去除下層，水洗上層的甲苯溶液層。在水洗後的甲苯溶液層中加入 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷 8g 和氫氧化鉀 0.5g 並加熱回流 1 小時。接著，將甲醇蒸餾去除，以共沸脫水去除過量的水。接著加熱回流 4 小時。反應後的甲苯溶液在冷卻後，以乙酸 0.6g 中和並水洗。去除水後，在減壓下將甲苯蒸餾去除濃縮，獲得具有烯基 15 莫耳%以及環氧基 1 莫耳%(以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳

%)的聚矽氧烷(A4)。以凝膠滲透層析法測定了(A4)的聚苯乙烯換算重量平均分子量，為1800。聚矽氧烷(A4)的化學式為 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{15}(\text{PhSiO}_{3/2})_{64}(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{20}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_1$ (Vi表示乙烯基、Me表示甲基、Ph表示苯基、Ep表示環氧丙氧基丙基。下標數字表示mol%)。以聚矽氧烷(A4)中所含的全部Si原子的數目為100莫耳%時，烯基的含有比例為15mol%，環氧基的含有比例為1mol%，芳基的含有比例為64mol%。

【0061】

[合成例 6] 聚矽氧烷(A5)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 82g、苯基三甲氧基矽烷 525g、水 143g、三氟甲磺酸 0.4g 以及甲苯 500g，加熱回流 1 小時。冷卻後，分離去除下層，水洗上層的甲苯溶液層。在水洗後的甲苯溶液層中加入 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷 314g 和水 130g 以及氫氧化鉀 0.5g 並加熱回流 1 小時。接著，將甲醇蒸餾去除，以共沸脫水去除過量的水。接著加熱回流 4 小時。反應後的甲苯溶液在冷卻後，以乙酸 0.6g 中和並水洗。去除水後，在減壓下將甲苯蒸餾去除濃縮，獲得具有烯基 25 莫耳%以及環氧基 40 莫耳%(以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%)的聚矽氧烷(A5)。以凝膠滲透層析法測定了(A5)的聚苯乙烯換算重量平均分子量，為1600。聚矽氧烷(A5)的化學式為 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{25}(\text{PhSiO}_{3/2})_{75}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_{40}$ (Vi表示乙烯

基、Me 表示甲基、Ph 表示苯基、Ep 表示環氧丙氧基丙基。下標數字表示 mol%)。以聚矽氧烷(A5)中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，烯基的含有比例為 25mol%，環氧基的含有比例為 40mol%，芳基的含有比例為 75mol%。

【0062】

[合成例 7] 聚矽氧烷(A6)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 33g、苯基三甲氧基矽烷 442g、二甲基二甲氧基矽烷 85g、二苯基二甲氧基矽烷 43g、水 155g、三氟甲磺酸 0.4g 以及甲苯 500g，加熱回流 1 小時。冷卻後，分離去除下層，水洗上層的甲苯溶液層。在水洗後的甲苯溶液層中加入 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷 8g 和氫氧化鉀 0.5g 並且加熱回流 1 小時。接著，將甲醇蒸餾去除，以共沸脫水去除過量的水。接著加熱回流 4 小時。反應後的甲苯溶液在冷卻後，以乙酸 0.6g 中和並水洗。去除水後，在減壓下將甲苯蒸餾去除濃縮，而獲得具有烯基 10 莫耳%以及環氧基 1 莫耳%(以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%)的聚矽氧烷(A6)。以凝膠滲透層析法測定了(A6)的聚苯乙烯換算重量平均分子量，為 1800。聚矽氧烷(A6)的化學式為 $(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{10}(\text{PhSiO}_{3/2})_{64}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_5(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{20}(\text{EpMeSiO}_{2/2})_1$ (Vi 表示乙烯基、Me 表示甲基、Ph 表示苯基、Ep 表示環氧丙氧基丙基。下標數字表示 mol%)。以聚矽氧烷(A6)

中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳 % 時，烯基的含有比例為 10mol%，環氧基的含有比例為 1mol%，芳基的含有比例為 74mol%。

【0063】

[合成例 8] 聚矽氧烷(B1)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合苯基三甲氧基矽烷 195g 和三氟甲磺酸 0.2g，一邊攪拌一邊用 15 分鐘滴入水 13g，滴入結束後，加熱回流 1 小時。冷卻至室溫後，加入 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 119g，一邊攪拌一邊滴入乙酸 88g。滴入結束後，攪拌混合液並且升溫至 50℃，反應 3 小時。冷卻至室溫後，加入甲苯和水，充分混合而靜置，分離去除水層。水洗上層的甲苯溶液層後，減壓濃縮，而獲得甲基苯基氫化聚矽氧烷(B1)。聚矽氧烷(B1)的化學式為 $(\text{HMe}_2\text{Si O}_{1/2})_{60}(\text{PhSiO}_{3/2})_{40}$ (Me 表示甲基，Ph 表示苯基。下標數字表示 mol%)。

【0064】

[合成例 9] 聚矽氧烷(B2)的合成

在附攪拌器、回流冷凝管、投入口、溫度計的四口燒瓶中投入並混合二苯基二甲氧基矽烷 220g 和三氟甲磺酸 0.6g，加入 1,1,3,3-四甲基二矽氧烷 147g，一邊攪拌一邊花費 30 分鐘滴入乙酸 108g。滴入結束後，攪拌混合液並且升溫至 50℃ 並反應 3 小時。冷卻至室溫後，加入甲苯和水，充分混合而靜置，分離去除水層。將上層的甲苯溶液層水洗 3 次後，進行減壓濃縮，獲得二苯

基氫化聚矽氧烷(B2)。聚矽氧烷(B2)的化學式為 $(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{50}(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{50}$ (Me 表示甲基，Ph 表示苯基。下標數字表示 mol%)。

(1-2)重量平均分子量

所獲得的聚矽氧烷的重量平均分子量(Mw)，係藉由凝膠滲透層析法(GPC)以下述條件測定，以作為聚苯乙烯換算值求出。

【0065】

裝置：HLC-8120C (TOSOH CORPORATION 製)

管柱：TSK-gel MultiporeHXL-M (TOSOH CORPORATION 製)

展開劑：THF、流量 0.5mL/min、負載量 5.0%、100μL
(1-3)烯基、環氧基以及芳基的含有比例、以及聚矽氧烷的化學式。

【0066】所獲得的聚矽氧烷中所含的烯基、環氧基以及芳基的含有比例(以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%)、以及聚矽氧烷的化學式，係利用 ^{29}Si NMR 及 ^{13}C NMR 算出。

(2)硬化性組成物的製備

[實施例 1~5 以及比較例 1 和 2]

在 95℃ 常壓下，以表 1 所示的摻合量將下述表 1 所示的成分混合，獲得實施例 1~4 和比較例 1 和 2 的硬化性組成物。表 1 中的數值表示質量份。此外，表 1 中的各成分的細節如以下。

【0067】 表 1

成分	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2
AR1						65	65
A1	68						
A2		68					
A3			68				3
A4				76			
A5						3	
A6					82		
B1	3	3	3	3	3	3	3
B2	26	26	26	18	12	26	26
C1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
D1	1	1	1	1	1	1	1
D2	1	1	1	1	1	1	1
D3	1	1	1	1	1	1	1

C1：鉑與 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷的錯合物(鉑金屬量 4 質量%)

D1：環-四甲基四乙烯基四矽氧烷

D2：二苯基雙(二甲基乙烯基矽烷氧基)矽烷

D3：苯基三(二甲基乙烯基矽烷氧基)矽烷

(3)硬化性組成物的評價

利用下述(3-1)~(3-6)的手法對實施例 1~4 和比較例 1 和 2 的硬化性組成物進行評價。將評價結果示於表 2。

(3-1)黏度

使用 E 型黏度計在 25℃ 測定硬化性組成物的黏度。

(3-2)硬度

在 TEFLON(註冊商標)的平板上鑲 2mm 厚的框，塗布硬化性組成物成為框的高度，藉由在 150℃ 的熱風循環式烘箱加熱 5 小時製作出 50mm×50mm×1mm 的硬化物。藉由 JIS K6253 中規定的 D 型硬度計測定該硬化物的硬度。

(3-3) 折射率

使用將硬化性組成物製成硬度測定用之硬化物，以 Metricon Corporation 製 Model2010 全反射式折射計測定 25℃ 下的折射率。此外，測定波長為 408nm。

(3-4) 光透過率變化

在 1mm 的石英板上放置圓形(直徑 2cm、厚度 1mm)的框，在此框內填充硬化性組成物，測定藉由以 150℃ 的熱風循環式烘箱加熱 5 小時硬化而製作之硬化物(光路長 1.0mm)在 25℃ 下之波長 460nm 的光透過率。接著，為了調查加速劣化試驗後之著色的程度，同樣地測定以 150℃ 的熱循環式烘箱將上述硬化物加熱老化 1000 小時後，在 25℃ 下之波長 460nm 的光透過率。由加熱老化後的光透過率相對於加熱老化前的光透過率之比，以下述的基準評價光透過率變化。

【0068】

A：前述比為 98%以上

B：前述比為 90%以上未滿 98%

C：前述比未滿 90%

(3-5) 接著強度

在直徑 5mm 高度 5mm 的鋁圓柱的底面塗布硬化性組成物而黏貼於各種測試面板，以在 150℃ 的熱風循環式烘箱中放置 1 小時，獲得利用硬化性組成物而將直徑 5mm 高度 5mm 的鋁圓柱密接於測試面板的試驗片。採用 Dage 公司製 series-4000PXY 作為測定裝置，將密接於各種測試面板上的鋁圓柱以 50 μ m/秒的速度剝離，測定此時的載重作為接著強度，以下述的基準來評價。

【0069】

A：接著強度為 10kg 重以上

B：接著強度為 5kg 重以上未滿 10kg 重

C：接著強度未滿 5kg 重

(3-6)耐熱性

使硬化性組成物成為乾燥膜厚為 1mm 的方式而塗布於石英玻璃上後，在 100℃ 下乾燥硬化 1 小時，接著在 150℃ 下乾燥硬化 5 小時而製作硬化物。在 150℃ 下保管該硬化物 500 小時，以目視觀察保管後之硬化物的外觀，以下述的基準評價耐熱性。

(顏色變化)

A：沒有顏色變化

B：些微地黃色化

C：明顯地黃色化

(3-7)總輻射束測定(亮度評價)

將硬化性組成物在光學用半導體的表面安裝型(Topview 型，包含由圖 1 的光半導體 2、電極 6、導線 7 以及反射器 3 所構成的部分)封裝進行塗布，在 150℃ 加熱 1 小時而製成評價用樣品。

【0070】使用總輻射束測定裝置(紫外，可視，近紅外光分光光譜儀 MCPD-3700、 Φ 300mm 積分球(半球狀積分球))，實施上述評價用樣品的輻射束測定。以 % 算出上述評價用樣品的輻射束，相對於在塗布密封材料之前的封裝通電使其發光而測定之初期輻射束的比率，以下述的基準評價。

【0071】

- A：前述比率為 110%以上
- B：前述比率為未滿 110%、100%以上
- C：前述比率為未滿 100%

【0072】表 2

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2
黏度(mPa.s)	2000	2000	2000	4000	15000	2000	2000
硬度(D)	55	55	55	45	45	55	55
折射率	1.57	1.57	1.57	1.56	1.57	1.57	1.57
光透過率	A	A	A	A	A	A	A
接著強度	A	A	A	A	A	A	C
耐熱性	A	A	A	A	A	A	A
總輻射束	A	A	A	A	A	B	A

由表 2 所示之結果可知，將含環氧基的聚矽氧烷的聚矽氧烷(A)當作黏著促進劑使用的比較例 1 和 2 中，使用了環氧基多的聚矽氧烷(A5)之比較例 1，總輻射束即亮度低，而使用環氧基少的聚矽氧烷(A3)之比較例 2，接著強度變低，沒有實現兼顧高亮度與高黏著性。相對於此，在將含環氧基的聚矽氧烷之聚矽氧烷(A)作為主要成分的實施例 1~5 中，總輻射束及接著強度均高，實現了兼顧高亮度與高黏著性。

[產業上之可利用性]

【0073】本發明的硬化性組成物，由於其硬化物為透明，並且即使放置於高溫氣體環境下其光透過率的降低也小，具有高的黏著性，而有用於光學用半導體元件及光半導體部件的密封劑、黏著劑、灌封劑 (potting

agent)、保護塗布劑、底部填充劑等。本發明的硬化物由於即使是暴露在高溫，其光透過率的降低也小，而具有在高溫條件下的製造步驟中光透過率的降低小，長期可靠性優異之特徵。本發明的硬化物，特別是在用於高亮度的發光元件等之光學用半導體裝置時，由於總輻射束變高，而有用於作為高亮度的光源附近所使用的光學部件。

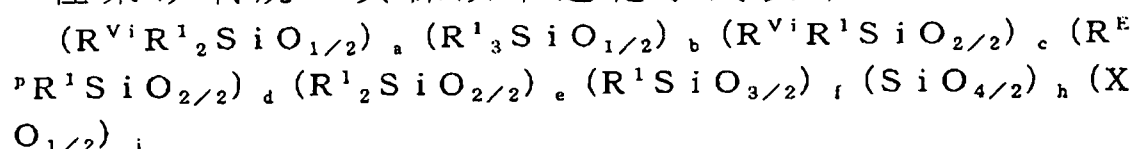
【符號說明】

【0074】

- 1 光半導體裝置
- 2 半導體發光元件
- 3 反射器
- 4 密封材料
- 5 顆粒
- 6 電極
- 7 導線

申請專利範圍

1. 一種聚矽氧烷，其係以下述化學式表示：



式中， R^{Vi} 表示具有烯基的基團； R^{Ep} 表示具有環氧基的基團； R^1 各自獨立地表示 1 價的烴基，其中，具有烯基的基團除外； X 表示氫原子或者碳原子數 1 至 3 的烷基； a 表示 0 以上的整數、 b 表示 0 以上的整數、 c 表示 0 以上的整數、 d 表示 1 以上的整數、 e 表示 0 以上的整數、 f 表示 0 以上的整數、 h 表示 0 以上的整數； i 表示 0 以上的整數；其中， $a+c$ 為 1 以上的整數。

2. 如請求項 1 之聚矽氧烷，其中，以聚矽氧烷中所含之全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，聚矽氧烷中烯基的含量為 3~50 莫耳%，密接性基團的含量為 0.01~10 莫耳%。
3. 如請求項 1 之聚矽氧烷，其中，聚矽氧烷具有芳基，並且以聚矽氧烷中所含的全部 Si 原子的數目為 100 莫耳%時，聚矽氧烷中所含之芳基的含量為 30~120 莫耳%。

4. 如請求項 1 之聚矽氧烷，其中，

在該化學式中，相對於 a 、 b 、 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 以及 i 的合計， f 的比例為 20~90%。

圖式

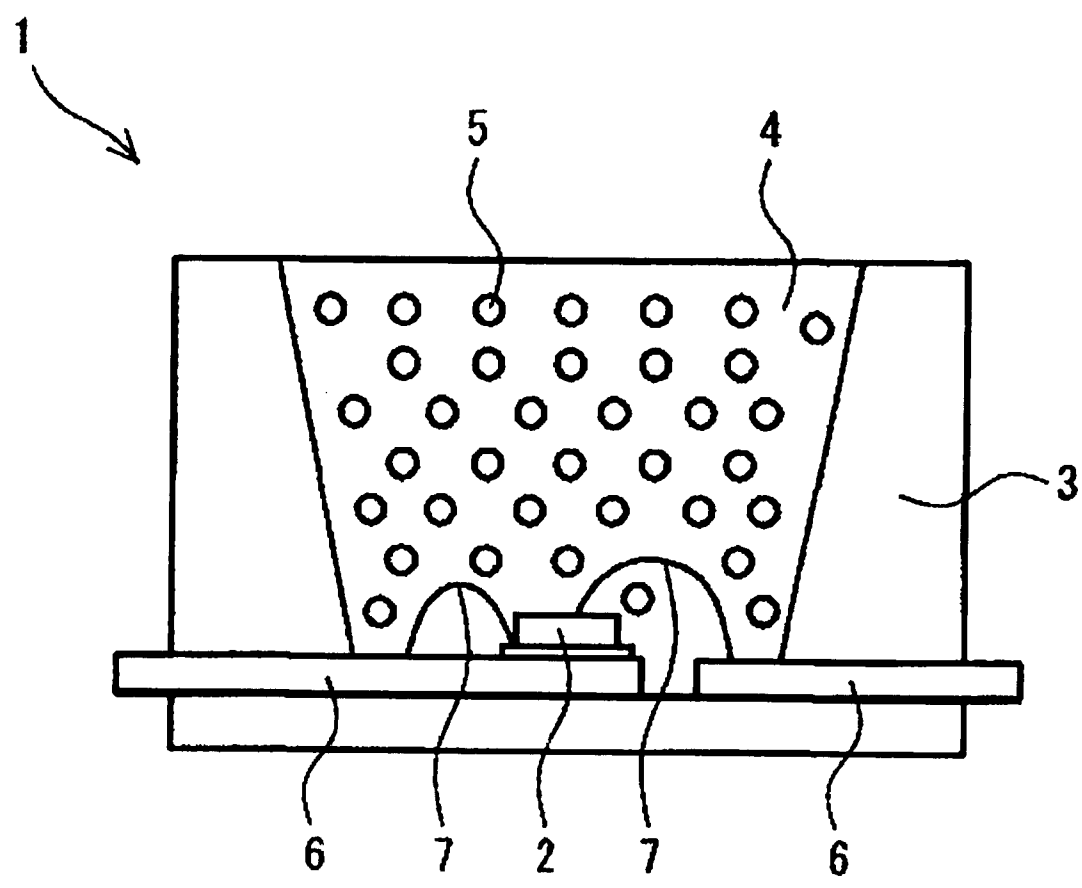


圖 1