



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I848067 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：109107299

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 05 日

(51)Int. Cl. : C08L83/07 (2006.01)

C08L83/05 (2006.01)

C08K3/013 (2018.01)

H01L33/56 (2010.01)

H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2019/03/06 日本

2019-040172

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司(日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本

(72)發明人：水梨友之 MIZUNASHI, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

(56)參考文獻：

CN 107011537A

CN 108570233A

審查人員：蔡瑜潔

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 44 頁

(54)名稱

硬化性有機矽樹脂組成物以及半導體裝置

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種耐熱性及耐氣體透過性優異的硬化性有機矽樹脂組成物以及由所述組成物密封的光半導體裝置。一種硬化性有機矽樹脂組成物，其特徵在於包含：(A)有機聚矽氧烷，在一分子中具有至少兩個矽原子鍵結烯基；(B)有機氫聚矽氧烷，在一分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子的氫原子，以及在一分子中具有 1 個以上的矽原子鍵結芳香族烴基；(B)成分中的氫矽烷基的個數相對於(A)成分中的烯基的個數的比成為 0.1~4.0 的量；以及(C)鉑族金屬系催化劑：催化劑量。



I848067

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】硬化性有機矽樹脂組成物以及半導體裝置

【中文】本發明的目的在於提供一種耐熱性及耐氣體透過性優異的硬化性有機矽樹脂組成物以及由所述組成物密封的光半導體裝置。一種硬化性有機矽樹脂組成物，其特徵在於包含：(A)有機聚矽氧烷，在一分子中具有至少兩個矽原子鍵結烯基；(B)有機氫聚矽氧烷，在一分子中具有2個以上的鍵結於矽原子的氫原子，以及在一分子中具有1個以上的矽原子鍵結芳香族烴基；(B)成分中的氫矽烷基的個數相對於(A)成分中的烯基的個數的比成為0.1~4.0的量；以及(C)鉑族金屬系催化劑：催化劑量。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 硬化性有機矽樹脂組成物以及半導體裝置

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種硬化性有機矽樹脂組成物以及半導體裝置。

【先前技術】

【0002】 對於發光二極體（Light Emitting Diode，LED）用密封材料，要求耐熱性、耐光性、作業性、黏接性、阻氣性、硬化特性均優異的材料，以前，多使用環氧樹脂、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯等熱塑性樹脂。但是，隨著近年來的 LED 發光裝置的高輸出化，得知於長期在高溫環境下使用這些熱塑性樹脂的情況下，會產生耐熱性、耐變色性的問題。

【0003】 另外，最近，在將光學元件焊接於基板上時，多使用無鉛焊料。所述無鉛焊料與現有的焊料相比，熔融溫度高，通常需要施加 260℃ 以上的溫度來進行焊接，但於在此種溫度下進行焊接的情況下，還得知會產生如下不良情況：所述般的現有的熱塑性樹脂的密封材料中發生變形，或者因高溫而密封材料變黃等。

【0004】 如此，隨著 LED 發光裝置的高輸出化或無鉛焊料的使用，對於密封材料要求比以前更優異的耐熱性。迄今為止，以提高耐熱性為目的而提出有在熱塑性樹脂中填充有奈米二氧化矽的光學用樹脂組成物等（專利文獻 1、專利文獻 2），但熱塑性樹脂的耐熱性有極限，無法獲得充分的耐熱性。

【0005】 作為熱硬化性樹脂的矽酮樹脂因耐熱性、耐光性、光透過性優異，因此作為 LED 用密封材料而得到研究（專利文獻 3~專利文獻 5）。但是，所述矽酮樹脂與環氧樹脂等相比，樹脂強度弱，另外，因氣體透過性大（即，阻氣性低），因此存在因電極的硫化等而亮度降低的缺點。

【0006】 另外，例如，若將含有矽酸鹽系螢光體的矽酮樹脂作為 LED 用密封材料來使用，則還存在如下問題：水蒸氣侵入阻氣性低的矽酮樹脂的密封材料中，且在螢光體表面水進行反應而螢光體分解，從而螢光特性顯著降低。如此，若將現有的矽酮樹脂用於 LED 用密封材料中，則除了因電極的硫化等而引起的亮度降低的問題以外，還存在高濕下的 LED 的長期可靠性會降低的問題，矽酮樹脂的阻氣性改善的要求提高。

【0007】 作為其對策，研究有通過導入苯基等芳香族系取代基來實現高折射率化以及阻氣性的提高（專利文獻 6、專利文獻 7），但若導入芳香族系取代基，則存在耐熱性惡化的問題。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0008】 [專利文獻 1]日本專利特開 2012-214554 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2013-204029 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2006-213789 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2007-131694 號公報

[專利文獻 5]日本專利特開 2011-252175 號公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2014-88513 號公報

[專利文獻 7]日本專利再公表 WO2013-005859 號公報

## 【發明內容】

### 【0009】 [發明所要解決的問題]

本發明是鑒於所述問題點而成，其目的在於提供一種耐熱性及耐氣體透過性優異的硬化性有機矽樹脂組成物及由所述組成物密封的光半導體裝置。

### [解決問題的技術手段]

【0010】 本發明是鑒於所述問題點而成，且發現包含具有分支鏈狀或樹脂 (resin) 結構的有機聚矽氧烷的硬化性有機矽樹脂組成物的耐熱性高且阻氣性優異，所述有機聚矽氧烷含有規定量的具有烯基的 D 單元 (即， $R^2R^3SiO_{2/2}$  單元)，且具有合計為 50 莫耳%以上的 Q 單元及 T 單元，從而完成了本發明。

【0011】 即，本發明提供一種硬化性有機矽樹脂組成物，其特徵在於包含：

(A) 有機聚矽氧烷，在一分子中具有至少兩個矽原子鍵結烯基，所述有機聚矽氧烷的特徵在於：

相對於所有矽氧烷單元的莫耳數而具有 0.1 mol%~30 mol% 的  $R^2R^3SiO_{2/2}$  單元，以及具有  $SiO_{4/2}$  單元及  $R^1SiO_{3/2}$  單元的至少一者，且  $SiO_{4/2}$  單元的莫耳數與  $R^1SiO_{3/2}$  單元的莫耳數的和相對於所有矽氧烷單元的莫耳數而為 50 mol% 以上，

(所述中， $R^1$  彼此獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的

烷基、碳數 2~10 的烯基、或碳數 6~10 的芳香族烴基， $R^2$  彼此獨立地為碳數 2~10 的烯基， $R^3$  彼此獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基)

以及鍵結於矽原子的羥基的量為 0.001 mol/100 g 以上；

(B) 有機氫聚矽氧烷，在一分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子的氫原子，以及在一分子中具有 1 個以上的矽原子鍵結芳香族烴基：(B) 成分中的氫矽烷基的個數相對於 (A) 成分中的烯基的個數的比成為 0.1~4.0 的量；以及

(C) 鉑族金屬系催化劑：催化劑量。

[發明的效果]

【0012】 本發明的硬化性有機矽樹脂組成物提供一種具有優異的耐氣體透過性、耐熱性、以及機械特性的硬化物。

【實施方式】

【0013】 以下，對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於這些。

【0014】 [(A) 有機聚矽氧烷]

(A) 成分為具有分支鏈狀或樹脂結構的有機聚矽氧烷，為本發明的硬化性有機矽樹脂組成物的主劑。所述 (A) 成分的特徵之一在於：包含  $\text{SiO}_{4/2}$  單元 (Q 單元) 及  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  單元 (T 單元) 的至少任一者，所述 Q 單元的莫耳數與所述 T 單元的莫耳數的和相對於所有矽氧烷單元的莫耳數而為 50 mol% 以上，較佳為 50 mol%~90 mol%。若所述 Q 單元與所述 T 單元的和小於所述下限

值，則所獲得的硬化物的耐氣體透過性惡化，因此並不優選。再者，相對於所有矽氧烷單元的莫耳數，所述 Q 單元的莫耳數較佳為 0 mol%~60 mol%，更佳為 0 mol%~50 mol%，進而佳為 0.1 mol%~30 mol%的範圍，相對於所有矽氧烷單元的莫耳數，所述 T 單元的莫耳數較佳為 0 mol%~90 mol%，更佳為 30 mol%~80 mol%。

【0015】 所述中， $R^1$  彼此獨立地為碳數 1~10 的經取代或未經取代的烷基、碳數 2~10 的烯基、或碳數 6~10 的芳香族烴基。較佳為  $R^1$  彼此獨立地為碳數 2~10、較佳為 2~5 的烯基、碳數 1~10、較佳為 1~5 的經取代或未經取代的烷基、或碳數 6~10、較佳為 6~8 的芳香族烴基。例如，可列舉：甲基、乙基、丙基、及丁基等低級烷基；環己基等環烷基；苯基、甲苯基、及二甲苯基等芳基；苄基、苯基乙基、及苯基丙基等芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、及辛烯基等烯基；以及所述烷基的氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等鹵素原子或氰基等取代而成的基、例如氯甲基、氰基乙基、及 3,3,3-三氟丙基等。其中，較佳為甲基、苯基，較佳為所有的  $R^1$  的至少一個為苯基。

【0016】 另外，本發明的特徵在於：(A) 成分含有規定量的具有烯基的 D 單元（即， $R^2R^3SiO_{2/2}$  單元）。即，(A) 成分相對於所有矽氧烷單元的莫耳數而具有 0.1 mol%~30 mol%、較佳為 0.2 mol%~10 mol%的  $R^2R^3SiO_{2/2}$  單元。若小於 0.1 mol%，則有無法獲得耐熱性、及耐氣體透過性的提高效果的擔憂。另外，若超過 30 mol%，則交聯密度過於變高而有喪失韌性的擔憂。 $R^2$  彼此獨立地

為碳數 2~10 的烯基， $R^3$  彼此獨立地為碳數 1~10 的經取代或未經取代的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基。

【0017】 作為所述  $R^2$ ，例如可列舉：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、及辛烯基等烯基。其中，較佳為乙烯基。作為所述  $R^3$ ，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、及丁基等低級烷基；環己基等環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基；苺基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基；以及所述烷基的氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等鹵素原子或氰基等取代而成的基、例如氯甲基、氰基乙基、及 3,3,3-三氟丙基等。

【0018】 另外，(A) 成分除了具有所述  $R^2R^3SiO_{2/2}$  單元作為 D 單元以外，也可具有 0 mol%~50 mol% 的不具有烯基的  $(R^4)_2SiO_{2/2}$  單元作為 D 單元，較佳具有 0 mol%~20 mol%。進而，(A) 成分較佳為具有 0 mol%~50 mol% 的  $(R^5)_3SiO_{1/2}$  單元 (M 單元)，更佳為具有 10 mol%~30 mol%。其中，所有矽氧烷單元 (Q 單元、T 單元、D 單元、及 M 單元) 的合計為 100 mol%。

【0019】 所述中，所述  $R^4$  彼此獨立地為選自碳數 1~10 的經取代或未經取代的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基中的基。 $R^5$  彼此獨立地為選自碳數 2~10 的烯基、碳數 1~10 的經取代或未經取代的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基中的基， $R^5$  中的至少一個為碳數 2~10 的烯基。例如，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基等低級烷基；環己基等環烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基；苺基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基；乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、

丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等烯基；以及所述烷基的氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等鹵素原子或氰基等取代而成的基、例如氯甲基、氰基乙基、3,3,3-三氟丙基等。其中， $R^4$  較佳為甲基、及苯基。 $R^5$  較佳為甲基、苯基、及乙烯基。

**【0020】** (A) 成分在一分子中具有至少兩個、較佳為 2 個~6 個矽原子鍵結烯基。(A) 成分中所含的烯基的量較佳為 0.01 mol/100 g~0.5 mol/100 g，更佳為 0.05 mol/100 g~0.3 mol/100 g，進而佳為 0.10 mol/100 g~0.25 mol/100 g。若鍵結於矽原子的烯基的量為所述下限值以上，則具有對於使組成物凝固而言充分的交聯點，若為所述上限值以下，則交聯密度不會過於上升而喪失韌性。

**【0021】** (A) 成分中的  $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及  $R^5$  中，較佳為在一分子中至少一個為碳數 6~10 的芳香族烴基，更佳為相對於鍵結於矽原子的所有取代基（即， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  及  $R^5$ ）的合計個數，芳香族烴基的個數為 18 mol%~90 mol%，較佳為 20 mol%~88 mol%，進而佳為超過 30 mol%~85 mol%，進而佳為 40 mol%~83 mol%，最佳為 50 mol%~82 mol%。通過 (A) 成分以成為所述範圍的量具有芳香族烴基，而阻氣性提高，因此較佳。若芳香族烴基量過少，則有樹脂強度降低的擔憂。

**【0022】** (A) 成分的特徵在於：具有 0.001 mol/100 g 以上的鍵結於矽原子的羥基。若鍵結於矽原子的羥基的量小於所述下限值，則有硬化性有機矽樹脂組成物未與基材黏接的擔憂。較佳為 0.005 mol/100 g 以上，更佳為 0.008 mol/100 g 以上，進而佳為 0.01

mol/100 g 以上。其中，若鍵結於矽原子的羥基的量過多，則硬化物的表面黏性差，有發黏的擔憂。因此，上限較佳為 1.0 mol/100 g 以下，更佳為 0.8 mol/100 g 以下。由此，可提供本發明中設為課題的滿足耐熱性及耐氣體透過性且表面黏性優異的硬化物。

【0023】 另外，在 (A) 成分中，碳數 1~10、較佳為碳數 1~5 的鍵結於矽原子的烷氧基的量較佳為 1.0 mol/100 g 以下，更佳為 0.8 mol/100 g 以下，進而佳為 0.5 mol/100 g 以下。若烷氧基的量超過所述上限值，則硬化時產生作為副產物的醇氣體，有在硬化物中殘留孔隙的擔憂。下限值並無特別限制，越少越好。再者，本發明中的鍵結於矽原子的羥基量及烷氧基量是通過  $^1\text{H}$ -核磁共振 ( $^1\text{H}$ -Nuclear Magnetic Resonance,  $^1\text{H}$ -NMR) 及  $^{29}\text{Si}$ -NMR 來測定的值。

【0024】 (A) 成分較佳為具有 1,000~5,000 的重量平均分子量 (MW)，更佳為 1,100~3,000。若重量平均分子量為所述下限值以上，則不會有組成物變脆的擔憂。另外，若重量平均分子量為所述上限值以下，則不會有組成物的黏度變高而不流動的擔憂。在本發明中，重量平均分子量 (Mw) 是在下述條件下測定的基於凝膠滲透色譜法 (gel permeation chromatography, GPC) 且將聚苯乙烯作為標準物質的重量平均分子量。

【0025】 [測定條件]

展開溶媒：四氫呋喃 (tetrahydrofuran, THF)

流量：0.6 mL/min

檢測器：示差折射率檢測器 (RI)

管柱：TSK 保護管柱超級 H-L ( TSK Guardcolumn Super H-L )

TSKgel SuperH4000 ( 6.0 mmI.D.×15 cm×1 )

TSKgel SuperH3000 ( 6.0 mmI.D.×15 cm×1 )

TSKgel SuperH2000 ( 6.0 mmI.D.×15 cm×2 )

( 均為東曹 ( Tosoh ) 公司製造 )

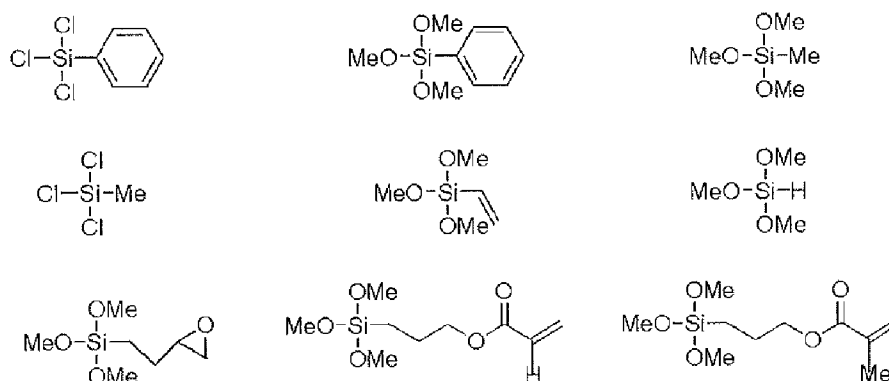
管柱溫度：40°C

試樣注入量：20 μL ( 濃度 0.5 質量%的 THF 溶液 )

【0026】 所述 ( A ) 成分的製造方法並無特別限制，可通過使成為各構成單元的原料的矽烷化合物進行例如水解縮合而獲得。例如，作為提供  $\text{SiO}_{4/2}$  單元 ( Q 單元 ) 的原料化合物，可列舉矽酸鈉、四烷氧基矽烷、或其縮合反應物等，但並不限定於這些。

【0027】 作為提供  $\text{R}^1\text{SiO}_{3/2}$  單元 ( T 單元 ) 的原料化合物，例如可列舉下述結構式所表示的有機三氯矽烷、有機三烷氧基矽烷等有機矽化合物、或這些的縮合反應物等，但並不限定於這些。

[化 1]

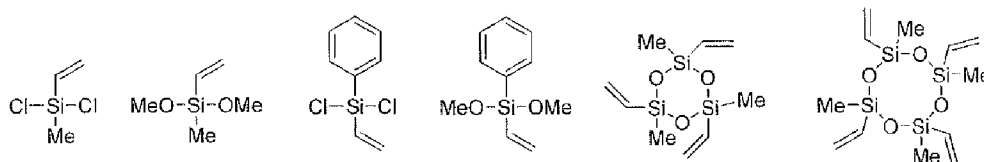


( 所述式中，Me 表示甲基 )

【0028】 作為提供具有烯基的  $\text{R}^2\text{R}^3\text{SiO}_{2/2}$  單元 ( D 單元 ) 的原料

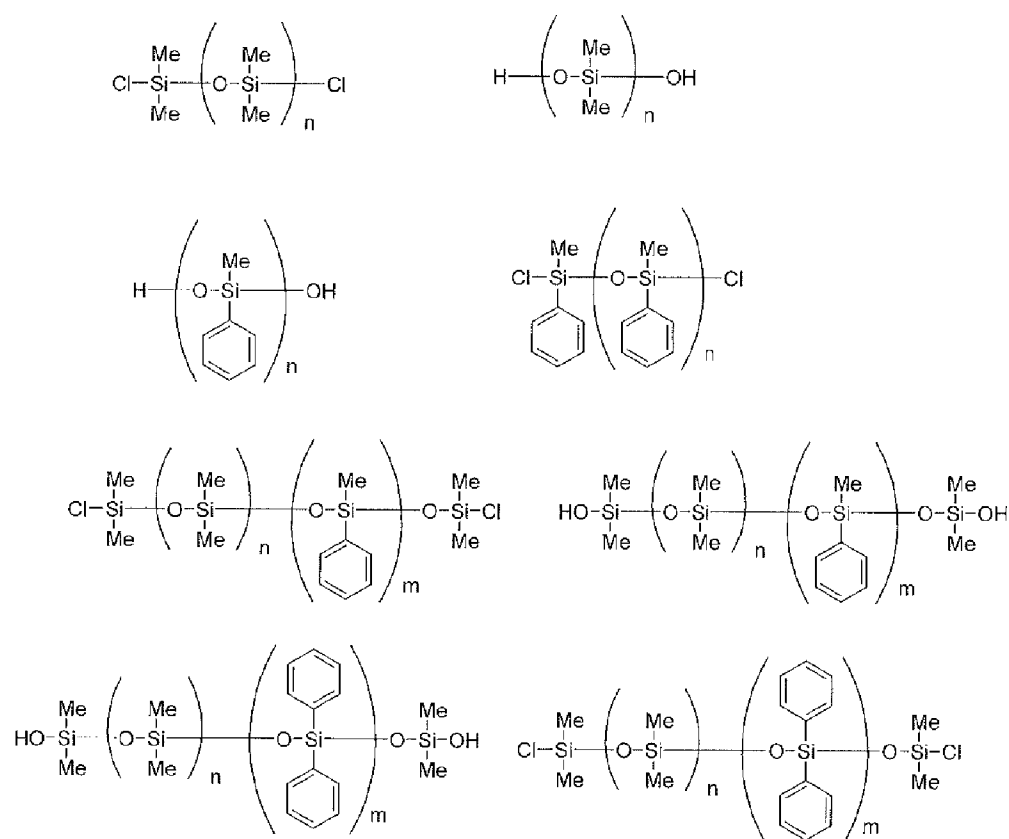
化合物，例如可列舉下述結構式所表示的二有機二氯矽烷、二有機二烷氧基矽烷等有機矽化合物等，但並不限定於這些。

[化 2]



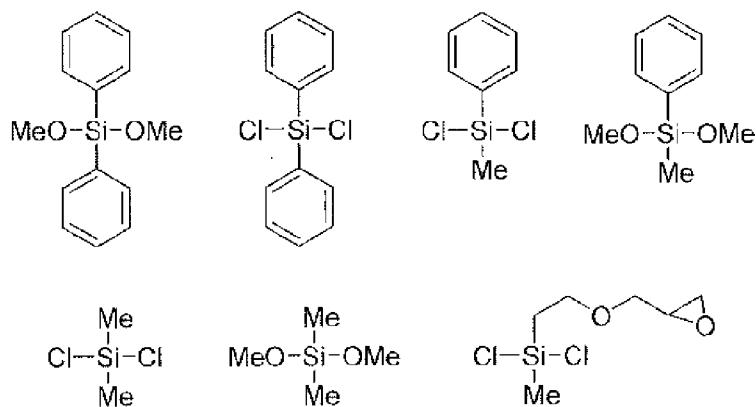
【0029】 作為提供  $R^4_2SiO_{2/2}$  單元 (D 單元) 的原料化合物，例如可列舉下述結構式所表示的二有機二氯矽烷、二有機二烷氧基矽烷等有機矽化合物等，但並不限定於這些。

[化 3]



(所述式中，Me 表示甲基；n 為 5~80 的整數，m 為 5~80 的整數，其中， $n+m \leq 78$ )

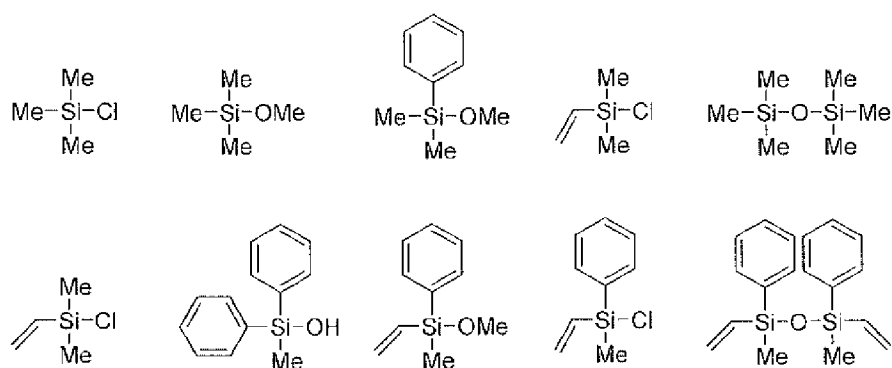
[化 4]



(所述式中，Me 表示甲基)

【0030】 作為提供  $R^5_3SiO_{1/2}$  單元 (M 單元) 的原料，例如可列舉下述結構式所表示的三有機氯矽烷、三有機烷氧基矽烷、六有機二矽氧烷等有機矽化合物等，但並不限定於這些。

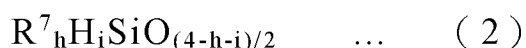
[化 5]



(所述式中，Me 表示甲基)

【0031】 [(B) 有機氫聚矽氧烷]

(B) 成分為在一分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子的氫原子、以及在一分子中具有 1 個以上的矽原子鍵結芳香族烴基的有機氫聚矽氧烷。所述 (B) 成分較佳為由下述平均組成式 (2) 表示。



所述式中， $R^7$  彼此獨立地為未經取代或經取代的碳原子數 1~10 的一價烴基， $h$  及  $i$  較佳為滿足  $0.7 \leq h \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq i \leq 1.0$ 、且  $0.8 \leq h+i \leq 3.0$  的數，更佳為滿足  $1.0 \leq h \leq 2.0$ 、 $0.01 \leq i \leq 1.0$ 、且  $1.5 \leq h+i \leq 2.5$  的數。

**【0032】** 作為所述  $R^7$ ，例如可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基等飽和脂肪族烴基，環戊基、環己基等飽和環式烴基，苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基，苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基等芳香族烴基，鍵結於這些基的碳原子上的氫原子的一部分或全部經氟、溴、氯等鹵素原子取代而成的基、例如三氟丙基、氯丙基等鹵化烴基等。這些中，較佳為甲基、乙基、丙基等碳數 1~5 的烷基、以及苯基。

**【0033】** 本發明的 (B) 成分在一分子中具有 1 個以上的矽原子鍵結芳香族烴基。因此，所述至少一個  $R^7$  可為芳香族烴基，更佳為具有 1 個~100 個芳基。(B) 成分的有機氫聚矽氧烷可具有至少兩個（通常為 2 個~200 個）、較佳為 3 個以上（通常為 3 個~100 個）的鍵結於矽原子的氫原子（氫矽烷基）。(B) 成分與 (A) 成分進行反應，並作為交聯劑發揮作用。

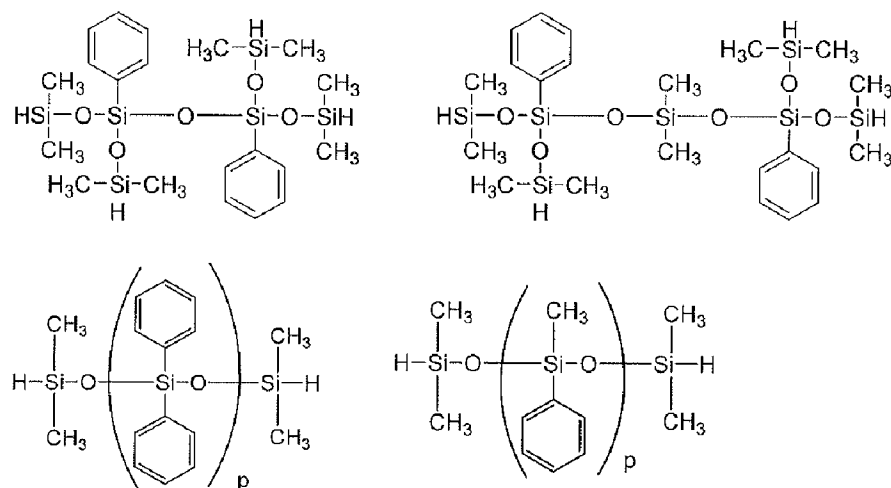
**【0034】** (B) 成分的分子結構並無特別限制，例如可具有直鏈、環狀、分支狀、三維網狀（樹脂狀）等任一種分子結構。另外，氫矽烷基的鍵結部位並無限制，例如，在 (B) 成分具有直鏈結構的

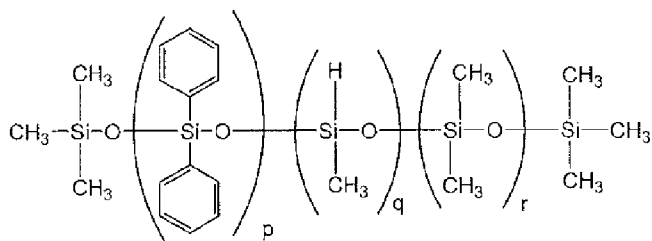
情況下，可在分子鏈末端及分子鏈側鏈的某一者、或者其兩者處鍵結於矽原子。另外，一分子中的矽原子的數量（或聚合度）通常可為 2 個~200 個，較佳為 3 個~100 個，並且較佳為室溫（25°C）下為液狀或固體狀的有機氫聚矽氧烷。

【0035】 作為所述平均組成式（2）所表示的有機氫聚矽氧烷，可列舉：三(氫二甲基矽氧基)苯基矽烷、兩末端經三甲基矽氧基封端的甲基氫矽氧烷/二苯基矽氧烷共聚物、兩末端經三甲基矽氧基封端的甲基氫矽氧烷/二苯基矽氧烷/二甲基矽氧烷共聚物、兩末端經三甲基矽氧基封端的甲基氫矽氧烷/甲基苯基矽氧烷/二甲基矽氧烷共聚物、兩末端經二甲基氫矽氧基封端的甲基氫矽氧烷/二甲基矽氧烷/二苯基矽氧烷共聚物、兩末端經二甲基氫矽氧基封端的甲基氫矽氧烷/二甲基矽氧烷/甲基苯基矽氧烷共聚物、及包含  $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$  單元與  $\text{SiO}_{4/2}$  單元及  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiO}_{1/2}$  單元的共聚物等。

【0036】 另外，也可使用下述結構所表示的有機氫聚矽氧烷，但並不僅限定於這些。

[化 6]





( $p$ 、 $q$ 、 $r$  為正整數)

【0037】 (B) 成分的量可為 (B) 成分中的氫矽烷基的個數相對於所述 (A) 成分中的鍵結於矽原子的烯基的個數的比為 0.1~4.0、較佳成為 0.5~3.0、更佳成為 0.8~2.0 的量。若 (B) 成分的量比所述下限值小，則本發明的組成物的硬化反應並未進行，難以獲得矽酮硬化物。另外，所獲得的硬化物的交聯密度也過於變低，機械強度不足，耐熱性受到不良影響。另一方面，若比所述上限值多，則未反應的氫矽烷基大量殘存於硬化物中，因此，有物性發生經時性變化、或硬化物的耐熱性降低的擔憂。進而，成為硬化物中產生因脫氫反應而引起的發泡的原因。

【0038】 再者，在本發明的硬化性有機矽樹脂組成物含有後述的 (D) 成分和/或 (E) 成分的情況下，組成物中所含的氫矽烷基的個數相對於組成物中所含的成分的矽原子鍵結烯基的合計個數的比只要為 0.1~4.0 即可，較佳為 0.5~3.0，更佳為 0.8~2.0。

【0039】 [(C) 鉑族金屬系催化劑]

(C) 成分的鉑族金屬系催化劑為促進所述 (A) 成分及 (B) 成分的加成反應的成分。作為加成反應硬化催化劑，只要為公知的催化劑即可。例如有鉑系催化劑、鈀系催化劑、及銨系催化劑。考慮到成本等，可列舉：鉑、鉑黑、氯鉑酸等鉑系催化劑，例如

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ 、 $\text{KHPtCl}_6 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4$ 、 $\text{K}_2\text{PtCl}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtO}_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{PtCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \cdot p\text{H}_2\text{O}$  (此處， $p$  為正整數) 等、或者這些與烯烴等烴、醇或含有乙烯基的有機聚矽氧烷的絡合物等。催化劑可為單獨一種，也可為兩種以上的組合。

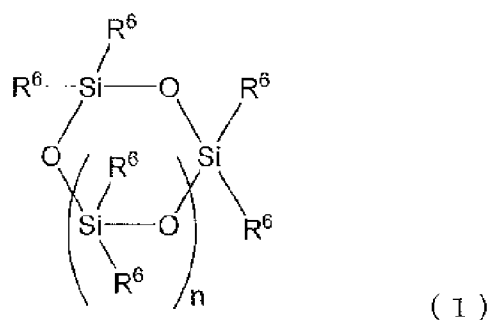
【0040】 (C) 成分的調配量只要為用於進行加成反應的有效量 (所謂的催化劑量) 即可。通常，相對於所述 (A) 成分及 (B) 成分的合計量，作為鉑族金屬，以質量換算計為 0.1 ppm~500 ppm 的範圍，特佳為 0.5 ppm~100 ppm 的範圍。

【0041】 本發明的硬化性有機矽樹脂組成物除了含有所述 (A) 成分~(C) 成分以外，也可進而含有選自下述 (D) 成分~(F) 成分中的至少一種。

【0042】 [(D) 環狀聚矽氧烷]

(D) 成分為下述式 (1) 所表示的環狀聚矽氧烷。通過包含所述環狀聚矽氧烷，可調整所述組成物的黏度、硬化性及硬化特性。

[化 7]

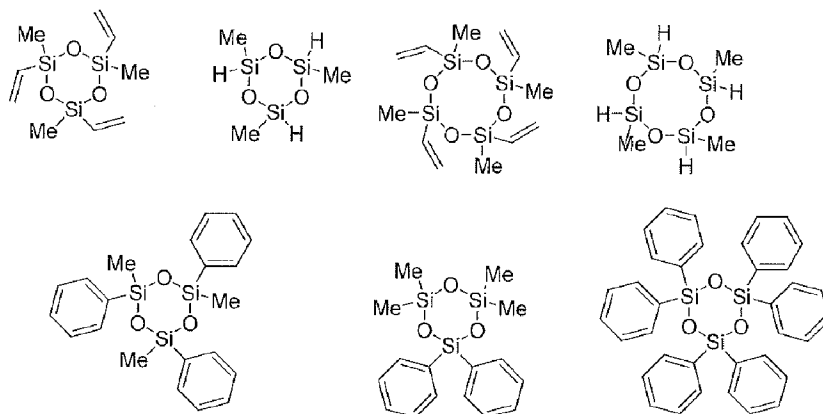


所述式中， $\text{R}^6$  彼此獨立地為氫原子、碳數 2~10 的烯基、碳數 1~10 的經取代或未經取代的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基， $n$

為 1 或 2 的整數。烯基、烷基、及芳香族烴基可列舉為所述  $R^1$  而例示的基。

【0043】 作為所述式 (1) 所表示的環狀有機聚矽氧烷，可使用下述結構所表示的環狀聚矽氧烷，但並不限定於這些。

[化 8]



【0044】 相對於所述 (A) 成分及 (B) 成分的合計 100 質量份，所述環狀聚矽氧烷的量較佳為 0.1 質量份~30 質量份，更佳為 0.2 質量份~20 質量份。其中，在含有所述 (D) 成分和/或後述的 (E) 成分的組成物中，可為組成物中所含的氫矽烷基的合計個數相對於組成物中所含的成分的矽原子鍵結烯基的合計個數的比成為 0.1~4.0 的量，較佳為 0.5~3.0，更佳為 0.8~2.0。

【0045】 [(E) 有機聚矽氧烷]

(E) 成分為直鏈狀或分支鏈狀的有機聚矽氧烷，其在一分子中具有 1 個以上的碳數 6~10 的矽原子鍵結芳香族烴基，以及在一分子中具有 2 個以上的碳數 2~10 的矽原子鍵結烯基，且利用日本工業標準 (Japanese Industrial Standards, JIS) K 7117-1:1999 記載的方法測定的 25°C 下的黏度為 10 mPa·s~100,000 mPa·s。通過硬

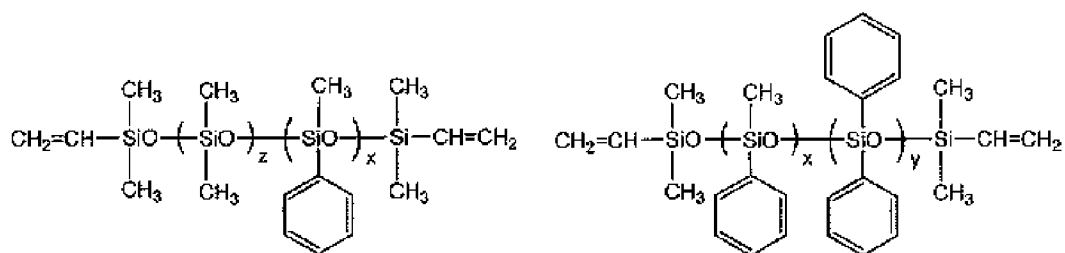
化性有機矽樹脂組成物含有 (E) 成分，可根據用途來最優地調整組成物黏度及硬化物硬度。

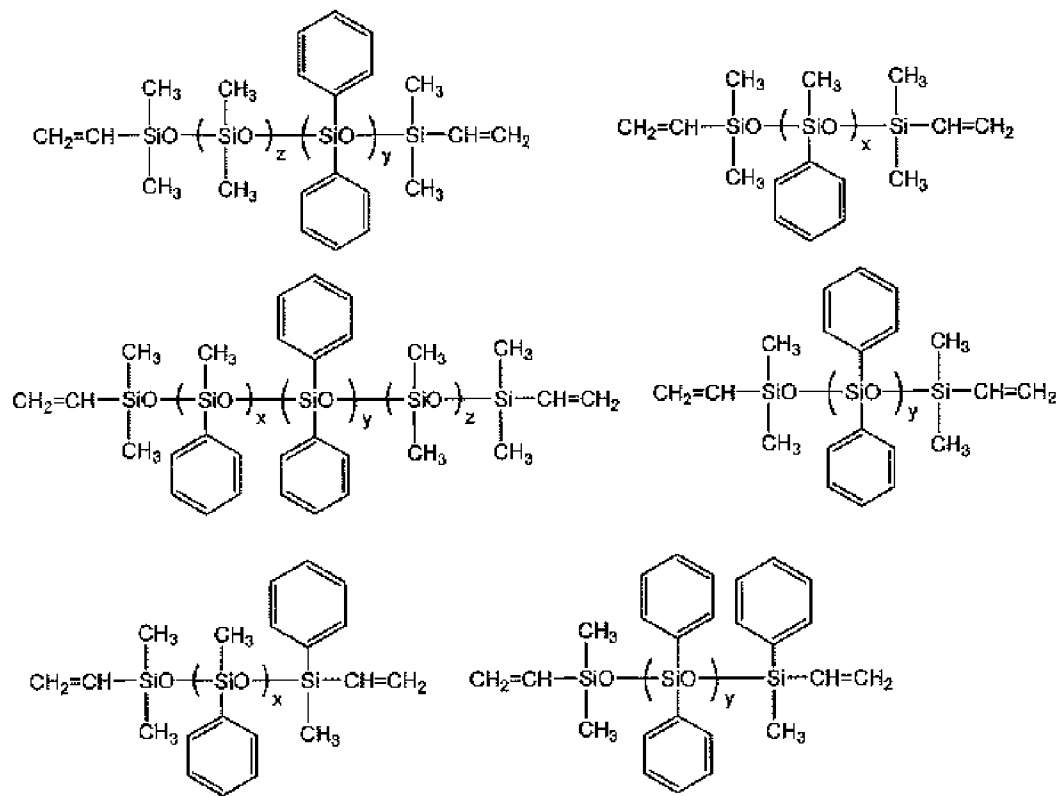
【0046】 作為碳數 6~10、較佳為 6~8 的芳香族烴基，可列舉：苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基，苄基、苯基乙基、苯基丙基等芳烷基等。其中，較佳為苯基。(E) 成分較佳為在一分子中具有 1 個以上的芳香族烴基，更佳為 2 個~100 個。另外，作為碳數 2~10、較佳為 2~5 的烯基，可列舉：乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、己烯基、環己烯基、辛烯基等，較佳為乙烯基。(E) 成分較佳為在一分子中具有 2 個以上的烯基，更佳為 2 個~5 個。

【0047】 所述有機聚矽氧烷較佳為利用依據 JIS K 7117-1:1999 的方法測定的 25°C 下的黏度為 10 mPa·s~100,000 mPa·s，更佳為 100 mPa·s~50,000 mPa·s，進而佳為 1,000 mPa·s~30,000 mPa·s。若黏度為 10 mPa·s 以上，則不會有組成物變脆的擔憂，若為 100,000 mPa·s 以下，則可獲得良好的作業性。

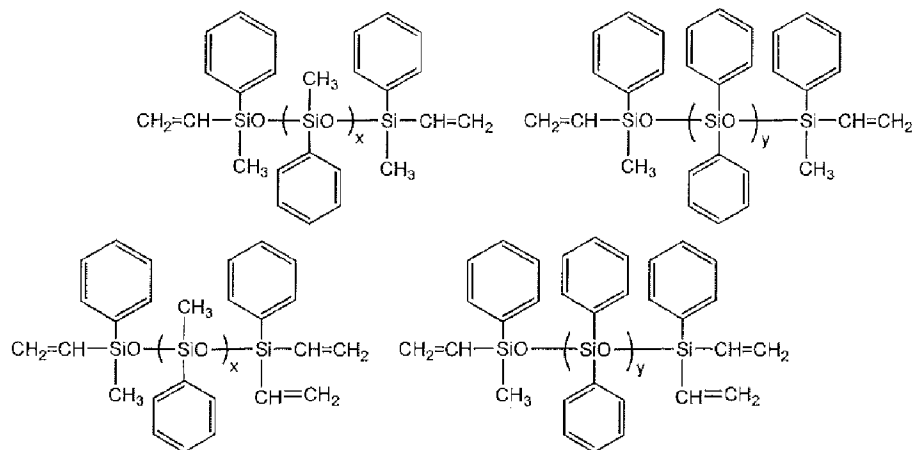
【0048】 作為 (E) 有機聚矽氧烷，例如可列舉下述結構的化合物，但並不限定於這些。

[化 9]

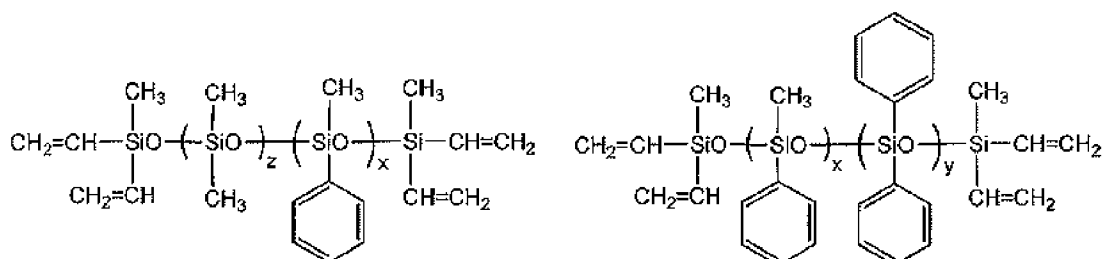


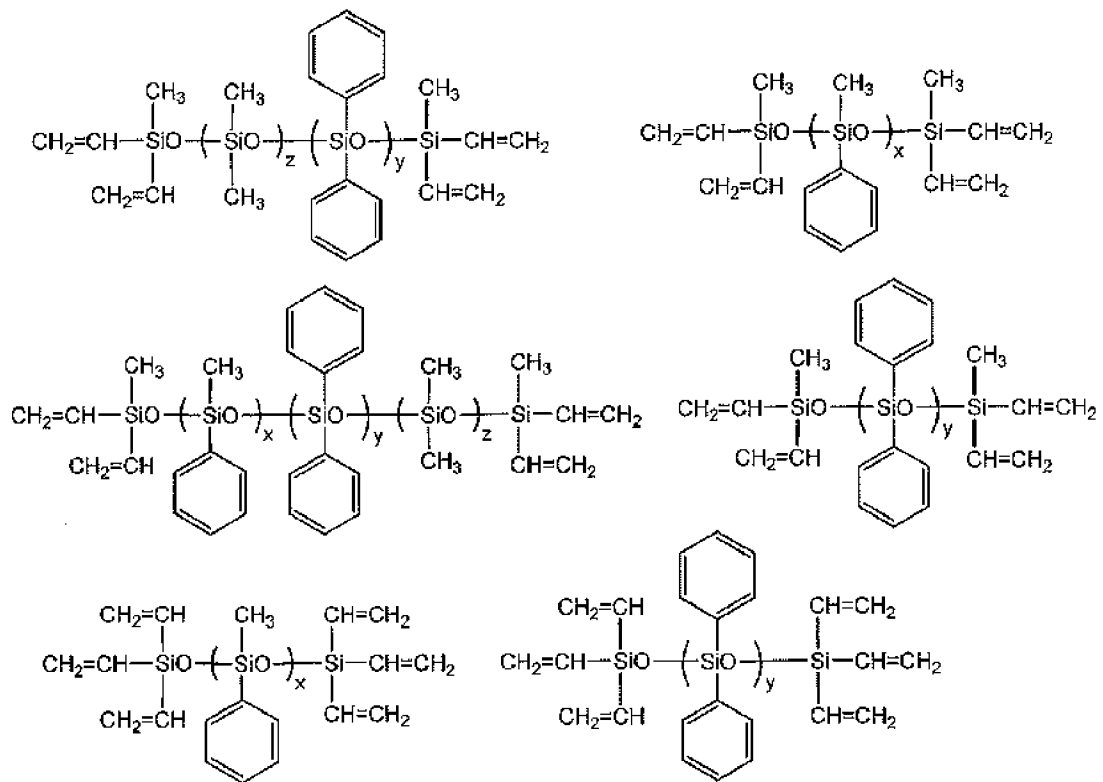


[化 10]

(式中，x、y、z 分別為 0 以上的整數，且為滿足  $x+y \geq 1$  的數)

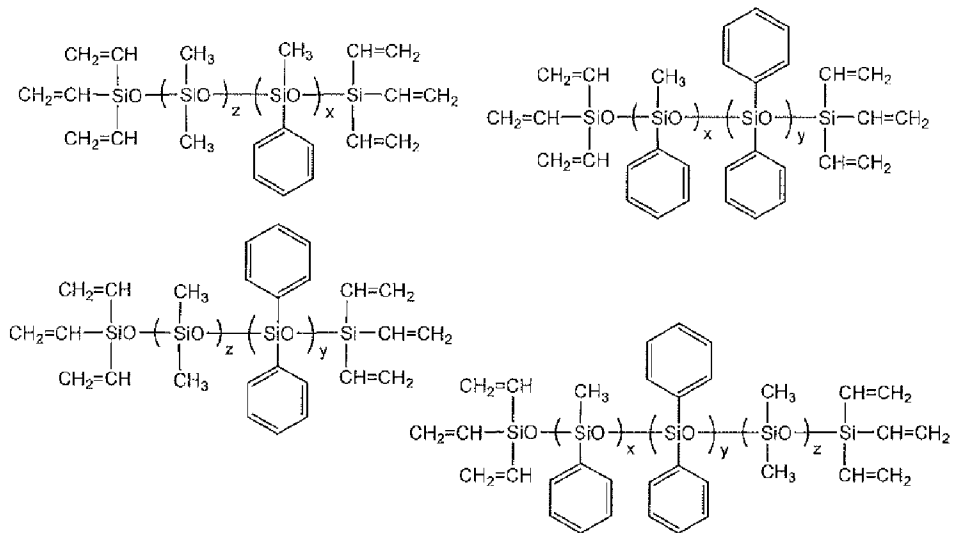
[化 11]





(式中， $x$ 、 $y$ 、 $z$  分別為 0 以上的整數，且為滿足  $x+y \geq 1$  的數)

[化 12]



(式中， $x$ 、 $y$ 、 $z$  分別為 0 以上的整數，且為滿足  $x+y \geq 1$  的數)

[化 13]



基矽烷、三乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-異氰酸基丙基三乙氧基矽烷、3-氰基丙基三乙氧基矽烷等烷氧基矽烷、以及這些的寡聚物等。這些黏接賦予劑可單獨調配一種，或組合調配兩種以上。

另外，相對於所述(A)成分及(B)成分的合計100質量份，黏接賦予劑的量較佳為0質量份~10質量份，特佳為0質量份~5質量份。

**【0051】** 作為硬化抑制劑，例如可列舉選自由三烯丙基異氰脲酸酯、烷基馬來酸酯、乙炔醇類及其矽烷改性物及矽氧烷改性物、氫過氧化物、四甲基乙二胺、苯並三唑及這些的混合物所組成的群組中的化合物等。所述硬化抑制劑可為單獨一種，也可為兩種以上的組合。相對於(A)成分及(B)成分的合計100質量份，硬化抑制劑的量通常可為0.001質量份~1.0質量份，較佳為0.005質量份~0.5質量份。

**【0052】** 作為白色顏料，例如可列舉：氧化鈦、氧化鋅、氧化鋇、

碳酸鈣、氧化鎂、氫氧化鋁、碳酸鋇、矽酸鎂、硫酸鋅、硫酸鋇等無機白色顏料。相對於所述(A)成分~(E)成分的合計100質量份，所述白色顏料可以600質量份以下(例如0質量份~600質量份，通常為1質量份~600質量份，較佳為10質量份~400質量份)的量來適宜調配。

【0053】 作為其他添加劑，例如可列舉：二氧化矽、玻璃纖維、氣相二氧化矽等增強性無機填充材料，碳酸鈣、矽酸鈣、二氧化鈦、三氧化二鐵(ferric oxide)、碳黑、鈾脂肪酸鹽、鋇脂肪酸鹽、鈾醇鹽、鋇醇鹽等非增強性無機填充材料，二氧化矽(二氧化矽(silica):  $\text{SiO}_2$ )、氧化鋁(氧化鋁(alumina):  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化鐵( $\text{FeO}_2$ )、四氧化三鐵( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、氧化鉛( $\text{PbO}_2$ )、氧化錫( $\text{SnO}_2$ )、氧化鈾( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ )、氧化鈣( $\text{CaO}$ )、四氧化三錳( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )、氧化鋇( $\text{BaO}$ )等奈米填料，這些可相對於所述(A)成分~(E)成分的合計100質量份而以600質量份以下(例如0質量份~600質量份，通常為1質量份~600質量份，較佳為10質量份~400質量份)的量來適宜調配。

【0054】 本發明的硬化性有機矽樹脂組成物可根據用途而在塗布於規定的基材上後，進行硬化。關於硬化條件，即便在常溫(25℃)下也充分進行硬化，也可視需要進行加熱來進行硬化。進行加熱時的溫度例如可設為60℃~200℃。

【0055】 另外，本發明的硬化性有機矽樹脂組成物較佳為以厚度1 mm 進行加熱硬化而提供波長400 nm~800 nm、尤其是波長450 nm 下的直射光透過率為70%以上、較佳為80%以上的硬化物的組

成物。再者，直射光透過率的測定可使用例如日立製造的分光光度計 U-4100。

【0056】 另外，較佳為對本發明的硬化性有機矽樹脂組成物進行加熱硬化而提供利用 JIS K 7142:2014 A 法測定的 589 nm 下的 23℃ 下的折射率處於 1.43~1.57 的範圍的硬化物的組成物。

【0057】 若為提供具有此種直射光透過率或折射率的硬化物的組成物，則透明性優異，因此可尤其適宜地用於 LED 的密封材料等光學用途中。

【0058】 若為此種本發明的硬化性有機矽樹脂組成物，則為提供機械特性、透明性、耐裂紋性、耐熱性優異的硬化物的組成物。

【0059】 <半導體裝置>

另外，本發明中，提供一種利用所述本發明的硬化性有機矽樹脂組成物的硬化物對半導體元件進行密封而成的半導體裝置。

【0060】 如上所述，本發明的硬化性有機矽樹脂組成物因提供透明性或耐熱性優異的硬化物，因此對於發光半導體裝置的透鏡用原材料、保護塗布劑、模塑劑等而言適宜，尤其是作為藍色 LED 或白色 LED、紫外 LED 等 LED 元件密封用途而有用。另外，本發明的硬化性有機矽樹脂組成物因耐熱性優異，因此在添加矽酸鹽系螢光體或量子點螢光體而作為波長轉換膜用原材料使用時，可確保高濕下的長期可靠性，且可提供耐濕性、長期演色性良好的發光半導體裝置。

【0061】 在利用本發明的硬化性有機矽樹脂組成物對 LED 等發

光半導體元件進行密封的情況下，例如，在包含熱塑性樹脂的預模塑封裝體上所搭載的 LED 元件上塗布本發明的硬化性有機矽樹脂組成物，並使組成物在 LED 元件上硬化，由此，可利用硬化性有機矽樹脂組成物的硬化物密封 LED 元件。另外，可在將組成物溶解於甲苯或二甲苯、PGMEA（丙二醇單甲醚乙酸酯）等有機溶媒中並進行製備而成的清漆的狀態下，塗布於 LED 元件上。

**【0062】** 本發明的硬化性有機矽樹脂組成物因其優異的耐熱性、耐紫外線性、透明性、耐裂紋性、長期可靠性等特性而為對於顯示器材料、光記錄介質材料、光學設備材料、光零件材料、光纖維材料、光/電子功能有機材料、半導體集成電路周邊材料等光學用途而言最優的原材料。

**【0063】 [實施例]**

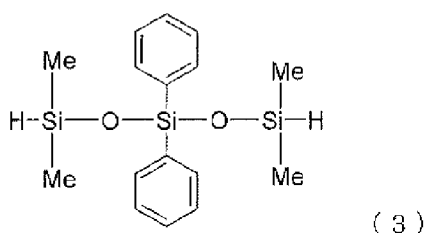
以下，示出實施例及比較例來更詳細地說明本發明，但本發明並不受下述實施例的限制。再者，份表示質量份，Me 表示甲基，Vi 表示乙烯基，Ph 表示苯基。下述中，重量平均分子量的測定方法及條件如上所述。鍵結於矽原子的羥基量及烷氧基量是通過  $^1\text{H-NMR}$  及  $^{29}\text{Si-NMR}$  而測定的值。

**【0064】 [實施例 1]**

添加作為 (A) 成分的包含 75 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、25 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 ( $M_w=2,500$ ，鍵結於矽原子的羥基量為 0.04 mol/100 g，鍵結於矽原子的烷氧基量為 0.06 mol/100 g) 30 份、

作為 (B) 成分的、(B) 成分中的矽原子鍵結氫原子的合計個數相對於 (A) 成分及 (D) 成分中的矽原子鍵結乙烯基的合計個數的比 (以下, 存在表示為 SiH/SiVi 比的情況) 成為 1.0 的量的下述式 (3) 所表示的有機氫聚矽氧烷、

[化 14]



以及作為 (C) 成分的氯鉑酸的辛醇改性溶液 (鉑元素含有率: 1 質量%) 0.01 份, 充分進行攪拌, 製備硬化性有機矽樹脂組成物。對所述組成物在 150°C 下進行 4 小時加熱成形而形成硬化物 (120 mm×110 mm×1 mm), 並進行下述物性的測定。將結果示於表 1 中。

**【0065】 [實施例 2]**

添加作為 (A) 成分的包含 75 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、1 mol% 的  $\text{ViMeSiO}_{2/2}$  單元、24 mol% 的  $\text{ViPhMeSiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 (MW=2,300, 鍵結於矽原子的羥基量為 0.1 mol/100 g, 鍵結於矽原子的烷氧基量為 0.02 mol/100 g) 30 份、

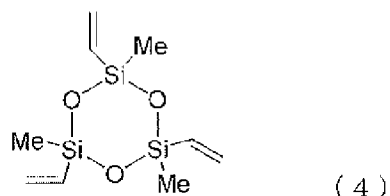
作為 (B) 成分的、(B) 成分中的矽原子鍵結氫原子的合計個數相對於 (A) 成分及 (D) 成分中的矽原子鍵結乙烯基的合計個數的比 (以下, 存在表示為 SiH/SiVi 比的情況) 成為 1.0 的量的所述式 (3) 所表示的有機氫聚矽氧烷、以及

作為 (C) 成分的氯鉑酸的辛醇改性溶液 (鉑元素含有率: 1

質量%) 0.01 份、

以及作為 (D) 成分的下述式 (4) 所表示的環狀聚矽氧烷 2 份、

[化 15]



充分進行攪拌，製備硬化性有機矽樹脂組成物。對所述組成物在 150°C 下進行 4 小時加熱成形而獲得硬化物 (120 mm×110 mm×1 mm)。

#### 【0066】 [實施例 3]

代替實施例 2 中所使用的 (A) 成分而使用包含 50 mol% 的  $\text{SiO}_{4/2}$  單元、0.1 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元、25 mol% 的  $\text{ViPhMeSiO}_{1/2}$  單元、24.9 mol% 的  $\text{PhMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 (Mw=4,900，鍵結於矽原子的羥基量為 0.3 mol/100 g，鍵結於矽原子的烷氧基量為 0.3 mol/100 g) 30 份，除此以外，重複實施例 2，製備硬化性有機矽樹脂組成物，獲得硬化物。

#### 【0067】 [實施例 4]

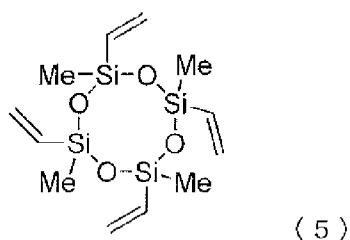
代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 5 mol% 的  $\text{SiO}_{4/2}$  單元、70 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、5 mol% 的  $\text{ViMeSiO}_{2/2}$  單元、20 mol% 的  $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 (Mw=2,600，鍵結於矽原子的羥基量為 0.2 mol/100 g，鍵結於矽

原子的烷氧基量為 1.0 mol/100 g) 30 份，除此以外，重複實施例 1，製備硬化性有機矽樹脂組成物，獲得硬化物。

【0068】 [實施例 5]

代替實施例 2 中所使用的 (D) 成分而使用下述式 (5) 所表示的環狀聚矽氧烷 5 份，

[化 16]



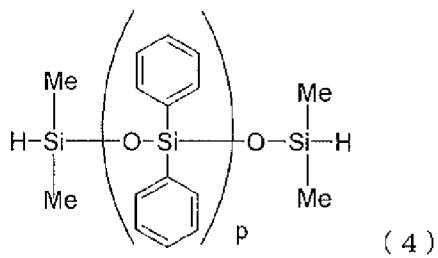
除此以外，重複實施例 2，製備硬化性有機矽樹脂組成物，獲得硬化物。

【0069】 [實施例 6]

添加作為 (A) 成分的包含 75 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、2 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元、23 mol% 的  $\text{ViPhMeSiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 ( $M_w=2,300$ ，鍵結於矽原子的羥基量為 1.0 mol/100 g，鍵結於矽原子的烷氧基量為 0.5 mol/100 g) 30 份、

作為 (B) 成分的、(B) 成分中的矽原子鍵結氫原子的合計個數相對於 (A) 成分及 (E) 成分中的矽原子鍵結乙烯基的合計個數的比 (以下，存在表示為  $\text{SiH}/\text{SiVi}$  比的情況) 成為 1.0 的量的下述式 (4) 所表示的有機氫聚矽氧烷，

[化 17]

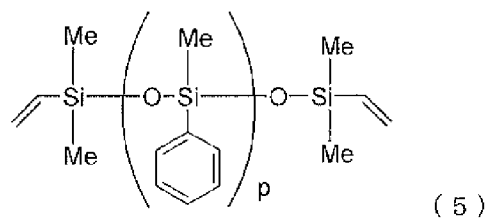


(式中， $p=2$  (平均值))

作為 (C) 成分的氯鉑酸的辛醇改性溶液 (鉑元素含有率：1 質量%) 0.01 份、以及

作為 (E) 成分的下述式 (6) 所表示的有機聚矽氧烷 10 份，

[化 18]



(式中， $p=30$  (平均值))

充分進行攪拌，製備硬化性有機矽樹脂組成物。對所述組成物在  $150^{\circ}\text{C}$  下進行 4 小時加熱成形而獲得硬化物 (120 mm×110 mm×1 mm)。

#### 【0070】 [實施例 7]

代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 5 mol% 的  $\text{SiO}_{4/2}$  單元、70 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、10 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元、15 mol% 的  $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 ( $M_w=2,200$ ，鍵結於矽原子的羥基量為 0.7 mol/100 g，鍵結於矽原子的烷氧基量為 1.1 mol/100 g)，除此以外，重複實施例 1，製

備硬化性有機矽樹脂組成物，獲得硬化物。

【0071】 [實施例 8]

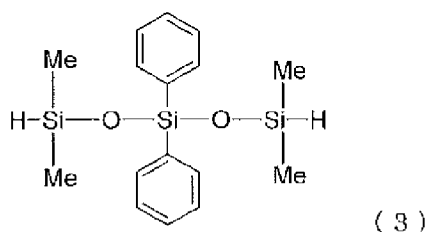
代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 5 mol% 的  $\text{SiO}_{4/2}$  單元、65 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、10 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元、20 mol% 的  $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 ( $M_w=2,700$ ，鍵結於矽原子的羥基量為 1.2 mol/100 g，鍵結於矽原子的烷氧基量為 0 mol/100 g)，除此以外，重複實施例 1，製備硬化性有機矽樹脂組成物，獲得硬化物。

【0072】 [實施例 9]

添加作為 (A) 成分的包含 75 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、5 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元、20 mol% 的  $\text{ViPhMeSiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 ( $M_w=2,500$ ，鍵結於矽原子的羥基量為 0.03 mol/100 g，鍵結於矽原子的烷氧基量為 0.05 mol/100 g) 30 份、

作為 (B) 成分的、(B) 成分中的矽原子鍵結氫原子的合計個數相對於 (A) 成分中的矽原子鍵結乙烯基的合計個數的比 (以下，存在表示為  $\text{SiH}/\text{SiVi}$  比的情況) 成為 1.0 的量的下述式 (3) 所表示的有機氫聚矽氧烷，

[化 19]



作為 (C) 成分的氯鉑酸的辛醇改性溶液 (鉑元素含有率: 1

質量%) 0.01 份、以及

相對於所述 (A) 成分~(C) 成分的合計 100 質量份而為 200 質量份的無機白色顏料(石原產業製造的 CR-90), 充分進行攪拌, 製備硬化性有機矽樹脂組成物。對所述組成物在 150°C 下進行 4 小時加熱成形而形成硬化物 (120 mm×110 mm×1 mm), 並進行下述物性的測定。將結果示於表 1 中。

**【0073】 [比較例 1]**

代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 80 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、20 mol% 的  $\text{ViPhMeSiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 ( $M_w=2,000$ , 鍵結於矽原子的羥基量為 0.5 mol/100 g, 鍵結於矽原子的烷氧基量為 0.05 mol/100 g), 除此以外, 重複實施例 1, 製備硬化性有機矽樹脂組成物, 獲得硬化物。

**【0074】 [比較例 2]**

代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 80 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、0.05 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元、19.95 mol% 的  $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 ( $M_w=2,100$ , 鍵結於矽原子的羥基量為 0.1 mol/100 g, 鍵結於矽原子的烷氧基量為 0.05 mol/100 g), 除此以外, 重複實施例 1, 製備硬化性有機矽樹脂組成物, 獲得硬化物。

**【0075】 [比較例 3]**

代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 10 mol% 的  $\text{SiO}_{4/2}$  單元、35 mol% 的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、25 mol% 的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單

元、30 mol%的  $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 (  $M_w=3,000$  , 鍵結於矽原子的羥基量為  $0.05 \text{ mol}/100 \text{ g}$  , 鍵結於矽原子的烷氧基量為  $0.04 \text{ mol}/100 \text{ g}$  ) , 除此以外, 重複實施例 1 , 製備硬化性有機矽樹脂組成物, 獲得硬化物。

**【0076】 [比較例 4]**

代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 65 mol%的  $\text{PhSiO}_{3/2}$  單元、10 mol%的  $\text{ViPhSiO}_{2/2}$  單元、25 mol%的  $\text{ViPhMeSiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 (  $M_w=2,300$  , 鍵結於矽原子的羥基量為  $0.0005 \text{ mol}/100 \text{ g}$  , 鍵結於矽原子的烷氧基量為  $0.05 \text{ mol}/100 \text{ g}$  ) , 除此以外, 重複實施例 1 , 製備硬化性有機矽樹脂組成物, 獲得硬化物。

**【0077】 [比較例 5]**

代替實施例 1 中所使用的 (A) 成分而使用包含 10 mol%的  $\text{SiO}_{4/2}$  單元、45 mol%的  $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$  單元、20 mol%的  $\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2}$  單元、25 mol%的  $\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2}$  單元的分支鏈狀的苯基甲基聚矽氧烷 (  $M_w=3,000$  , 分子量為 5,000 以上的成分為整體的 11.3% , 鍵結於矽原子的羥基量為  $0.2 \text{ mol}/100 \text{ g}$  , 鍵結於矽原子的烷氧基量為  $0.04 \text{ mol}/100 \text{ g}$  ) , 除此以外, 重複實施例 1 , 製備硬化性有機矽樹脂組成物, 獲得硬化物。

**【0078】** 利用下述方法測定所述實施例及比較例中獲得的硬化性有機矽樹脂組成物及硬化物的物性。將結果示於表 1 及表 2 中。

(1) 外觀

以目視確認將各組成物在 150°C 下硬化 4 小時而獲得的硬化物（厚度 1 mm）的顏色與透明性。

## （2）性狀

確認硬化前的各組成物的流動性。向 100 ml 的玻璃瓶中添加 50 g 組成物，將玻璃瓶橫倒，在 25°C 下靜置 10 分鐘。若在這期間樹脂流出，則判斷為液狀。

## （3）黏度

利用 JIS K 7117-1:1999 記載的方法測定 25°C 下的硬化前的各組成物的黏度。

## （4）折射率

硬化前的各組成物的折射率是使用愛拓（ATAGO）製造的數字折射計 RX-9000 $\alpha$ ，在 25°C 下對波長 589 nm 的光的折射率進行測定。

## （5）硬度（類型 D）

依據 JIS K 6249:2003，並使用硬度測定計（durometer）D 硬度計對將各組成物在 150°C 下硬化 4 小時而獲得的硬化物的硬度進行測定。

## （6）切斷時伸長率及拉伸強度

依據 JIS K 6249:2003 對將各組成物在 150°C 下硬化 4 小時而獲得的硬化物的切斷時伸長率及拉伸強度進行測定。

## （7）表面黏性

將各組成物在 150°C 下硬化 4 小時，並用手指觸摸調查硬化

物（厚度 1 mm）表面的狀態，按照以下所示的基準評價黏性。

（判定基準）

○：並未發黏

△：稍微發黏

×：發黏

（8）黏接性

將各組成物 0.25 g 以底面積成為 45 mm<sup>2</sup> 的方式成形於面積 180 mm<sup>2</sup> 的銀板上，在 150℃ 下硬化 4 小時後，使用小刮勺（microspatula）破壞硬化物，在自銀板剝掉時，求出凝聚破壞的部分與剝離部分的比例，判定其黏接性。

（判定基準）

○：黏接性良好（凝聚破壞的比例為 60% 以上）

×：黏接性不良（凝聚破壞的部分小於 60%）

以目視確認將各組成物在 150℃ 下硬化 4 小時而獲得的硬化物的表面有無塵埃附著。

（9）耐氣體透過性試驗

在鍍銀盤（1 cm<sup>2</sup>、深度 0.6 mm）中封入各組成物，在 150℃ 下硬化 4 小時。將所獲得的樣品（銀鍍層及硬化物）與硫粉末 3 g 一起放入密封容器中，在 80℃ 的恆溫槽中放置 50 小時。其後，使用愛色麗（X-Rite）公司製造的分光光度計（裝置名：卡樂（color）8200）測定鍍銀盤的反射率。

關於實施例 9 的組成物，在硫化結束後將樹脂部自鍍銀盤剝

離，進行銀鍍層的反射率的測定。依照以下基準進行判定。

再者，所述樣品的初始（剛硬化後）的反射率均為 90%。

（判定基準）

○：反射率為 85%以上

△：反射率為 75%以上且小於 85%

×：反射率小於 75%

（10）耐熱性（光透過率或反射率的保持率）

使用日立製造的分光光度計 U-4100 並在 23℃ 下對將各組成物在 150℃ 下硬化 4 小時而獲得的硬化物（厚度 1 mm）的波長 450 nm 下的光透過率進行測定（初始透過率）。將初始透過率示於表 1 及表 2 中。

繼而，將所述硬化物在 200℃ 下熱處理 1,000 小時後，同樣地測定光透過率。求出將所述初始透過率設為 100% 時的熱處理後的光透過率（%），並依照以下基準進行判定。

（判定基準）

○：耐熱性試驗後的透過率為 90%以上

△：透過率小於 90% 且為 80% 以上

×：透過率小於 80%

再者，由於實施例 9 中所獲得的硬化性有機矽組成物包含白色顏料，因此並非測定透過率，而是使用愛色麗（X-Rite）公司製造的分光光度計（裝置名：卡樂（color）8200）測定在 150℃ 下硬化 4 小時而獲得的硬化物（厚度 1 mm）的波長 450 nm 下的反射

率(初始反射率)。繼而，將所述硬化物在 200°C 下熱處理 1,000 小時後，同樣地測定反射率。求出將初始反射率設為 100%時的熱處理後的反射率(%)，並依照以下基準進行判定。

(判定基準)

○：耐熱性試驗後的反射率為 90%以上

△：反射率小於 90%且為 80%以上

×：反射率小於 80%

【0079】 [表 1]

實施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9
V 分支鏈狀有機聚矽氧烷	Q 單元 (mol%) (SiO <sub>4/2</sub> )	0	0	50	5	0	0	5	5	0
	T 單元 (mol%) (PhSiO <sub>3/2</sub> )	75	75	0	70	75	75	70	65	75
	D 單元 (mol%) (ViPhSiO <sub>2/2</sub> )	25	1	0.1	5	1	2	10	10	5
	M 單元 (mol%) (ViPhMeSiO <sub>1/2</sub> )	0	24	25	20	24	23	15	20	20
	M 單元 (mol%) (PhMe <sub>2</sub> SiO <sub>1/2</sub> )			24.9						
	芳基量 (mol%)	80	66	33	68	67	67	70	66	69
	重量平均分子量	2500	2300	4900	2600	2300	2300	2200	2700	2500
	SiOH 量	0.04	0.1	0.3	0.2	0.1	1	0.7	1.2	0.3
	SiOR 量	0.06	0.02	0.3	1	0.02	0.5	1.1	0	0.5
評價	外觀	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	白色
	性狀	液狀	液狀	液狀	液狀	液狀	液狀	液狀	液狀	液狀
	黏度 (Pa·s)	5	2	3	5	2	4	4	3	45
	折射率	1.55	1.54	1.54	1.54	1.54	1.55	1.54	1.54	1.54
	透過率 (%)	99	99	99	98	98	99	98	99	-
	反射率 (%)	-	-	-	-	-	-	-	-	97
	硬度 (類型 D) 150°C×4 h	73	70	62	70	72	55	65	65	80
	切斷時伸長率 (%)	55	50	45	60	55	60	45	40	30
	拉伸強度 (MPa)	12	10	7	8	9	7	8	7	20
	表面黏性	○	○	○	○	○	○	△	△	○
	黏接性 (Ag)	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐氣體透過性試驗	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐熱性試驗	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0080】 [表 2]

	比較例	1	2	3	4	5
分支鏈狀有機聚矽氧烷	Q 單元 (mol%) (SiO <sub>4/2</sub> )	0	0	10	0	10
	T 單元 (mol%) (PhSiO <sub>3/2</sub> )	80	80	35	65	0
	D 單元 (mol%) (ViPhSiO <sub>2/2</sub> )	0	0.05	25	10	0
	D 單元 (mol%) (Ph <sub>2</sub> SiO <sub>2/2</sub> )	0	0	0	0	65
	M 單元 (mol%) (ViPhMeSiO <sub>1/2</sub> )	20	19.95		25	25
	M 單元 (mol%) (Me <sub>3</sub> SiO <sub>1/2</sub> )			30		
	芳基量 (mol%)	72	72	34	63	76
	重量平均分子量	2000	2100	3100	3000	2300
	SiOH 量	0.5	0.1	0.05	0.0005	0.2
	SiOR 量	0.05	0.05	0.2	0.04	0.05
評價	外觀	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
	性狀	液狀	液狀	液狀	液狀	液狀
	黏度 (Pa·s)	4	5	3	3	2
	折射率	1.55	1.55	1.53	1.54	1.54
	透過率 (%)	98	99	98	99	99
	硬度 (類型 D) 150°C×4 h	70	71	25	60	25
	切斷時伸長率 (%)	35	40	50	40	60
	拉伸強度 (MPa)	10	12	2	8	3
	表面黏性	○	○	×	○	○
	黏接性 (Ag)	○	○	○	×	○
	耐氣體透過性試驗	△	△	×	○	×
	耐熱性試驗	×	△	○	○	×

【0081】 如表 2 所示，由包含不具有含烯基的 D 單元的有機聚矽氧烷的比較例 1 的有機矽樹脂組成物獲得的硬化物、以及由含烯基的 D 單元的含量過少的比較例 2 的有機矽樹脂組成物獲得的硬化物的耐氣體透過性及耐熱性差。另外，由使用 Q 單元的數量與 T 單元的數量的和小於 50 mol% 的有機聚矽氧烷的比較例 3 的有機矽樹脂組成物獲得的硬化物的耐氣體透過性差。另外，由有機聚矽氧烷樹脂中所含的矽原子鍵結羥基量小於 0.001 mol/100 g 的比

較例 4 的組成物獲得的硬化物的黏接性降低。

相對於此，如表 1 所示，本發明的硬化性有機矽樹脂組成物為無色透明，具有充分的硬度、切斷時伸長率、及拉伸強度，且具有良好的耐熱性、耐氣體透過性、及黏接性。其中，實施例 1~實施例 6 的硬化性有機矽樹脂組成物通過進一步特別指定鍵結於矽原子的羥基的量及烷氧基的量，可獲得具有所述特性、並且並無表面黏性所致的塵埃的附著的硬化物。

[產業上的可利用性]

**【0082】** 本發明的硬化性有機矽樹脂組成物有流動性，可迅速獲得硬化物，可提供具有優異的機械特性、耐熱性及耐氣體透過性的硬化物。所述組成物作為包括發光元件等半導體元件等的半導體裝置的密封材料而適宜。

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種硬化性有機矽樹脂組成物，包括：

(A)有機聚矽氧烷，在一分子中具有至少兩個矽原子鍵結烯基，所述有機聚矽氧烷的特徵在於：

相對於所有矽氧烷單元的莫耳數而具有 0.1 mol%~30 mol%的  $R^2R^3SiO_{2/2}$  單元，以及具有  $SiO_{4/2}$  單元及  $R^1SiO_{3/2}$  單元的至少一者，且  $SiO_{4/2}$  單元的莫耳數與  $R^1SiO_{3/2}$  單元的莫耳數的和相對於所有矽氧烷單元的莫耳數而為 50 mol%以上，

(所述中， $R^1$  彼此獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的烷基、碳數 2~10 的烯基、或碳數 6~10 的芳香族烴基， $R^2$  彼此獨立地為碳數 2~10 的烯基， $R^3$  彼此獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基，)

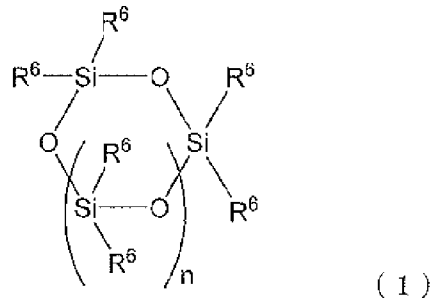
以及鍵結於矽原子的羟基的量為 0.001 mol/100 g 以上；

(B)有機氫聚矽氧烷，在一分子中具有 2 個以上的鍵結於矽原子的氫原子，以及在一分子中具有 1 個以上的矽原子鍵結芳香族烴基；(B)成分中的氫矽烷基的個數相對於(A)成分以及下述

(D)成分中的烯基的合計個數的比成為 0.1~4.0 的量；

(C)鉑族金屬系催化劑：催化劑量；以及

(D)下述式(1)所表示的環狀聚矽氧烷：相對於所述(A)成分及(B)成分的合計 100 質量份而為 0.1 質量份~30 質量份，



所述式(1)中， $R^6$ 彼此獨立地為碳數 2~10 的烯基、經取代或未經取代的碳數 1~10 的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基， $n$  為 1 或 2。

【請求項2】如請求項1所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中

所述(A)成分相對於所有矽氧烷單元的莫耳數而具有 0 mol%~60 mol%的  $SiO_{4/2}$  單元，具有 0 mol%~90 mol%的  $R^1SiO_{3/2}$  單元，其中， $SiO_{4/2}$  單元與  $R^1SiO_{3/2}$  單元的和為 50 mol%以上，具有 0.1 mol%~30 mol%的  $R^2R^3SiO_{2/2}$  單元，具有 0 mol%~50 mol%的  $(R^4)_2SiO_{2/2}$  單元，以及具有 0 mol%~50 mol%的  $(R^5)_3SiO_{1/2}$  單元，以及

所述(A)成分具有 1,000~5,000 的重量平均分子量，且以 0.001 mol/100 g~1.0 mol/100 g 具有鍵結於矽原子的羥基，以 1.0 mol/100 g 以下具有碳數 1~10 的鍵結於矽原子的烷氧基，

式中， $R^1$ 、 $R^2$ 、及  $R^3$  如請求項 1 所述， $R^4$  彼此獨立地為經取代或未經取代的碳數 1~10 的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基， $R^5$  彼此獨立地為碳數 2~10 的烯基、經取代或未經取代的碳數 1~10 的烷基、或碳數 6~10 的芳香族烴基，所有的  $R^5$  中的至少一個為碳數 2~10 的烯基。

【請求項3】如請求項1或2所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中在所述(A)成分的 $R^2R^3SiO_{2/2}$ 單元中， $R^2$ 為乙烯基， $R^3$ 為甲基或苯基。

【請求項4】如請求項1或2所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中相對於(A)成分及(B)成分的合計100質量份而以0.1質量份~100質量份進而含有直鏈狀或分支鏈狀的有機聚矽氧烷作為(E)成分，所述直鏈狀或分支鏈狀的有機聚矽氧烷在一分子中具有1個以上的碳數6~10的矽原子鍵結芳香族烴基，以及在一分子中具有2個以上的碳數2~10的矽原子鍵結烯基，且利用日本工業標準K 7117-1:1999記載的方法測定的25℃下的黏度為10 mPa·s~100,000 mPa·s，並且

相對於組成物中所含的矽原子鍵結烯基的合計個數，組成物中所含的氫矽烷基的個數比為0.1~4.0。

【請求項5】如請求項1或2所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中進而包含至少一種無機白色顏料。

【請求項6】如請求項1或2所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中相對於(A)成分及(B)成分的合計100質量份而以0質量份~10質量份進而含有黏接賦予劑，所述黏接賦予劑為選自苯基三甲氧基矽烷、三甲氧基矽烷、三乙氧基矽烷、甲基二甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、甲基苯基二甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基

矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2(胺基乙基)3-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三甲氧基矽烷、以及這些的寡聚物中的至少一種。

【請求項7】如請求項1或2所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中不包含黏接賦予劑。

【請求項8】如請求項1或2所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中不包含白色顏料。

【請求項9】如請求項4所述的硬化性有機矽樹脂組成物，其中相對於所述(A)成分~(E)成分的合計100質量份而以1質量份~600質量份進而含有白色顏料，所述白色顏料為選自氧化鈦、氧化鋅、氧化鋯、碳酸鈣、氧化鎂、氫氧化鋁、碳酸鋇、矽酸鎂、硫酸鋅、硫酸鋇中的至少一種。

【請求項10】一種半導體裝置，包括將如請求項1至9中任一項所述的硬化性有機矽樹脂組成物硬化而成的硬化物以及半導體元件。

【請求項11】一種半導體裝置，其為包括將如請求項1至9中任一項所述的硬化性有機矽樹脂組成物硬化而成的硬化物以及半導體元件的半導體裝置，並且所述硬化物的波長450 nm下的厚度1 mm時的直射光透過率為70%以上。

【請求項12】如請求項10或11所述的半導體裝置，其中所述半導體元件為發光元件。