



(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 201434979 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102148880

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/04 (2006.01)

C08G77/04 (2006.01)

C08G77/20 (2006.01)

C08G77/12 (2006.01)

H01L31/0203(2014.01)

H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2012/12/28 日本

2012-288121

(71)申請人：道康寧東麗股份有限公司(日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：須藤通孝 SUTO, MICHITAKA (JP)；西島一裕 NISHIJIMA, KAZUHIRO (JP)；飯村智浩 IIMURA, TOMOHIRO (JP)；古川晴彥 FURUKAWA, HARUHIKO (JP)；森田好次 MORITA, YOSHITSUGU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 35 頁

(54)名稱

可硬化性聚矽氧組合物、其硬化製品及光半導體裝置

CURABLE SILICONE COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

本發明係關於可硬化性聚矽氧組合物，其包含：(A)含有烯基之有機聚矽氧烷，其具有縮合多環芳香族基團或含有縮合多環芳香族基團之基團；(B)有機聚矽氧烷樹脂，其在分子中具有至少兩個烯基；(C)在兩個分子末端處具有矽鍵結之氫原子之有機矽氧烷(C₁)、在分子中具有至少兩個矽鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷(C₂)或組份(C₁)與(C₂)之混合物；及(D)氫矽化反應觸媒。該可硬化性聚矽氧組合物具有極佳操作性且可形成具有高折射率及低透氣率之硬化製品。

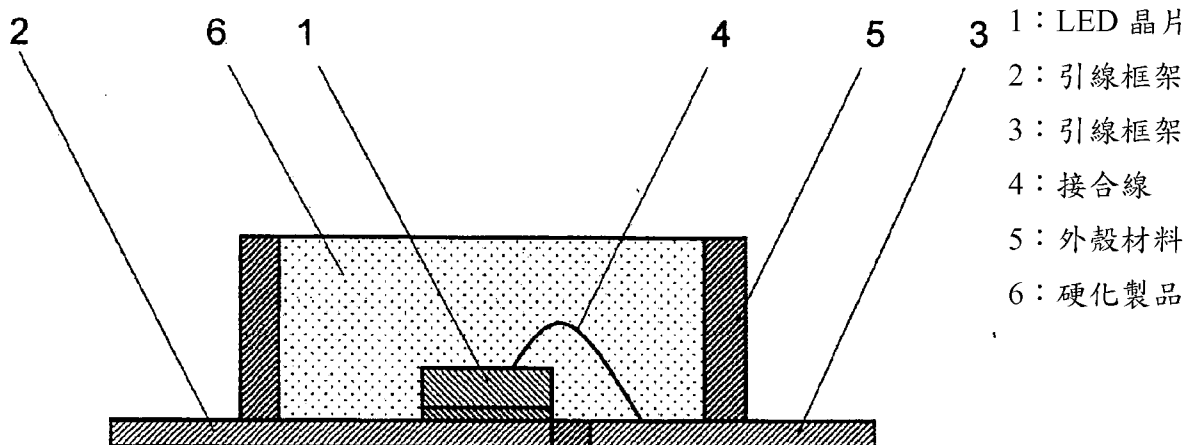


圖 1



(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 201434979 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：102148880

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 27 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/04 (2006.01)

C08G77/04 (2006.01)

C08G77/20 (2006.01)

C08G77/12 (2006.01)

H01L31/0203(2014.01)

H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2012/12/28 日本

2012-288121

(71)申請人：道康寧東麗股份有限公司(日本) DOW CORNING TORAY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：須藤通孝 SUTO, MICHITAKA (JP)；西島一裕 NISHIJIMA, KAZUHIRO (JP)；飯村智浩 IIMURA, TOMOHIRO (JP)；古川晴彥 FURUKAWA, HARUHIKO (JP)；森田好次 MORITA, YOSHITSUGU (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：1 共 35 頁

(54)名稱

可硬化性聚矽氧組合物、其硬化製品及光半導體裝置

CURABLE SILICONE COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

本發明係關於可硬化性聚矽氧組合物，其包含：(A)含有烯基之有機聚矽氧烷，其具有縮合多環芳香族基團或含有縮合多環芳香族基團之基團；(B)有機聚矽氧烷樹脂，其在分子中具有至少兩個烯基；(C)在兩個分子末端處具有矽鍵結之氫原子之有機矽氧烷(C₁)、在分子中具有至少兩個矽鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷(C₂)或組份(C₁)與(C₂)之混合物；及(D)氫矽化反應觸媒。該可硬化性聚矽氧組合物具有極佳操作性且可形成具有高折射率及低透氣率之硬化製品。

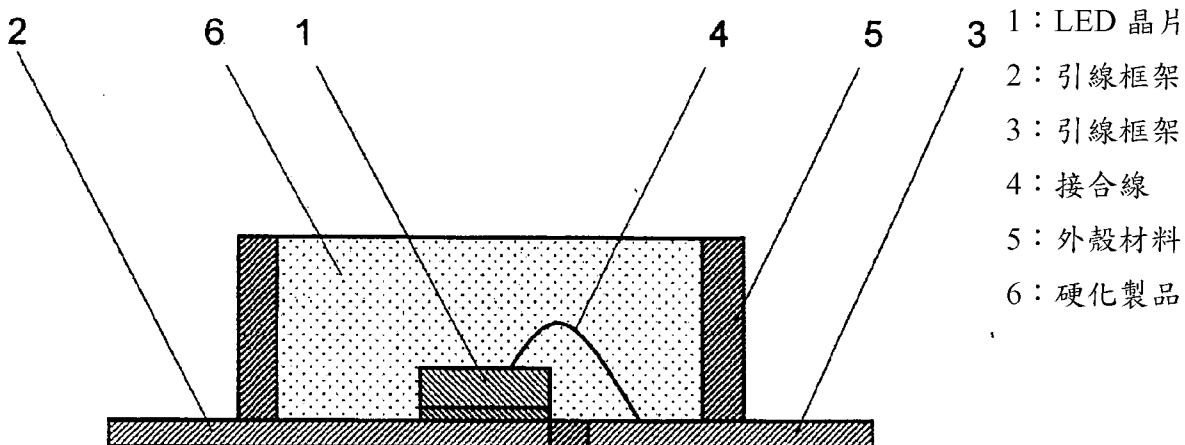


圖 1

發明摘要

C08L83/04(2006.01)
 C08G77/04(2006.01)
 C08G77/20(2006.01)
 C08G77/12(2006.01)
 H01L31/0203(2014.01)
 H01L33/56(2010.01)

※ 申請案號： 102/48880

※ 申請日： 102.12.27 ※IPC 分類：C08L; H01L

【發明名稱】

可硬化性聚矽氧組合物、其硬化製品及光半導體裝置

CURABLE SILICONE COMPOSITION, CURED PRODUCT

THEREOF, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

○ 【中文】

本發明係關於可硬化性聚矽氧組合物，其包含：(A)含有烯基之有機聚矽氧烷，其具有縮合多環芳香族基團或含有縮合多環芳香族基團之基團；(B)有機聚矽氧烷樹脂，其在分子中具有至少兩個烯基；(C)在兩個分子末端處具有矽鍵結之氫原子之有機矽氧烷(C₁)、在分子中具有至少兩個矽鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷(C₂)或組份(C₁)與(C₂)之混合物；及(D)氫矽化反應觸媒。該可硬化性聚矽氧組合物具有極佳操作性且可形成具有高折射率及低透氣率之硬化製品。

○ 【英文】

The present invention relates to a curable silicone composition comprising: (A) an alkenyl group-containing organopolysiloxane having a condensed polycyclic aromatic group or a group containing a condensed polycyclic aromatic group; (B) an organopolysiloxane resin having at least two alkenyl groups in a molecule; (C) an organosiloxane (C₁) having silicon-bonded hydrogen atoms at both molecular terminals, an organopolysiloxane (C₂) having at least two silicon-bonded hydrogen atoms in a molecule, or a mixture of components (C₁) and (C₂); and (D) a hydrosilylation reaction catalyst. The curable silicone composition has excellent handleability and can form a cured product with a high refractive index and low gas permeability.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|---|-------|
| 1 | LED晶片 |
| 2 | 引線框架 |
| 3 | 引線框架 |
| 4 | 接合線 |
| 5 | 外殼材料 |
| 6 | 硬化製品 |

【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】

可硬化性聚矽氧組合物、其硬化製品及光半導體裝置
CURABLE SILICONE COMPOSITION, CURED PRODUCT
THEREOF, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

本發明係關於可硬化性聚矽氧組合物、藉由使該組合物硬化形成之硬化製品，及使用該組合物產生之光半導體裝置。

本發明主張對於2012年12月28日提出申請之日本專利申請案第2012-288121號之優先權，其內容以引用方式併入本文中。

【先前技術】

使用可硬化性聚矽氧組合物作為用於光半導體裝置(例如發光二極體(LED))中之光半導體元件之密封材料或保護性塗覆材料。然而，可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品展現高透氣率，當該等硬化製品用於展現高光強度且生成大量熱量之高亮度LED中時，出現諸如以下問題：密封材料因腐蝕性氣體而褪色，及亮度因對電鍍於LED基板上之銀之腐蝕而降低。

因此，在日本未審查專利申請公開案第2012-052045A號中提出形成具有低透氣率之硬化製品之可硬化性聚矽氧組合物，但此一可硬化性聚矽氧組合物之問題在於黏度較高，操作性較差，且其硬化製品之透氣率不夠低。

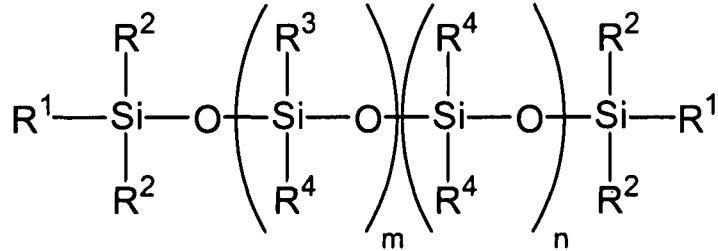
本發明之目標係提供具有極佳操作性且形成具有高折射率及低透氣率之硬化製品之可硬化性聚矽氧組合物。此外，本發明之另一目標係提供具有高折射率及低透氣率之硬化製品及提供具有極佳可靠性

之光半導體裝置。

【發明內容】

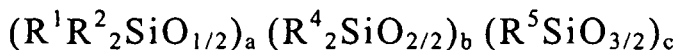
本發明之可硬化性聚矽氧組合物包含：

(A)由以下通式表示之有機聚矽氧烷：



其中 R^1 相同或不同，且各自係具有2至12個碳原子之烯基； R^2 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有2至12個碳原子之烯基、具有6至20個碳原子之芳基，或具有7至20個碳原子之芳烷基； R^3 係縮合多環芳香族基團或含有縮合多環芳香族基團之基團； R^4 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有2至12個碳原子之烯基，或苯基；且 m 係1至100之整數， n 係0至100之整數，其中 $1 \leq m + n \leq 100$ ；

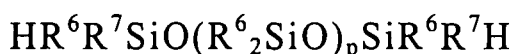
(B)有機聚矽氧烷樹脂，其由以下平均單元式表示：



其中 R^1 、 R^2 及 R^4 與彼等闡述於上文者同義； R^5 係具有6至20個碳原子之芳基或具有7至20個碳原子之芳烷基；且 a 、 b 及 c 分別係滿足以下之數值： $0.01 \leq a \leq 0.5$ ， $0 \leq b \leq 0.7$ ， $0.1 \leq c < 0.9$ ，且 $a + b + c = 1$ ；

且在分子中具有至少兩個烯基，其含量佔該組合物之10質量%至80質量%；

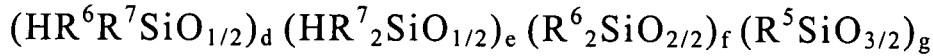
(C)由以下通式表示之有機矽氧烷(C_1)：



其中 R^6 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有6

至20個碳原子之芳基，或具有7至20個碳原子之芳烷基； R^7 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基；且 p 係0至100之整數；

在分子中具有至少兩個矽鍵結之氫原子且由以下平均單元式表示之有機聚矽氧烷(C_2)：



其中 R^5 、 R^6 及 R^7 與彼等闡述於上文者同義；且 d 、 e 、 f 及 g 係滿足以下之數值： $0.01 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $0 \leq f \leq 0.7$ ， $0.1 \leq g < 0.9$ ，且 $d + e + f + g = 1$ ；或

組份(C_1)與組份(C_2)之混合物，其含量應使得本發明組份中每1 mol組份(A)及(B)總烯基之矽鍵結氫原子數量為0.1莫耳至5莫耳；及(D)有效量之氫矽化反應觸媒。

本發明之硬化製品係藉由使上述可硬化性聚矽氧組合物硬化而形成。

本發明之光半導體裝置係藉由利用上述可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品密封光半導體元件產生。

本發明之效應

本發明之可硬化性聚矽氧組合物具有極佳操作性且形成具有高折射率及低透氣率之硬化製品。另外，本發明之硬化製品之特徵在於具有高折射率及低透氣率，且本發明之光半導體裝置之特徵在於展現極佳可靠性。

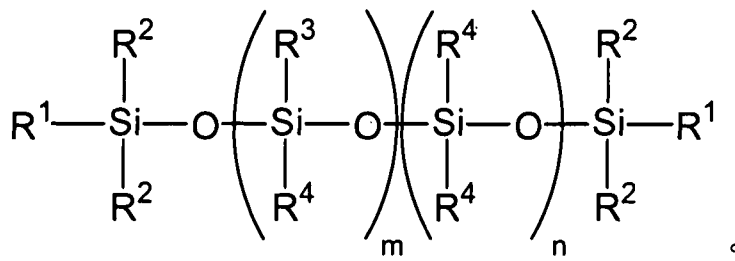
【圖式簡單說明】

圖1係用作本發明光半導體裝置之實例之LED之剖面圖。

【實施方式】

首先，將詳細闡述本發明之可硬化性聚矽氧組合物。

組份(A)係此組合物之基礎化合物且係由以下通式表示之有機聚矽氧烷：



在該式中， R^1 相同或不同，且各自係具有2至12個碳原子之烯基，其實例包括乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基及十二碳烯基，且乙烯基較佳。

在該式中， R^2 相同或不同，且各自係具有1至12個碳之烷基、具有2至12個碳之烯基、具有6至20個碳之芳基或具有7至20個碳之芳烷基。 R^2 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基，且甲基較佳。 R^2 之烯基之實例包括與針對 R^1 所述相同之基團。 R^2 之芳基之實例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基，及該等芳基之氫原子經烷基(例如甲基及乙基)、烷氧基(例如甲氧基及乙氧基)或鹵素原子(例如氟原子及溴原子)取代之基團。其中，苯基及萘基較佳。 R^2 之芳烷基之實例包括苄基、苯乙基、萘基乙基、萘基丙基、蔥基乙基、菲基乙基、芘基乙基，及該等芳烷基之氫原子經烷基(例如甲基及乙基)、烷氧基(例如甲氧基及乙氧基)或鹵素原子(例如氟原子及溴原子)取代之基團。

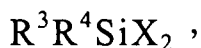
在該式中， R^3 係縮合多環芳香族基團或包括縮合多環芳香族基團之基團。 R^3 之縮合多環芳香族基團之實例包括萘基、蔥基、菲基、芘基，及氫原子經烷基(例如甲基、乙基及諸如此類)、烷氧基(例如甲氧基、乙氧基及諸如此類)或鹵素原子(例如氟原子、溴原子及諸如此類)替代之該等縮合多環芳香族基團。其中，萘基較佳。 R^3 之含有縮合多環芳香族基團之基團之實例包括含有縮合多環芳香族基團之烷基，例

如萘基乙基、萘基丙基、蒽基乙基、菲基乙基及芘基乙基，及氫原子經烷基(例如甲基或乙基)、烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)或鹵素原子(例如氟原子或溴原子)取代之該等縮合多環芳香族基團。

在該式中， R^4 相同或不同，且係具有1至12個碳之烷基、具有2至12個碳之烯基，或苯基。 R^4 之烷基之實例包括與針對 R^2 所述相同之烷基。 R^4 之烯基之實例包括與針對 R^1 所述相同之基團。

在該式中， m 係1至100範圍內之整數，且 n 係0至100範圍內之整數，其中 $1 \leq m + n \leq 100$ 。較佳地， m 係1至50範圍內之整數，且 n 係0至30範圍內之整數。更佳地， m 係1至25範圍內之整數，且 n 係0至10範圍內之整數。此乃因當 m 大於或等於上述範圍之下限時，可賦予硬化製品足夠的氣體障壁性質，且當 m 小於或等於上述範圍之上限時，可改良所得組合物之操作性。

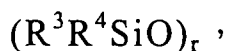
製備該組份(A)之有機聚矽氧烷之方法不受具體限制，但實例係在酸或鹼存在下對以下物質實施水解/縮合反應之方法：由以下通式表示之矽烷化合物(I-1)：



由以下通式表示之矽烷化合物(I-2)：



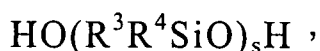
由以下通式表示之環狀矽氧烷化合物(II-1)：



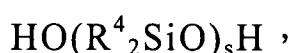
及由以下通式表示之環狀矽氧烷化合物(II-2)：



或由以下通式表示之直鏈有機矽氧烷(III-1)：



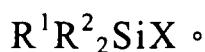
由以下通式表示之直鏈有機矽氧烷(III-2)：



由以下通式表示之二矽氧烷(IV-2)：



及/或由以下通式表示之矽烷化合物(IV-2)：



在該式中， R^1 係具有2至12個碳原子之烯基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。在該等式中， R^2 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有2至12個碳原子之烯基、具有6至20個碳原子之芳基，或具有7至20個碳原子之芳烷基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。在該等式中， R^3 係縮合多環芳香族基團或含有縮合多環芳香族基團之基團，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。在該等式中， R^4 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有2至12個碳原子之烯基，或苯基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。在該式中， r 係1或更大之整數，且 s 係2或更大之整數。在該等式中， X 係烷氧基，例如甲氧基、乙氧基或丙氧基；醯氧基，例如乙醯氧基；鹵素原子，例如氯原子或溴原子；或羥基。

該等矽烷化合物(I-1)及(I-2)之實例包括烷氧基矽烷，例如苯基甲基二甲氧基矽烷、萘基甲基二甲氧基矽烷、蔥基甲基二甲氧基矽烷、菲基甲基二甲氧基矽烷、芘基甲基二甲氧基矽烷、苯基乙基二甲氧基矽烷、萘基乙基二甲氧基矽烷、蔥基乙基二甲氧基矽烷、菲基乙基二甲氧基矽烷、芘基乙基二甲氧基矽烷、苯基乙基二甲氧基矽烷、苯基甲基二乙氧基矽烷、萘基甲基二乙氧基矽烷、蔥基甲基二乙氧基矽烷、菲基甲基二乙氧基矽烷、芘基甲基二乙氧基矽烷、苯基乙基二乙氧基矽烷、萘基乙基二乙氧基矽烷、蔥基乙基二乙氧基矽烷、菲基乙基二乙氧基矽烷、芘基乙基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、萘基苯基二甲氧基矽烷、蔥基苯基二甲氧基矽烷、菲基苯基二甲氧基矽

烷、苊基苯基二甲氧基矽烷、二苯基二乙氧基矽烷、萘基苯基二乙氧基矽烷、蔥基苯基二乙氧基矽烷、菲基苯基二乙氧基矽烷及苊基苯基二乙氧基矽烷；鹵矽烷，例如苯基甲基二氯矽烷、萘基甲基二氯矽烷、蔥基甲基二氯矽烷、菲基甲基二氯矽烷、苊基甲基二氯矽烷、苯基乙基二氯矽烷、萘基乙基二氯矽烷、蔥基乙基二氯矽烷、菲基乙基二氯矽烷、苊基乙基二氯矽烷、二苯基二氯矽烷、萘基苯基二氯矽烷、蔥基苯基二氯矽烷、菲基苯基二氯矽烷及苊基苯基二氯矽烷；及羥基矽烷，例如苯基甲基二羥基矽烷、萘基甲基二羥基矽烷、蔥基甲基二羥基矽烷、菲基甲基二羥基矽烷、苊基甲基二羥基矽烷、二苯基二羥基矽烷、萘基苯基二羥基矽烷、蔥基苯基二羥基矽烷、菲基苯基二羥基矽烷及苊基苯基二羥基矽烷。

此外，環狀矽氧烷化合物(II-1)及(II-2)之實例包括環狀聚矽氧，例如環狀苯基甲基矽氧烷、環狀二苯基矽氧烷、環狀萘基甲基矽氧烷、環狀萘基苯基矽氧烷、環狀蔥基甲基矽氧烷、環狀蔥基苯基矽氧烷、環狀菲基甲基矽氧烷及環狀菲基苯基矽氧烷。

此外，直鏈有機矽氧烷(III-1)及(III-2)之實例包括在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之聚矽氧烷，例如在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之苯基甲基聚矽氧烷、在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之二苯基聚矽氧烷、在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之萘基甲基聚矽氧烷、在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之萘基苯基聚矽氧烷、在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之蔥基甲基聚矽氧烷、在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之蔥基苯基聚矽氧烷、在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之菲基甲基聚矽氧烷，及在兩個分子末端處經矽烷醇基團封端之菲基苯基聚矽氧烷。

二矽氧烷(IV-1)之實例包括1,3-二甲基-1,3-二苯基-1,3-二乙炔基矽氧烷、1,3-二甲基-1,3-二苯基-1,3-二烯丙基二矽氧烷、1,1,3,3-四苯

基-1,3-二乙烯基二矽氧烷及1,1,3,3-四苯基-1,3-二烯丙基二矽氧烷。

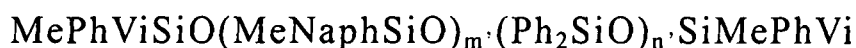
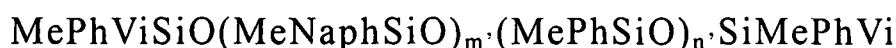
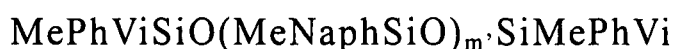
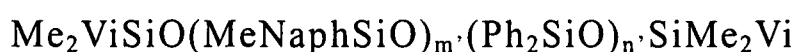
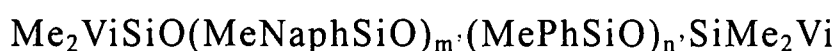
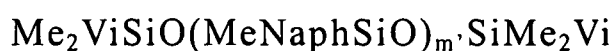
矽烷化合物(IV-2)之實例包括烷氧基矽烷，例如乙烯基甲基苯基甲氧基矽烷、乙烯基二苯基甲氧基矽烷、烯丙基甲基苯基甲氧基矽烷及烯丙基二苯基甲氧基矽烷；乙醯基矽烷，例如乙烯基甲基苯基乙醯基矽烷、烯丙基甲基苯基乙醯基矽烷、乙烯基二苯基乙醯基矽烷及烯丙基二苯基乙醯基矽烷；鹵矽烷，例如乙烯基甲基苯基氯矽烷、烯丙基甲基苯基氯矽烷、乙烯基二苯基氯矽烷、烯丙基二苯基氯矽烷；及羥基矽烷，例如乙烯基甲基苯基羥基矽烷、烯丙基甲基苯基羥基矽烷、乙烯基二苯基羥基矽烷及烯丙基二苯基羥基矽烷。

可用酸之實例包括鹽酸、乙酸、甲酸、硝酸、草酸、硫酸、磷酸、多磷酸、多價羧酸、三氟甲磺酸及離子交換樹脂。

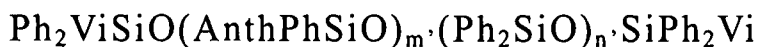
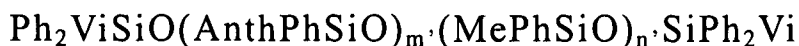
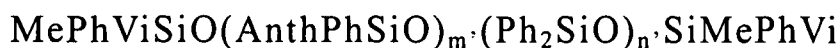
可用鹼之實例包括氫氧化物，例如氫氧化鈉及氫氧化鉀；氧化物，例如氧化鎂及氧化鈣；及鹵化氫清除劑，例如三乙胺、二乙胺、氨、甲吡啶、吡啶及1,8-雙(二甲基胺基)萘。

在上述製備方法中，可使用有機溶劑。可用有機溶劑之實例包括芳香族或脂肪族烴及其兩個或更多個類型之混合物。較佳有機溶劑之實例包括甲苯及二甲苯。

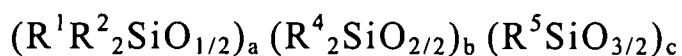
該組份(A)之實例包括以下有機聚矽氧烷。在該等式中，Me、Vi、Ph、Naph及Anth分別表示甲基、乙烯基、苯基、萘基及蒽基， m' 係1至100之整數，且 n' 係1至100之整數。



$\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{MeNaphSiO})_m \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{MeNaphSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{MeNaphSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot \text{SiMePhVi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiMePhVi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiMePhVi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{NaphPhSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot \text{SiMePhVi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiMePhVi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiMePhVi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Ph}_2\text{ViSiO}(\text{AnthMeSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiPh}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{AnthPhSiO})_m \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{AnthPhSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{Me}_2\text{ViSiO}(\text{AnthPhSiO})_m \cdot (\text{Ph}_2\text{SiO})_n \cdot \text{SiMe}_2\text{Vi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{AnthPhSiO})_m \cdot \text{SiMePhVi}$
 $\text{MePhViSiO}(\text{AnthPhSiO})_m \cdot (\text{MePhSiO})_n \cdot \text{SiMePhVi}$



組份(B)係此組合物之基礎化合物中之一者且係有機聚矽氧烷樹脂，其由以下平均單元式表示：



且在分子中具有至少兩個烯基。

在該式中， R^1 係具有2至12個碳原子之烯基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。在該式中， R^2 相同或不同，且各自係具有1至12個碳之烷基、具有2至12個碳之烯基、具有6至20個碳之芳基或具有7至20個碳之芳烷基，其實例係於彼等闡述於上文者相同之基團。在該式中， R^4 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有2至12個碳原子之烯基，或苯基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。

在該式中， R^5 係具有6至20個碳原子之芳基或具有7至20個碳原子之芳烷基。 R^5 之芳基之實例包括苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基，及該等芳基之氫原子經烷基(例如甲基及乙基)、烷氧基(例如甲氧基及乙氧基)或鹵素原子(例如氯原子及溴原子)取代之基團。其中，苯基及萘基較佳。 R^5 之芳烷基之實例包括苄基、苯乙基、萘基乙基、萘基丙基、蒽基乙基、菲基乙基、芘基乙基，及該等芳烷基之氫原子經烷基(例如甲基及乙基)、烷氧基(例如甲氧基及乙氧基)或鹵素原子(例如氯原子及溴原子)取代之基團。

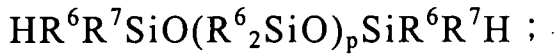
在該式中，**a**、**b**及**c**分別係滿足以下之數值： $0.01 \leq \mathbf{a} \leq 0.5$ ， $0 \leq \mathbf{b} \leq 0.7$ ， $0.1 \leq \mathbf{c} < 0.9$ ，且 $\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} = 1$ ，較佳地係滿足以下之數值： $0.05 \leq \mathbf{a} \leq 0.45$ ， $0 \leq \mathbf{b} \leq 0.5$ ， $0.4 \leq \mathbf{c} < 0.85$ ，且 $\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c} = 1$ ，且甚至

更佳地係滿足以下之數值： $0.05 \leq a \leq 0.4$ ， $0 \leq b \leq 0.4$ ， $0.45 \leq c < 0.8$ ，且 $a + b + c = 1$ 。此乃因若 a 不大於上述範圍之下限，則硬化製品之透氣率降低，且若 a 不大於上述範圍之上限，則硬化製品幾乎不出現黏性。此亦乃因當 b 小於或等於上述範圍之上限時，硬化製品之硬度較有利，且改良可靠性。此亦乃因當 c 大於或等於上述範圍之下限時，硬化製品之折射率較有利，且當 c 小於或等於上述範圍之上限時，改良硬化製品之機械特徵。

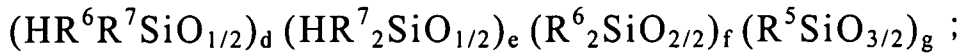
組份(B)之有機聚矽氧烷係由上述平均單元式表示，但亦可具有由式： $R^8_3SiO_{1/2}$ 表示之矽氧烷單元、由式： $R^9SiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元或由式： $SiO_{4/2}$ 表示之矽氧烷單元，其均在不減損本發明目標之範圍內。在該式中， R^8 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有6至20個碳原子之芳基或具有7至20個碳原子之芳烷基。 R^8 之烷基之實例包括與針對 R^1 所述相同之烷基。 R^8 之芳基之實例包括與針對上述 R^5 所述相同之芳基。 R^8 之芳烷基之實例包括與針對上述 R^5 所述相同之芳烷基。在該式中， R^9 係具有1至12個碳原子之烷基或具有2至12個碳原子之烯基。 R^9 之烷基之實例包括與針對 R^5 所述相同之烷基。 R^9 之烯基之實例包括與針對 R^1 所述相同之基團。另外，組份(B)之有機聚矽氧烷可含有矽鍵結之烷氧基(例如甲氧基、乙氧基或丙氧基)或矽鍵結之羥基，只要不損害本發明之目標即可。

在此組合物中，組份(B)之含量在此組合物之10質量%至80質量%之範圍內，較佳地在10質量%至70質量%之範圍內，且更佳地在30質量%至70質量%之範圍內。此乃因當組份(B)之含量大於或等於上述範圍之下限時，可賦予硬化製品機械強度，且當該含量小於或等於上述範圍之上限時，可改良所得組合物之操作性。

組份(C)係本發明組合物之交聯劑且係由以下通式表示之有機矽氧烷(C_1)：



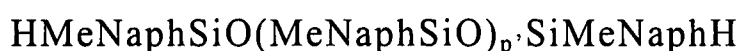
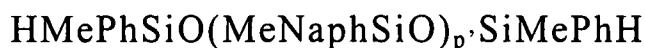
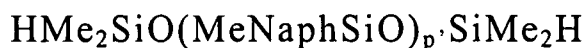
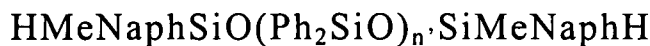
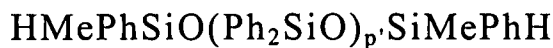
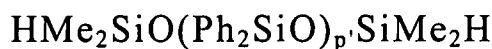
由以下平均單元式表示之有機聚矽氧烷(C₂)：



或組份(C₁)與(C₂)之混合物。

在組份(C₁)中，R⁶相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有6至20個碳原子之芳基或具有7至20個碳原子之芳烷基。R⁶之烷基之實例包括與針對上述R²所述相同之烷基，且烷基較佳地係甲基。R⁶之芳基之實例包括與針對上述R²所述相同之芳基，且芳基較佳地係苯基。R⁶之芳烷基之實例包括與針對上述R²所述相同之芳烷基。在該等式中，R⁷相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基，其實例包括與針對上述R²所述相同之烷基，且較佳地係甲基。在該式中，p係0至100範圍內之整數，且為便於組合物展現極佳操作性，其較佳地係0至30範圍內之整數，且更佳地係0至10範圍內之整數。

此類型組份(C₁)之實例包括有機矽氧烷，例如彼等闡述於下文者。在該等式中，Me、Ph及Naph分別指示甲基、苯基及萘基，且p'係1至100之整數。



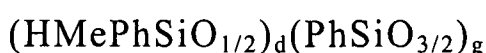
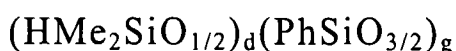
在組份(C₂)中，式中之R⁵係具有6至20個碳原子之芳基或具有7至

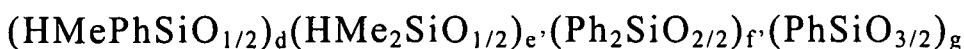
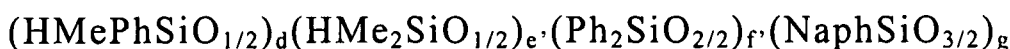
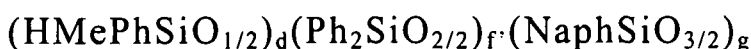
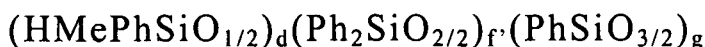
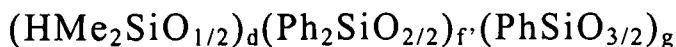
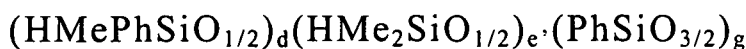
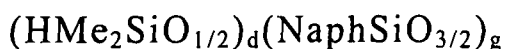
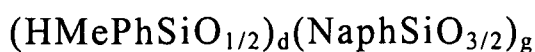
20個碳原子之芳烷基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。在該式中， R^6 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有6至20個碳原子之芳基或具有7至20個碳原子之芳烷基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。在該式中， R^7 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基，其實例係與彼等闡述於上文者相同之基團。

在該式中， d 、 e 、 f 及 g 係滿足以下之數值： $0.1 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $0 \leq f \leq 0.7$ ， $0.1 \leq g < 0.9$ ，且 $d + e + f + g = 1$ ，且較佳地係滿足以下之數值： $0.2 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.4$ ， $0 \leq f < 0.5$ ， $0.25 \leq g < 0.7$ ，且 $d + e + f + g = 1$ 。此乃因若 d 不小於上述範圍之下限，則硬化製品之透氣率降低，且若 d 不大於上述範圍之上限，則硬化製品具有適當之硬度。此外，若 e 不大於上述範圍之上限，則硬化製品之折射率有所改良。此外，若 f 不大於上述範圍之上限，則硬化製品具有適當之硬度，且使用本發明組合物製備之光半導體裝置之可靠性有所改良。此外，若 g 不小於上述範圍之下限，則硬化製品之折射率增加，且若 g 不大於上述範圍之上限，則硬化製品之機械強度有所改良。

此類型組份(C_2)之分子量不受具體限制，但自組合物之操作性及硬化製品之機械強度來看，根據標準聚苯乙烯之質量平均分子量(如藉由凝膠滲透層析量測)較佳地係500至10,000，且更佳地係500至2,000。

此類型組份(C_2)之實例包括有機聚矽氧烷，例如彼等闡述於下文者。此外，下文式中之Me、Ph及Naph分別表示甲基、苯基及萘基，且 d 、 e' 、 f' 及 g 係滿足以下之數值： $0.1 \leq d \leq 0.7$ ， $0 < e' \leq 0.5$ ， $0 < f' \leq 0.7$ ， $0.1 \leq g < 0.9$ ，且 $d + e' + f' + g = 1$ 。





組份(C)可為組份(C₁)、組份(C₂)或組份(C₁)與(C₂)之混合物。在使用組份(C₁)與(C₂)之混合物之情形下，混合比不受具體限制，但組份(C₁)之質量:組份(C₂)之質量之比率較佳地為0.5:9.5至9.5:0.5。

本發明組合物中之組份(C)之含量之範圍應使得每1 mol組份(A)及(B)中之總烯基，組份(C)中之矽鍵結之氫原子在0.1 mol至5 mol範圍內，且較佳地在0.5 mol至2 mol範圍內。此乃因當組份(C)之含量大於或等於上述範圍之下限時，組合物充分硬化，且當該含量小於或等於上述範圍之上限時，硬化製品之耐熱性改良，因此使得可改良使用此組合物產生之光半導體裝置之可靠性。

組份(D)係加速此組合物硬化之氫矽化反應觸媒，且實例包括基於鉑之觸媒、基於銻之觸媒及基於鈮之觸媒。具體而言，組份(D)較佳地係基於鉑之觸媒，從而使得可顯著加速本發明組合物之硬化。基於鉑之觸媒之實例包括鉑細粉末、氫鉑酸、氫鉑酸之醇溶液、鉑-烯基矽氧烷錯合物、鉑-烯烴錯合物及鉑-羰基錯合物，且較佳者係鉑-烯基矽氧烷錯合物。

此組合物中之組份(D)之含量係有效加速該組合物硬化之量。特

定而言，為能夠充分加速此組合物之硬化反應，組份(D)之含量之量較佳地應使得組份(D)中之觸媒金屬以質量單位計在此組合物之0.01 ppm至500 ppm之範圍內，更佳地在0.01 ppm至100 ppm之範圍內且尤佳地在0.01 ppm至50 ppm之範圍內。

此組合物亦可含有黏著賦予劑以便改良硬化製品相對於組合物在硬化過程期間所接觸之基板之黏著性。較佳黏著賦予劑係在分子中具有至少一個鍵結至矽原子之烷氧基之有機矽化合物。此烷氧基之實例係甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及甲氧基乙氧基；且甲氧基尤佳。此外，此有機矽化合物之鍵結至矽原子之非烷氧基之實例係經取代或未經取代之單價烴基團，例如烷基、烯基、芳基、芳烷基、鹵化烷基及諸如此類；含有環氧基之單價有機基團，例如縮水甘油氧基烷基(例如3-縮水甘油氧基丙基、4-縮水甘油氧基丁基及諸如此類)、環氧基環己基烷基(例如2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-(3,4-環氧基環己基)丙基及諸如此類)及環氧乙烷基烷基(例如4-環氧乙烷基丁基、8-環氧乙烷基辛基及諸如此類)；含有丙烯酸基團之單價有機基團，例如3-甲基丙烯醯氧基丙基及諸如此類；及氫原子。此有機矽化合物較佳地具有矽鍵結之烯基或矽鍵結之氫原子。此外，由於能夠賦予相對於各種類型基板之良好黏著，故此有機矽化合物較佳地在分子中具有至少一個含有環氧基之單價有機基團。此類型有機矽化合物之實例係有機矽烷化合物、有機矽氧烷寡聚物及矽酸烷基酯。有機矽氧烷寡聚物或矽酸烷基酯之分子結構之實例係直鏈結構、部分地具支鏈直鏈結構、具支鏈結構、環形結構及網形結構。直鏈結構、具支鏈結構及網形結構尤佳。此類型有機矽化合物之實例係矽烷化合物，例如3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及諸如此類；矽氧烷化合物，其在分子中具有矽鍵結之烯基及矽鍵結之氫原子中之至少一者及

至少一個矽鍵結之烷氧基；矽烷化合物或具有至少一個矽鍵結之烷氧基之矽氧烷化合物與在分子中具有至少一個矽鍵結之羥基及至少一個矽鍵結之烯基之矽氧烷化合物之混合物；及聚矽酸甲酯、聚矽酸乙酯及含有環氧基之聚矽酸乙酯。本發明組合物中之黏著賦予劑之含量不受具體限制，但相對於總共100質量份數之上述組份(A)至(D)較佳地在0.01質量份數至10質量份數之範圍內，以便確保有利地黏著至組合物在硬化過程期間所接觸之基板。

除上述組份(A)以外，此組合物亦可含有在分子中具有至少兩個烯基且不具有矽鍵結之氫原子之直鏈有機聚矽氧烷，以便賦予硬化製品柔軟性、延展性及撓性。此有機聚矽氧烷中之烯基之實例包括具有2至12個碳原子之烯基，例如乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基及十二碳烯基，且乙烯基較佳。除烯基外鍵結至矽原子之基團之實例包括具有1至12個碳原子之烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基及十二烷基；具有6至20個碳原子之芳基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、蔥基、菲基、芘基，及該等芳基中之氫原子經烷基(例如甲基或乙基)、烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)及鹵素原子(例如氯原子及溴原子)取代獲得之基團；具有7至20個碳原子之芳烷基，例如苳基、苳乙基、萘基乙基、萘基丙基、蔥基乙基、菲基乙基、芘基乙基，及該等芳烷基中之氫原子經烷基(例如甲基或乙基)、烷氧基(例如甲氧基或乙氧基)或鹵素原子(例如氯原子或溴原子)取代之基團；或具有1至12個碳原子之鹵化烷基(例如氯甲基及3,3,3-三氟丙基)。

此一有機聚矽氧烷之實例包括二甲基矽氧烷及甲基乙炔基矽氧烷之在兩個分子末端處經三甲基矽氧基封端之共聚物；在兩個分子末端處經三甲基矽氧基封端之甲基乙炔基聚矽氧烷；二甲基矽氧烷、甲

基乙烯基矽氧烷及甲基苯基矽氧烷之在兩個分子末端處經三甲基矽氧基封端之共聚物；在兩個分子末端處經二甲基乙烯基矽氧基封端之二甲基聚矽氧烷；在兩個分子末端處經二甲基乙烯基矽氧基封端之甲基乙烯基聚矽氧烷；在兩個分子末端處經二甲基乙烯基矽氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷；二甲基矽氧烷及甲基乙烯基矽氧烷之在兩個分子末端處經二甲基乙烯基矽氧基封端之共聚物；二甲基矽氧烷、甲基乙烯基矽氧烷及甲基苯基矽氧烷之在兩個分子末端處經二甲基乙烯基矽氧基封端之共聚物；在兩個分子末端處經甲基苯基乙烯基矽氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷；在兩個分子末端處經二苯基乙烯基矽氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷；甲基苯基矽氧烷及二苯基矽氧烷之在兩個分子末端處經甲基苯基乙烯基矽氧基封端之共聚物；甲基苯基矽氧烷及二苯基矽氧烷之在兩個分子末端處經二苯基乙烯基矽氧基封端之共聚物，及兩個或更多個類型該等有機聚矽氧烷之混合物。

本發明組合物可納入反應抑制劑作為可選組份，例如，炔烴醇，例如2-甲基-3-丁炔-2-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇及2-苯基-3-丁炔-2-醇；烯-炔化合物，例如3-甲基-3-戊烯-1-炔及3,5-二甲基-3-己烯-1-炔；或1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷或苯并三唑。此組合物中反應抑制劑之含量不受具體限制，但相對於總共100質量份數之上述組份(A)至(D)較佳地在0.0001質量份數至5質量份數範圍內。

此組合物亦可含有螢光物質作為可選組份。此螢光物質之實例係廣泛用於發光二極體(LED)中之物質，例如黃色、紅色、綠色及藍色發光螢光物質，例如氧化物螢光物質、氮氧化物螢光物質、氮化物螢光物質、硫化物螢光物質、氧硫化物螢光物質及諸如此類。氧化物螢光物質之實例包括含有鈾離子之鉍、鋁及石榴石型YAG綠色至黃色發光螢光物質；含有鈾離子之鉍、鋁及石榴石型TAG黃色發光螢光物

質；及含有鈾或鎔離子之矽酸鹽綠色至黃色發光螢光物質。氮氧化物螢光物質之實例包括含有鎔離子之矽、鋁、氧及氮型SiAlON紅色至綠色發光螢光物質。氮化物螢光物質之實例包括含有鎔離子之鈣、鐳、鋁、矽及氮型同系紅色發光螢光物質。硫化物螢光物質之實例包括含有銅離子或鋁離子之ZnS綠色發光螢光物質。氧硫化物螢光物質之實例包括含有鎔離子之 Y_2O_2S 紅色發光螢光物質。該等螢光物質可以一種類型或兩種或更多種類型之混合物形式使用。此組合物中螢光物質之含量不受具體限制但較佳地在此組合物中在0.1質量%至70質量%之範圍內且更佳地在1質量%至20質量%之範圍內。

此外，本發明組合物中可以不損害本發明目標之含量納入以下各項作為可選組份：無機填充劑，例如二氧化矽、玻璃、氧化鋁或氧化鋅；聚甲基丙烯酸酯樹脂之有機樹脂細粉末及諸如此類；耐熱劑、染料、顏料、阻燃劑、溶劑及諸如此類

在作為可選組份添加之組份中，為充分阻抑光半導體裝置中基板之銀電極或電鍍銀在空氣中因含硫氣體引起之褪色，可添加至少一種類型之具有0.1 nm至5 μm 之平均粒徑之細粉末，該細粉末選自包含以下之群：表面塗覆有至少一種類型之選自包含Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr及稀土元素之群之元素之氧化物之氧化鋅細粉末，表面經不具有烯基之有機矽化合物處理之氧化鋅細粉末，及碳酸鋅之水合物細粉末。

在表面塗覆有氧化物之氧化鋅細粉末中，稀土元素之實例包括釷、鈾及鎔。氧化鋅粉末表面上之氧化物之實例包括 Al_2O_3 、AgO、 Ag_2O 、 Ag_2O_3 、CuO、 Cu_2O 、FeO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Sb_2O_3 、 SiO_2 、 SnO_2 、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、 Ti_3O_5 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Eu_2O_3 ，及兩種或更多種類型該等氧化物之混合物。

在表面經有機矽化合物處理之氧化鋅粉末中，有機矽化合物不

具有烯基，且實例包括有機矽烷、有機矽氮烷、聚甲基矽氧烷、有機氫聚矽氧烷及有機矽氧烷寡聚物。特定實例包括有機氫矽烷，例如三甲基氫矽烷、二甲基氫矽烷及甲基三氫矽烷；有機三烷氧基矽烷，例如甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、苯基三甲氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷及 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷；二有機二烷氧基矽烷，例如二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷及二苯基二甲氧基矽烷；三有機烷氧基矽烷，例如三甲基甲氧基矽烷及三甲基乙氧基矽烷；該等有機烷氧基矽烷之部分縮合物；有機矽氮烷，例如六甲基二矽氮烷；具有矽烷醇基團或烷氧基之聚甲基矽氧烷、有機氫聚矽氧烷、有機矽氧烷寡聚物；及類似樹脂之有機聚矽氧烷，其由 $R^8SiO_{3/2}$ 單元(其中 R^8 係不包括烯基之單價烴基團，其實例包括烷基(例如甲基、乙基或丙基)；及芳基(例如苯基))或 $SiO_{4/2}$ 單元組成且具有矽烷醇基團或烷氧基。

碳酸鋅之水合物細粉末係水鍵結至碳酸鋅之化合物，且較佳化合物係在 $105^{\circ}C$ 之加熱條件下保持3小時之重量減輕率為至少0.1 wt. %者。

以質量單位計，氧化鋅之含量佔組合物之1 ppm至10%之範圍內，且較佳地佔組合物之1 ppm至5%之範圍內。此乃因當該組份之含量大於或等於上述範圍之下限時，充分阻抑光半導體裝置中基板之銀電極或電鍍銀因含硫氣體引起之褪色，且當該含量小於或等於上述範圍之上限時，所得組合物之流動性未減弱。

此外，組合物亦可含有基於三唑之化合物作為可選組份，以使得能夠進一步阻抑基板之銀電極或電鍍銀因空氣中之含硫氣體引起之褪色。該等組份之實例包括1H-1,2,3-三唑、2H-1,2,3-三唑、1H-1,2,4-三唑、4H-1,2,4-三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、1H-1,2,3-三唑、2H-1,2,3-三唑、1H-1,2,4-三唑、4H-1,2,4-三唑、苯并三唑、甲

苯基三唑、羧基苯并三唑、1H-苯并三唑-5-甲基甲酸酯、3-胺基-1,2,4-三唑、4-胺基-1,2,4-三唑、5-胺基-1,2,4-三唑、3-巰基-1,2,4-三唑、氯苯并三唑、硝基苯并三唑、胺基苯并三唑、環己并[1,2-d]三唑、4,5,6,7-四羥基甲苯基三唑、1-羥基苯并三唑、乙基苯并三唑、萘并三唑、1-N,N-雙(2-乙基己基)-[(1,2,4-三唑-1-基)甲基]胺、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]苯并三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]甲苯基三唑、1-[N,N-雙(2-乙基己基)胺基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-雙(2-羥基乙基)-胺基甲基]苯并三唑、1-[N,N-雙(2-羥基乙基)-胺基甲基]甲苯基三唑、1-[N,N-雙(2-羥基乙基)-胺基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-雙(2-羥基丙基)胺基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-雙(1-丁基)胺基甲基]羧基苯并三唑、1-[N,N-雙(1-辛基)胺基甲基]羧基苯并三唑、1-(2',3'-二-羥基丙基)苯并三唑、1-(2',3'-二-羧基乙基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二-第三丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-胺基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-4'-辛氧基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-第三丁基苯基)苯并三唑、1-羥基苯并三唑-6-甲酸、1-油醯基苯并三唑、1,2,4-三唑-3-醇、5-胺基-3-巰基-1,2,4-三唑、5-胺基-1,2,4-三唑-3-甲酸、1,2,4-三唑-3-羧基醯胺、4-胺基尿唑及1,2,4-三唑-5-酮。此苯并三唑化合物之含量不受具體限制，但其以質量單位計之量在組合物之0.01 ppm至3%之範圍內且較佳地在組合物之0.1 ppm至1%之範圍內。

本發明組合物使其可以在室溫或在加熱下發生硬化，但較佳係加熱該組合物以達成快速硬化。加熱溫度較佳係50°C至200°C。

現在將詳細闡述本發明之硬化製品。

本發明之硬化製品係藉由使上述可硬化性聚矽氧組合物硬化而形成。硬化製品之形狀不受具體限制，且實例包括片形及膜形。可將硬化製品操作成簡單物質或亦可操作成硬化製品覆蓋或密封光半導體元件或諸如此類之狀態。

現將詳細解釋本發明之光半導體裝置。

本發明之光半導體裝置係藉由利用上述可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品密封光半導體元件而產生。本發明之此一光半導體裝置之實例包括發光二極體(LED)、光耦合器及CCD。光半導體元件之實例包括發光二極體(LED)晶片及固態影像感測裝置。

圖1圖解說明單一表面安裝型LED之剖面圖，其係本發明之光半導體裝置之一個實例。在圖解說明於圖1中之LED中，LED晶片1晶粒接合至引線框架2，且藉由接合線4線接合LED晶片1及引線框架3。在此LED晶片1周圍提供外殼材料5，且藉由本發明之可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品6密封外殼材料5內側之LED晶片1。

產生圖解說明於圖1中之表面安裝型LED之方法之實例係以下方法：將LED晶片1晶粒接合至引線框架2，利用金接合線4線接合LED晶片1及引線框架3，利用本發明之可硬化性聚矽氧組合物填充提供於LED晶片1周圍之外殼材料5的內側，且然後藉由在50°C至200°C下加熱使該組合物硬化。

實例

下文中將使用操作實例及對照實例詳細闡述本發明之可硬化性聚矽氧組合物、其硬化製品及光半導體裝置。黏度係在25°C下之值，且在操作實例及對照實例中，黏度係在25°C下之值，且Me、Vi、Ph及Naph分別表示甲基、乙烯基、苯基及萘基。如下量測可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之特徵。

[硬化製品之折射率]

藉由將可硬化性聚矽氧組合物在循環熱空氣烘箱中在150°C下加熱2小時來產生硬化製品。使用折射計量測此硬化製品在25°C及633 nm波長下之折射率。

[硬化製品之水蒸氣滲透率]

藉由使用壓製機使可硬化性聚矽氧組合物在150°C下硬化2小時來製備具有1 mm厚度之硬化膜。根據JIS Z0208之杯式測定法在40°C溫度及90%相對濕度之條件下量測硬化膜之水蒸氣滲透率。

[參考實例1]

將72.3 g (0.388 mol) 1,3-二乙基四甲基二矽氧烷、31.1 g (0.517 mol)乙酸及0.17 g (1.14 mmol)三氟甲磺酸置於反應容器中，且將60.0 g (0.259 mol)萘基甲基二甲氧基矽烷逐滴添加至混合物中，同時加熱至45°C至50°C。在完成逐滴添加後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。在將系統維持在60°C或更低之溫度的同時，將26.4 g (0.259 mol)乙酸酐逐滴添加至混合物中。在完成逐滴添加之後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。接下來，添加甲苯及水，且在攪拌混合物之後，將混合物靜置。萃取下層之水層，且用水重複洗滌上層之甲苯層。在萃取下層之水層之後，且在減壓下加熱之同時蒸餾排除甲苯層中之低沸點物質，從而產生84.4 g (產率：87.7%)由下式表示之澄清液體有機聚矽氧烷：



(折射率：1.514，黏度：9.6 mPa·s)。

[參考實例2]

將58.8 g (0.190 mol) 1,3-二乙基-1,3-二苯基二甲基二矽氧烷、20.7 g (0.345 mol)乙酸及0.27 g (1.83 mmol)三氟甲磺酸添加至反應容器中，且將40.0 g (0.172 mol)萘基甲基二甲氧基矽烷逐滴添加至混合物中，同時加熱至45°C至50°C。在完成逐滴添加後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。在將系統維持在60°C或更低之溫度下的同時，將17.6 g (0.172 mol)乙酸酐逐滴添加至混合物中。在完成逐滴添加之後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。接下來，添加甲苯及水，且在攪拌混合物之後，將混合物靜置。萃取下層之水層，且用水重複洗

滌上層之甲苯層。在萃取下層之水層之後，且在減壓下加熱之同時蒸餾排除甲苯層中之低沸點物質，從而產生83.7 g (產率：97.8%)之由下式表示之澄清液體有機聚矽氧烷：



(折射率：1.559，黏度：25.1 mPa·s)。

[參考實例3]

將14.3 g (0.077 mol) 1,3-二乙基四甲基二矽氧烷、6.1 g (0.102 mol)乙酸及0.04 g (0.24 mmol)三氟甲磺酸置於反應容器中，且將15.0 g (0.051 mol)萘基苯基二甲氧基矽烷逐滴添加至混合物中，同時加熱至45°C至50°C。在完成逐滴添加後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。在將系統維持在60°C或更低之溫度下的同時，將5.21 g (0.051 mol)乙酸酐逐滴添加至混合物中。在完成逐滴添加之後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。接下來，添加甲苯及水，且在攪拌混合物之後，將混合物靜置。萃取下層之水層，且用水重複洗滌上層之甲苯層。在萃取下層之水層之後，且在減壓下加熱之同時蒸餾排除甲苯層中之低沸點物質，從而產生21.6 g (產率：97.5%)由下式表示之澄清液體有機聚矽氧烷：



(折射率：1.548，黏度：64.3 mPa·s)。

[參考實例4]

將29.0 g (0.094 mol) 1,3-二乙基-1,3-二苯基二甲基二矽氧烷、10.2 g (0.170 mol)乙酸及0.15 g (0.97 mmol)三氟甲磺酸添加至反應容器中，且將25.0 g (0.085 mol)萘基苯基二甲氧基矽烷及25.0 g 甲苯之混合物逐滴添加至混合物中，同時加熱至45°C至50°C。在完成逐滴添加後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。在將系統維持在60°C或更低之溫度下的同時，將8.68 g (0.085 mol)乙酸酐逐滴添加至混合物

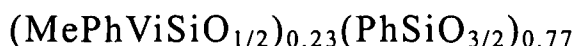
中。在完成逐滴添加後，加熱混合物並在50°C下攪拌30分鐘。接下來，添加甲苯及水，且重複攪拌，將其靜置，並放出下層。在用水洗滌混合物後，將低沸點物質蒸餾出充當上層之甲苯層，從而產生45.4 g (產率：95.7%)由下式表示之澄清液體有機聚矽氧烷：



(折射率：1.582，黏度：6168.4 mPa·s)。

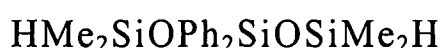
[參考實例5]

首先，將400 g (2.02 mol)苯基三甲氧基矽烷及93.5 g (0.30 mol) 1,3-二乙基-1,3-二苯基二甲基二矽氧烷裝載至反應容器中且預先進行混合。接下來，添加1.74 g (11.6 mmol)三氟甲磺酸，且添加110 g (6.1 mol)水並在攪拌下加熱回流2小時。然後，在大氣壓下加熱混合物達到85°C為止蒸餾混合物。接下來，添加89 g甲苯及1.18 g (21.1 mmol)氫氧化鉀，且在大氣壓下加熱反應溫度達到120°C為止蒸餾混合物後，使混合物在此溫度下反應6小時。使混合物冷卻至室溫，並藉由添加0.68 g (11.4 mmol)乙酸實施中和反應。過濾所產生之鹽，且藉由在減壓下加熱自所獲得之透明溶液去除低沸點物質，從而產生347 g (產率：98%)由以下平均單元式表示之有機聚矽氧烷樹脂：



[操作實例1]

將10.0質量份數在參考實例3中製得之有機聚矽氧烷、62.8質量份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、27.2質量份數由下式表示之有機三矽氧烷：

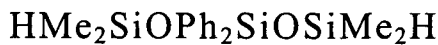


(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-

1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生黏度為952 mPa·s之可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之折射率為1.565，且水蒸氣滲透率為6.5 g/m²·24h。

[操作實例2]

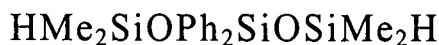
將20.4質量份數在參考實例3中製得之有機聚矽氧烷、48.5質量份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、31.1質量份數由下式表示之有機三矽氧烷：



(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙炔基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生黏度為218.7 mPa·s之可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之折射率為1.563，且水蒸氣滲透率為7.2 g/m²·24h。

[操作實例3]

將10.0質量份數在參考實例4中製得之有機聚矽氧烷、64.1質量份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、25.9質量份數由下式表示之有機三矽氧烷：

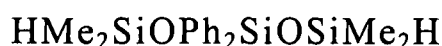


(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙炔基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生黏度為1359.9 mPa·s之可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性

聚矽氧組合物之硬化製品之折射率為1.569，且水蒸氣滲透率為6.5 g/m²·24h。

[操作實例4]

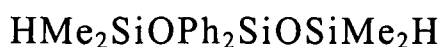
將20.6質量份數在參考實例4中製得之有機聚矽氧烷、51.0質量份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、28.4質量份數由下式表示之有機三矽氧烷：



(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙烯基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之水蒸氣滲透率為7.3 g/m²·24h。

[操作實例5]

將20.2質量份數在參考實例1中製得之有機聚矽氧烷、46.7質量份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、33.1質量份數由下式表示之有機三矽氧烷：

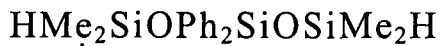


(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙烯基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生黏度為109.8 mPa·s之可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之水蒸氣滲透率為9.9 g/m²·24h。

[操作實例6]

將10.3質量份數在參考實例2中製得之有機聚矽氧烷、62.8質量

份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、26.9質量份數由下式表示之有機三矽氧烷：



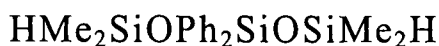
(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙烯基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生黏度為777.7 mPa·s之可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之折射率為1.566，且水蒸氣滲透率為6.8 g/m²·24h。

[對照實例1]

將10.2質量份數由下式表示之有機聚矽氧烷：



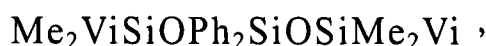
61.8質量份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、28.1質量份數由下式表示之有機三矽氧烷：



(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙烯基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生黏度為613.4 mPa·s之可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之水蒸氣滲透率為8.0 g/m²·24h。

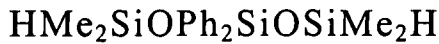
[對照實例2]

將20.5質量份數由下式表示之有機聚矽氧烷：



46.7質量份數在參考實例5中製得之有機聚矽氧烷樹脂、32.8質

量份數由下式表示之有機三矽氧烷：



(其含量應使得相對於有機聚矽氧烷及有機聚矽氧烷樹脂中之總共1莫耳乙烯基，組份中矽鍵結之氫原子之數量為1莫耳)及0.25質量份數鉑-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷錯合物於1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷中之溶液(該溶液含有0.1質量%鉑)混合，從而產生黏度為99.3 mPa·s之可硬化性聚矽氧組合物。此可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品之水蒸氣滲透率為11.0 g/m²·24h。

工業適用性

本發明之可硬化性聚矽氧組合物具有極佳操作性且可形成因熱陳化發生之黃化最少之可硬化性製品，且充分阻抑基板之銀電極或電鍍銀在空氣中因含硫氣體引起之褪色。因此，該可硬化性聚矽氧組合物適宜作為用於光半導體裝置之光半導體元件之密封劑、塗覆劑或黏著劑或用於液晶終端部件基板之銀電極或電鍍銀之保護劑。

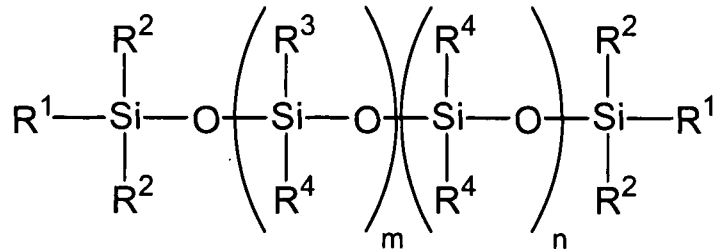
【符號說明】

- | | |
|---|-------|
| 1 | LED晶片 |
| 2 | 引線框架 |
| 3 | 引線框架 |
| 4 | 接合線 |
| 5 | 外殼材料 |
| 6 | 硬化製品 |

申請專利範圍

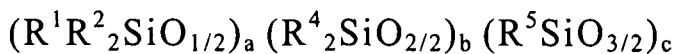
1. 一種可硬化性聚矽氧組合物，其包含：

(A)由以下通式表示之有機聚矽氧烷：



其中R¹相同或不同，且各自係具有2至12個碳之烯基；R²相同或不同，且各自係具有1至12個碳之烷基、具有2至12個碳原子之烯基、具有6至20個碳之芳基，或具有7至20個碳之芳烷基；R³係縮合多環芳香族基團或含有縮合多環芳香族基團之基團；R⁴相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具有2至12個碳原子之烯基，或苯基；且m係1至100之整數，n係0至100之整數，其中1 ≤ m + n ≤ 100；

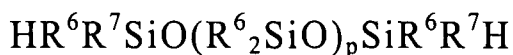
(B)有機聚矽氧烷樹脂，其由以下平均單元式表示：



其中R¹、R²及R⁴與彼等闡述於上文者同義，R⁵係具有6至20個碳原子之芳基或具有7至20個碳原子之芳烷基；且a、b及c分別係滿足以下之數值：0.01 ≤ a ≤ 0.5，0 ≤ b ≤ 0.7，0.1 ≤ c < 0.9，且a + b + c = 1，

且在分子中具有至少兩個烯基，其含量佔該組合物之10質量%至80質量%；

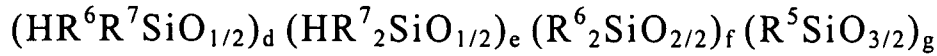
(C)由以下通式表示之有機矽氧烷(C₁)：



其中R⁶相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基、具

有6至20個碳原子之芳基或具有7至20個碳原子之芳烷基； R^7 相同或不同，且各自係具有1至12個碳原子之烷基；且 p 係0至100之整數；

在分子中具有至少兩個矽鍵結之氫原子且由以下平均單元式表示之有機聚矽氧烷(C_2)：



其中 R^5 、 R^6 及 R^7 與彼等闡述於上文者同義；且 d 、 e 、 f 及 g 係滿足以下之數值： $0.01 \leq d \leq 0.7$ ， $0 \leq e \leq 0.5$ ， $0 \leq f \leq 0.7$ ， $0.1 \leq g < 0.9$ ，且 $d + e + f + g = 1$ ；或

組份(C_1)與(C_2)之混合物，其含量應使得本發明組份中每1 mol 組份(A)及(B)總烯基之矽鍵結氫原子數量為0.1莫耳至5莫耳；及
(D)有效量之氫矽化反應觸媒。

2. 如請求項1之可硬化性聚矽氧組合物，其中組份(A)中之 R^3 係萘基。
3. 如請求項1或2之可硬化性聚矽氧組合物，其中組份(B)中之 R^5 係苯基或萘基。
4. 一種硬化製品，其係藉由使如請求項1至3中任一項之可硬化性聚矽氧組合物硬化產生。
5. 一種光半導體裝置，其包含藉助如請求項1至3中任一項之可硬化性聚矽氧組合物之硬化製品密封之光半導體元件。

圖式

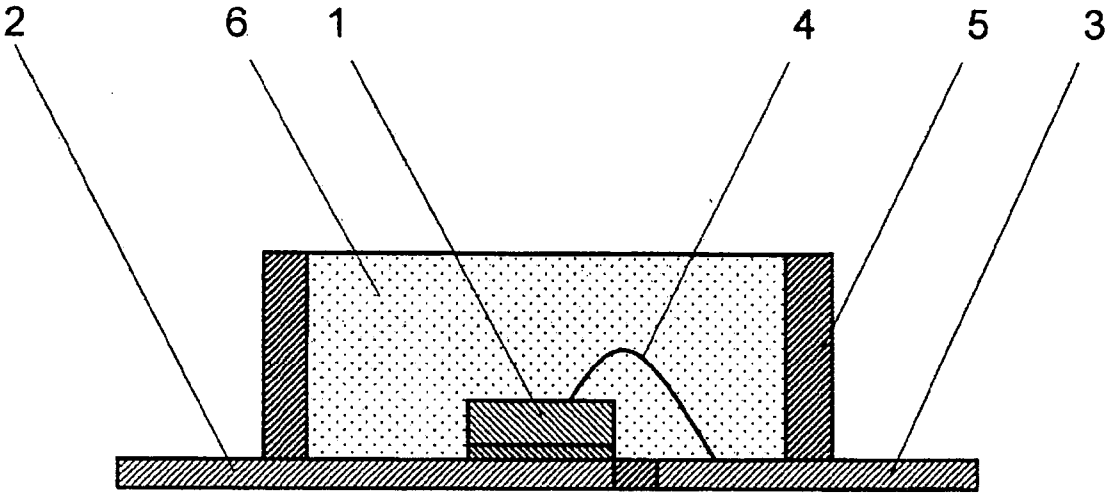


圖 1