(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112805335 A
(43)申请公布日 2021.05.14

(21)申请号 201980064816.1

(22)申请日 2019.10.15

(30)优先权数据
2018-196615 2018.10.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2021.03.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/040371 2019.10.15

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2020/080326 JA 2020.04.23

(71)申请人 陶氏东丽株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 户田能乃 须藤学

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280
代理人 徐舒

(51)Int.Cl.
C08L 83/07(2006.01)
B05D 1/26(2006.01)
B05D 7/00(2006.01)
B05D 7/24(2006.01)
C08K 3/013(2006.01)
C08L 83/05(2006.01)

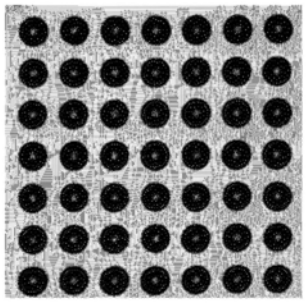
权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

耐寒性优异的固化性聚有机硅氧烷组合物、图案形成方法以及电子器件等

(57)摘要

本发明提供一种固化性聚有机硅氧烷组合物以及使用该固化性聚有机硅氧烷组合物的图案形成方法，所述固化性聚有机硅氧烷组合物具有适合通过喷射点胶机等微细液滴涂布装置进行精密涂布和微细图案形成的流变特性。本发明优选如下固化性聚有机硅氧烷组合物、使用该固化性聚有机硅氧烷组合物的图案形成方法以及电子器件等，所述固化性聚有机硅氧烷组合物的特征在于，其为氢化硅烷化反应固化性，通过喷射点胶机等进行精密涂布的、应变速率1000(1/s)下的粘度为2.0Pa·s以下且应变速率0.1(1/s)下的粘度成为应变速率1000(1/s)下的粘度的50.0倍以上的值，并且组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量在1.0～6.0质量%的范围内。



CN 112805335 A

1.一种固化性聚有机硅氧烷组合物,其特征在于,

应变速率1000(1/s)下的粘度为2.0Pa·s以下且应变速率0.1(1/s)下的粘度成为应变速率1000(1/s)下的粘度的50.0倍以上的值,

并且,组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量在1.0～6.0质量%的范围内。

2.根据权利要求1所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其特征在于,

应变速率1000(1/s)下的粘度为1.5Pa·s以下且应变速率0.1(1/s)下的粘度成为50Pa·s以上的值。

3.根据权利要求1或2所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,

所述固化性聚有机硅氧烷组合物含有:(A)25℃下的粘度为10～100000mPa·s的含烯基的聚有机硅氧烷100质量份;

(B)有机氢聚硅氧烷:相对于成分(A)中所含的烯基1摩尔,成分(B)中的硅原子键合氢原子成为0.2～5摩尔的量;

(C)催化剂量的氢化硅烷化反应用催化剂;

(D)通过激光衍射/散射法所测定的平均粒径为0.01～10μm的功能性填充剂2.5～20.0质量份;

(E)一种以上的粘接促进剂;以及

(F)氢化硅烷化反应抑制剂,

(A)成分或(B)成分的至少一部分为具有硅原子键合芳香族官能团的聚有机硅氧烷。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,

至少包含(A1),所述(A1)为25℃下的粘度为10～100000mPa·s且以2.0～25.0质量%的范围含有硅原子键合芳香族官能团的含烯基的聚有机硅氧烷。

5.根据权利要求3所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,

所述成分(D)至少具有(D1),所述(D1)为平均一次粒径在0.01～0.5μm的范围内的增强性填充剂。

6.根据权利要求3所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,

所述成分(F)为(F1)乙炔系氢化硅烷化反应抑制剂与(F2)环烯基硅氧烷系氢化硅烷化反应抑制剂的混合物。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其为用于图案形成用途的一液型固化性聚有机硅氧烷组合物。

8.根据权利要求7所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其中,

图案至少包含固化性聚有机硅氧烷组合物的涂布区域的组合,所述涂布区域为落入纵横长度为1000μm的框内的涂布区域或线宽1000μm以下的线状区域。

9.根据权利要求1～6中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物,其为利用微细液滴涂布装置来应用的一液型的固化性聚有机硅氧烷组合物。

10.一种图案形成方法,其特征在于,

使用微细液滴涂布装置将权利要求1～6中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物应用于基材上。

11.根据权利要求10所述的图案的形成方法,其中,

所述图案至少包含如下区域:使用喷嘴直径为1000μm以下的微细液滴涂布装置将固化

性聚有机硅氧烷组合物应用于落入纵横长度为1000μm的框内的涂布区域或线宽1000μm以下的线状区域而成的涂布区域、或它们的组合。

12.一种电子器件或其前体,其具备:

在至少一部分的区域应用了权利要求1～6中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物或其固化物的结构。

13.根据权利要求12所述的电子器件或其前体,其中,

具备使用微细液滴涂布装置应用了权利要求1～6中任一项所述的固化性聚有机硅氧烷组合物的结构。

14.根据权利要求12或13所述的电子器件或其前体,其中,

电子器件为半导体装置。

15.根据权利要求12或13所述的电子器件或其前体,其中,

电子器件为微机电系统即MEMS设备。

耐寒性优异的固化性聚有机硅氧烷组合物、图案形成方法以及电子器件等

技术领域

[0001] 本发明涉及一种固化物的耐寒性特别优异，具有适合于利用喷射点胶机(jet dispenser)等微细液滴涂布装置进行精密涂布和微细图案形成的流变特性的固化性聚有机硅氧烷组合物、使用该固化性聚有机硅氧烷组合物的图案形成方法、以及适合于利用喷射点胶机等微细液滴涂布装置的固化性聚有机硅氧烷组合物或者具备其固化物的电子器件(包括MEMS(micro electro mechanical systems:微机电系统)设备)或其前体。

背景技术

[0002] 固化性聚有机硅氧烷组合物广泛地用作电气/电子器件的保护剂或粘接剂组合物，或者广泛地用于手机、触摸面板等图像显示装置的间隙的填充和密封等，对其可靠性的提高和耐久性的改善等做出了贡献。特别是，使用氢化硅烷化反应而固化的一液型固化性聚有机硅氧烷组合物在如下方面与其他材料相比存在优点：处理作业性和固化速度优异，固化物的耐热性优异，能根据期望来控制对基材的粘接性、固化物的硬度。

[0003] 另一方面，反映近年来的电气/电子器件等的小型化、高精密化，要求在电子材料等基板、图像显示装置等中形成微细的固化性聚有机硅氧烷组合物的图案而成的电子器件等。这样的图案是一个一个涂布区域为直径1mm以下的实质点状区域、或宽度为1mm以下的线状区域，从具有将这些涂布区域以难以计数且高精度配置的设计考虑，在工业生产上优选喷墨方式、点胶机涂布方式等使用微细液滴涂布装置进行的涂布。

[0004] 然而，这些现有的固化性聚有机硅氧烷组合物为液态，即使在使用微细液滴涂布装置进行涂布的情况下、例如在使用具备1000μm以下的微细喷嘴的微细液滴涂布装置的情况下，也会在超出目标涂布区域的范围产生飞溅、扩散(流出)，难以形成微细图案。另一方面，以通过防止如上所述的液滴飞溅或降低流动性来实现精密涂布为目的，可以以所述组合物等涂布对象呈现高粘度的方式进行设计，但在将高粘度的组合物设计成能够防止液滴飞溅的程度的情况下，存在如下问题：由于其粘度高，因此容易产生喷嘴堵塞、每个点的涂布量增加，变得难以利用喷射点胶机等微细液滴涂布装置来进行涂布。此外，存在喷嘴内的固化反应变得容易进行，同样地容易产生喷嘴堵塞的问题。

[0005] 为了解决该技术问题，在专利文献1中提出了将通过混合而反应的两种固化性聚有机硅氧烷，由不同的两个喷嘴分别涂布而在基材上进行混合，由此进行的使用了快速固化性优异的固化性聚有机硅氧烷组合物的、简便的图案制造方法。然而，在所述方法中，除了需要与两种液体成分的喷嘴对应的微细液滴涂布装置以外，实质上成为依赖于基材上的两种液体的物理接触的多成分涂布、分液涂布，因此作业效率、精密涂布性不充分，特别是关于固化特性，有时无法实现以两种液体的完全混合为前提的固化性乃至固化物的特性，从作业效率和精密涂布以及固化物的特性的观点考虑，强烈要求一液型且适合于利用喷射点胶机等微细液滴涂布装置进行精密涂布和微细图案形成的固化性聚有机硅氧烷。

[0006] 除此以外，近年来，在半导体装置的领域中，使用MEMS(micro electro

mechanical systems:微机电系统)技术,能推进小型且高集成的传感器等MEMS设备的普及,与以往相比,强烈要求:推进作为半导体基材的引线框的小型化、通过切割(dicing)得到的半导体芯片的超小型化、轻型化,并且通过固化性聚有机硅氧烷或其固化物形成精密涂布和微细图案而成的电子器件或其前体,但特别是,MEMS(micro electro mechanical systems:微机电系统)设备在包含-70℃左右的低温～室温的宽幅温度区域中使用,因此即使在低温使用的情况下,也强烈要求不发生因固化物的弹性模量的变化等而设备的可靠性降低。即,在电子器件用途中,除了固化性聚有机硅氧烷组合物的精密涂布性和微细图案形成性以外,还要求由涂布后的固化物实现的高耐寒性。

[0007] 作为提高组合物的耐寒性的技术,已知专利文献2～5中记载的技术。在专利文献2中提出了:在凝胶型的氢化硅烷化反应固化物中,通过以一定的比例并用有机氢硅烷化合物和仅在分子链末端具有硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷,能够抑制在-75℃～25℃下的弹性模量变化。然而,该组合物为凝胶状,不适合于精密涂布/微细图案的形成,作为芯片贴装(die attach)剂无法实现足够的硬度。另一方面,在专利文献3和专利文献4中,通过大量使用树脂结构的聚有机硅氧烷或支链状聚有机硅氧烷,实现耐寒性,但在-70℃下的耐寒性不充分,除此以外,还有无法适用于精密涂布和微细图案形成的问题。

[0008] 在专利文献5中,出于改善硅酮粘接片的耐寒性的目的,提出了使用包含1摩尔%以上的苯基的聚有机硅氧烷,但所述文献以片材形成为目的,对于精密涂布和微细图案形成的问题而言既没有记载也没有启示,所述实施例等所记载的组合物无法适用于精密涂布和微细图案形成。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2015-091576号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2018-009127号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2001-002922号公报

[0014] 专利文献4:国际专利公开WO2012/050105号公报

[0015] 专利文献5:日本特开平10-012546号公报

发明内容

[0016] 发明所要解决的问题

[0017] 本发明是为了解决上述技术问题而完成的,其目的在于,提供一种固化性聚有机硅氧烷组合物以及使用该固化性聚有机硅氧烷组合物的图案形成方法,所述固化性聚有机硅氧烷组合物为一液体系且能够利用喷射点胶机等微细液滴涂布装置进行精密涂布和微细图案形成,其固化性和处理作业性优异,特别是固化物的耐寒性优异,能在宽幅的温度区域中使用。本发明的目的还在于提供一种具备该组合物或其固化物的电子器件或其前体。

[0018] 用于解决问题的方案

[0019] 本发明人等进行了深入研究,结果发现,着眼于组合物的流变特性,通过使用如下组合物能够解决上述技术问题,从而完成了本发明,即,粘度和流动性在高剪切区至低剪切区大幅变化的固化性聚有机硅氧烷组合物,且该组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量在一定的范围内。即,通过进行如下组合物中的设计,能够解决上述技术问题:当为了从

微细液滴涂布装置等排出而施加剪切时，组合物的流动性上升，能够从喷嘴等顺畅地排出，但当一旦从喷嘴等排出，所述组合物从排出时的剪切中解放开时，其流动性大幅降低，为高粘度且不会从精确位置(pinpoint)的涂布区域产生飞溅、扩散(流出)的组合物，且硅原子键合芳香族官能团的含量在一定的范围内。此外，能得到通过该固化性聚有机硅氧烷组合物或其固化物形成精密涂布和微细图案而成的电子器件或其前体，能够解决上述技术问题。

[0020] 即，本发明的目的是通过如下的固化性聚有机硅氧烷组合物来解决，其特征在于，应变速率1000(1/s)下的粘度为2.0Pa·s以下，且应变速率0.1(1/s)下的粘度成为应变速率1000(1/s)下的粘度的50.0倍以上的值，且组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量为1.0～6.0质量%的范围。在该组合物中，优选的是，应变速率1000(1/s)下的粘度为1.5Pa·s以下，且应变速率0.1(1/s)下的粘度为50Pa·s以上的值。此外，应变速率1000(1/s)下的粘度可以为应变速率0.1(1/s)下的粘度的75.0倍以上的值，也可以为100.0倍以上的值。此外，组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量的范围可以在1.5～5.0质量%的范围内，优选可以在2.0～4.0质量%的范围内。

[0021] 在此，作为各应变速率下的粘度的测定方法，可以使用公知的方法，例如可以使用Anton-Paar公司制的流变仪MCR-102在如下的测定条件下进行测定。

[0022] 几何形状：直径20mm，2度锥形

[0023] 预剪切：10(1/s)，60s

[0024] 温度：25℃恒定

[0025] 平衡化时间(预剪切后停止时间)：60s

[0026] 应变速率分散：从0.05(1/s)至5000(1/s)为止

[0027] 应变速率增加率：120s/decade

[0028] 此外，就本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物而言，其固化体系没有限定，但优选至少包含氢化硅烷化反应性的聚有机硅氧烷，可以为如下固化性聚有机硅氧烷组合物，含有：(A)25℃下的粘度为10～100000mPa·s的含烯基的聚有机硅氧烷100质量份；

[0029] (B)有机氢聚硅氧烷：相对于成分(A)中所含的烯基1摩尔，成分(B)中的硅原子键合氢原子成为0.2～5摩尔的量；

[0030] (C)催化剂量的氢化硅烷化反应用催化剂；

[0031] (D)通过激光衍射/散射法所测定的平均粒径为0.01～10μm的功能性填充剂2.5～20.0质量份；

[0032] (E)一种以上的粘接促进剂；以及

[0033] (F)氢化硅烷化反应抑制剂，

[0034] (A)成分或(B)成分的至少一部分为具有硅原子键合芳香族官能团的聚有机硅氧烷。特别优选的是，(A)成分的一部分为(A1)，所述(A1)为25℃下的粘度为10～100000mPa·s，以2.0～25.0质量%的范围含有硅原子键合芳香族官能团的含烯基的聚有机硅氧烷。此外，从在低应变速率区中的高粘度和低流动性的观点考虑，也可以是，所述成分(D)至少具有(D1)，所述(D1)为平均一次粒径在0.01～0.5μm的范围内的增强性填充剂。此外，特别是从防止喷嘴堵塞的观点考虑，也可以是，所述成分(F)为(F1)乙炔系的氢化硅烷化反应抑制剂与(F2)环烯基硅氧烷系的氢化硅烷化反应抑制剂的混合物。

[0035] 此外，本发明的目的是通过一液型的固化性聚有机硅氧烷组合物来良好地实现，特别是通过用于图案形成用途的、上述任意种一液型的固化性聚有机硅氧烷组合物来良好地实现。在此，图案优选为所谓微细图案，可以是，固化性聚有机硅氧烷组合物的涂布区域，其形状为落入纵横长度为1000μm的框内的涂布区域或线宽1000μm以下的线状区域、或它们的组合，特别优选形成多个这些实质上为点状或线状的涂布区域而成的微细图案。

[0036] 此外，本发明的目的是通过利用微细液滴涂布装置来应用的一液型的固化性聚有机硅氧烷组合物而良好地实现。在此，微细液滴涂布装置存在基于喷墨涂布方式、点胶机涂布方式的涂布装置，但最优选喷射点胶机。

[0037] 同样地，本发明的目的是通过如下图案的形成方法来实现，所述图案的形成方法的特征在于，利用微细液滴涂布装置将上述的任意种的固化性聚有机硅氧烷组合物应用于基材上。在此，优选的是，所述图案至少包含如下区域：对于所述组合物使用喷嘴直径为1000μm以下的微细液滴涂布装置，形成为落入纵横长度为1000μm的框内的涂布区域或线宽1000μm以下的线状区域、或它们的组合，优选形成多个实质上为点状的涂布区域而成的微细图案。此外，特别优选的是，上述图案形成方法使用喷射点胶机作为微细液滴涂布装置。

[0038] 此外，本发明的目的是通过如下电子器件或其前体来解决，所述电子器件具备：在至少一部分的区域应用了上述的固化性聚有机硅氧烷组合物或其固化物的结构。优选的是，应用了上述的固化性聚有机硅氧烷组合物或其固化物的区域出于选自电子器件或其前体的保护、封装、密封以及包覆中的一种以上的目的来形成。例如，具体用途为半导体芯片、电极或布线的保护；半导体芯片、电极的封装；电子器件的间隙、空隙(gap)的密封；以及它们的包覆等，优选的是意图使用了上述的精密图案的保护、封装、密封以及包覆。

[0039] 就上述的电子器件或其前体而言，可以是，电子器件为半导体装置，尤其可以是，电子器件为MEMS设备。

[0040] 有益效果

[0041] 根据本发明，能提供一种固化性聚有机硅氧烷组合物以及使用了该固化性聚有机硅氧烷组合物的图案形成方法，所述固化性聚有机硅氧烷组合物为一液体系且能够利用喷射点胶机等微细液滴涂布装置进行精密涂布和微细图案形成，其固化性和操作作业性优异，特别是固化物的耐寒性优异，能够在宽幅的温度区域中使用。本发明还能提供一种具备所述组合物或其固化物的电子器件或其前体。

附图说明

[0042] 图1是利用喷射点胶机将实施例1的固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于20mm×20mm的硅芯片所得的结果，实现了少量且精密的涂布直径。

[0043] 图2是利用喷射点胶机将实施例2的固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于20mm×20mm的硅芯片所得的结果，实现了少量且精密的涂布直径。

[0044] 图3是利用喷射点胶机将比较例1的固化性聚有机硅氧烷组合物涂布于20mm×20mm的硅芯片所得的结果，实现了少量且精密的涂布直径。然而，所述涂布物的固化物的耐寒性不充分。

具体实施方式

[0045] [固化性聚有机硅氧烷组合物]

[0046] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物具有如下宏观上的流变特性:当为了从微细液滴涂布装置等排出而施加剪切时,组合物的流动性上升,而能从喷嘴等顺畅地排出,但当一旦从喷嘴等排出,所述组合物从排出时的剪切中解放开时,其流动性大幅降低,而成为高粘度。即,本组合物能通过微细液滴涂布装置等顺畅地排出,并且在排出后至应用于基材之前急剧地失去流动性而成为高粘度的液滴,从作为目标的点状涂布区域的飞溅或扩散(流出)得到抑制。而且,就本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物而言,由于在组合物中含有一定量的硅原子键合芳香族官能团,因此在固化物中无规地引入源自芳香族官能团的不同种类的分子序列。其结果是,与几乎不含硅原子键合芳香族官能团的情况、作为大量包含的结果而固化物的主要的分子结构为硅原子键合芳香族官能团的情况相比,即使在-70℃等低温下固化物的弹性模量的变化也得到抑制,耐寒性得到改善,并且具备所述固化性聚有机硅氧烷组合物或其固化物的电子器件的可靠性和低温耐久性得到改善。

[0047] 具体而言,本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的粘度的特征在于,该粘度依赖于其应变速率(1/s)而变化,应变速率1000(1/s)下的粘度为2.0Pa·s以下,且应变速率0.1(1/s)下的粘度成为应变速率1000(1/s)下的粘度的50.0倍以上的值。该粘度变化大是与组合物的从高剪切区至低剪切区的流动性的变化大相对应,优选的是,应变速率1000(1/s)下的粘度为应变速率0.1(1/s)下的粘度的75.0倍以上的值,优选为100.0倍以上的值。

[0048] 特别是,从喷射点胶机等微细液滴涂布装置等的排出性和精密涂布的观点考虑,所述组合物中,优选应变速率1000(1/s)下的粘度为1.5Pa·s以下,且应变速率0.1(1/s)下的粘度为50Pa·s以上的值。应变速率1000(1/s)下的粘度越小,越容易从喷射点胶机等排出,不会产生喷嘴堵塞等问题,因此应变速率1000(1/s)下的粘度可以在0.30～1.50Pa·s的范围内、在0.50～1.40Pa·s的范围内。另一方面,应变速率0.1(1/s)下的粘度越高,越抑制从作为目标的点状涂布区域的飞溅或扩散(流出),因此就应变速率0.1(1/s)下的粘度而言,以成为上述应变速率1000(1/s)下的粘度的50倍以上的情况为前提,可以在50.0～500.0Pa·s的范围内、在55.0～300.0Pa·s的范围内或在55.0～275.0的范围内。

[0049] 上述性质反映出本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物具有触变性。需要说明的是,这样的特性当中,组合物的高剪切区中的粘度主要能够通过选择聚合物成分(聚有机硅氧烷)来设计,组合物的低剪切区中的粘度主要能够通过选择填充剂来进行其设计。但是,本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物只要满足上述特性,就不特别受其构成成分、固化体系、聚有机硅氧烷及其填充剂等种类的限制,能根据固化物的特性、使用目的来设计所期望的组成。

[0050] 而且,本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的特征在于,在组合物中含有一定量的硅原子键合芳香族官能团。如上所述,硅原子键合芳香族官能团在固化时无规地引入至硅氧烷分子序列中,由此主要在由二甲基聚硅氧烷基等构成的序列中以一定的比例形成包含硅原子键合芳香族官能团的硅氧烷序列。因此,分子的序列适当地变得不均匀,即使在-70℃等低温下固化物的弹性模量的变化也得到抑制,耐寒性得到改善,并且具备所述固化性聚有机硅氧烷组合物或其固化物的电子器件的可靠性和低温耐久性得到改善。在此,组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量在1.0～6.0质量%的范围内,特别是相对于除去

了有机溶剂等的固化性聚有机硅氧烷组合物的固化物形成成分(后述的(A)～(F)成分)的总量,硅原子键合芳香族官能团的含量优选在1.0～6.0质量%的范围内,组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量更优选在1.5～5.0质量%的范围内,特别优选在2.0～4.0质量%的范围内。组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量低于所述下限时,无法充分改善固化物的耐寒性,特别是在-70℃等低温下,弹性急剧变化,成为使用所述固化物的电子器件的可靠性和低温耐久性降低的原因。

[0051] 硅原子键合芳香族官能团为与硅原子键合的芳基或芳烷基的芳香族官能团,优选为选自苯基、甲苯基、二甲苯基以及萘基中的一种以上的芳基,从工业生产上的观点考虑,特别优选为苯基。将硅原子键合芳香族官能团引入组合物中的方法为任意,但优选固化反应性聚有机硅氧烷的一部分为具有硅原子键合芳香族官能团的聚有机硅氧烷,在该情况下,优选使用以2.0～25.0质量%的范围含有硅原子键合芳香族官能团的固化反应性聚有机硅氧烷。

[0052] 如上所述,本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的固化体系没有特别限制,优选在组合物中含有至少一种以上的氢化硅烷化反应、缩合反应、自由基反应、高能量射线反应等固化反应性的官能团。在此,从操作作业性和能够快速地固化的方面考虑,本组合物优选具有氢化硅烷化反应性的官能团,也可以根据期望还具有缩合反应性的官能团、高能量射线反应性的官能团,也可以并用利用过氧化物等进行的自由基反应。

[0053] 优选的是,本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物为如下固化性聚有机硅氧烷组合物,含有:

[0054] (A)25℃下的粘度为10～100000mPa·s的含烯基的聚有机硅氧烷100质量份;

[0055] (B)有机氢聚硅氧烷:相对于成分(A)中所含的烯基1摩尔,成分(B)中的硅原子键合氢原子成为0.2～5摩尔的量;

[0056] (C)催化剂量的氢化硅烷化反应用催化剂;

[0057] (D)通过激光衍射/散射法所测定的平均粒径为0.01～10μm的功能性填充剂2.5～20.0质量份;

[0058] (E)一种以上的粘接促进剂;以及

[0059] (F)氢化硅烷化反应抑制剂,

[0060] (A)成分或(B)成分的至少一部分为具有硅原子键合芳香族官能团的聚有机硅氧烷。所述组合物还可以含有(G)耐热性赋予剂。

[0061] [(A)含烯基的聚有机硅氧烷]

[0062] 作为成分(A)的含烯基的聚有机硅氧烷是本组合物的主剂,且25℃下的粘度在10～100000mPa·s的范围内。在此,"25℃下的粘度"是指通过旋转粘度计等单独测定的成分(A)的运动粘度。此外,成分(A)的至少一部分优选为(A1),所述(A1)为25℃下的粘度为10～100000mPa·s且含有2.0～25.0质量%的范围内的硅原子键合芳香族官能团的含烯基的聚有机硅氧烷。

[0063] 成分(A)的25℃下的粘度优选在10～10000mPa·s的范围内,更优选在10～10000mPa·s的范围内。若成分(A)的粘度低于10mPa·s,则有时特别是组合物的应变速率0.1(1/s)下的粘度过度地降低,无法实现上述的流变特性。另一方面,若成分(A)的25℃下的粘度超过100000mPa·s,则难以设计应变速率1000(1/s)下的粘度为2.0Pa·s以下的组

合物，此外，有操作作业性和空隙填充(gap fill)性降低的倾向。

[0064] 成分(A)由一种或两种以上的含烯基的聚有机硅氧烷构成。这样的含烯基的聚有机硅氧烷的分子结构没有特别限定，例如可列举出：直链状、支链状、环状、三维网状结构以及它们的组合。成分(A)可以仅由直链状的含烯基的聚有机硅氧烷构成，也可以仅由具有支链结构的含烯基的聚有机硅氧烷构成，或者也可以由直链状的聚有机硅氧烷和具有分支结构的含烯基的聚有机硅氧烷的混合物构成。此外，作为分子内的烯基，可举例示出：乙烯基、烯丙基、丁烯基、己烯基等。此外，作为成分(A)中的除了烯基以外的有机基团，可举例示出：甲基、乙基、丙基等烷基；苯基、甲苯基等芳基；3,3,3-三氟丙基等卤化烷基等除了烯基以外的一价烃基。成分(A)的至少一部分为除了烯基以外还具有硅原子键合芳香族官能团的成分，特别是，还具有选自苯基、甲苯基、二甲苯基以及萘基中的一种以上的芳基。

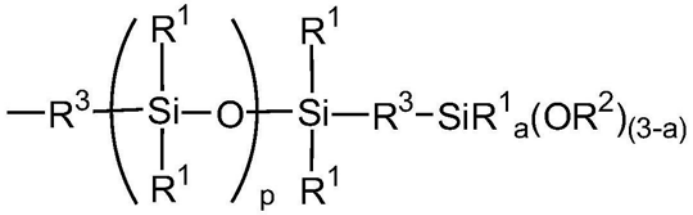
[0065] 特别优选的是，成分(A)为直链状的含烯基的聚有机硅氧烷。在该情况下，烯基的键合部位没有特别限制，既可以为分子链的末端，也可以为经由构成主链的聚硅氧烷上的硅原子键合于其侧链上的形态。此外，可以在分子链两末端含有烯基，也可以只在分子链两末端含有烯基。

[0066] 作为这样的成分(A)，没有特别限定，例如可列举出：分子链两末端二甲基乙烯基硅氧烷基封端二甲基聚硅氧烷、分子链两末端二甲基乙烯基硅氧烷基封端二甲基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅氧烷基封端二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅氧烷基封端二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物、分子链两末端硅烷醇基封端二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷共聚物、这些聚合物的甲基的一部分由乙基、丙基等除了甲基以外的烷基或3,3,3-三氟丙基等卤化烷基取代的聚合物、这些聚合物的乙烯基由烯丙基、丁烯基、己烯基等除了乙烯基以外的烯基取代的聚合物以及这些聚合物的两种以上的混合物。需要说明的是，这些含烯基的聚有机硅氧烷从防止接点故障等观点考虑，优选减少或去除低分子量的硅氧烷低聚物(八甲基四硅氧烷(D4)、十甲基五硅氧烷(D5))。

[0067] 作为成分(A1)的具有硅原子键合芳香族官能团的聚有机硅氧烷可以在成分(A)整体的5～50质量％的范围内进行配合，为选自分子链两末端二甲基乙烯基硅氧烷基封端二甲基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物和分子链两末端三甲基硅氧烷基封端二甲基硅氧烷/甲基乙烯基硅氧烷/甲基苯基硅氧烷共聚物中的一种以上，且将分子内的硅原子键合苯基的含量优选在2.0～25.0质量％的范围内、更优选在3.0～15.0质量％的范围内的含烯基的聚有机硅氧烷用作成分(A1)的至少一部分。

[0068] 本发明的成分(A)还可以具有与硅原子键合的如下通式所示的含烷氧基硅烷基的基团：

[0069] [化学式1]

[0070] 

[0071] (式中，R^1为相同或不同的不具有脂肪族不饱和键的一价烃基，R^2为烷基，R^3为相同

或不同的亚烷基，a为0～2的整数，p为1～50的整数。)

[0072] 具有这些官能团的聚有机硅氧烷抑制未固化状态下的组合物的增稠，且在分子中具有烷氧基硅烷基，因此也作为成分(D)的表面处理剂发挥功能。因此，有时可得到抑制所得到的组合物的增稠、渗油(oil bleed)而不损害操作作业性的好处。

[0073] 成分(A)可以单独配合于组合物中，也可以与后述的成分(D)一起混炼，以母粒等形态配合于组合物中。关于作为成分(A)的一部分的成分(A1)也相同。

[0074] [(B)有机氢聚硅氧烷]

[0075] 成分(B)是本发明的组合物的主要交联剂，优选可以无限制地使用在分子内具有两个以上的硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷。需要说明的是，从将本发明组合物固化所得到的固化物的柔软性的观点考虑，可以设计有机氢聚硅氧烷的结构和分子中的硅原子键合氢原子的个数(平均值)。例如，从所得到的聚有机硅氧烷固化物的柔软性、从构件的剥离性优异，对修缮/再利用等修复(repair)性进行改善的观点考虑，也可以将在分子链侧链具有至少两个硅原子键合氢原子的直链状有机氢聚硅氧烷用作扩链剂，以得到硬度高的固化物为目的，也可以将在侧链具有多个硅原子键合氢原子的有机氢聚硅氧烷用作交联剂，也可以将它们并用。此外，成分(B)的一部分可以为在分子内具有两个以上的硅原子键合氢原子且具有硅原子键合芳香族官能团的有机氢聚硅氧烷。特别是，本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物为包含上述的成分(A)～(F)的组合物，且在成分(A)中不含有足够的硅原子键合芳香族官能团的情况下，为了改善耐寒性，需要成分(B)具有足够的硅原子键合芳香族官能团。但是，在成分(A)中包含足够的硅原子键合芳香族官能团的情况下，成分(B)可以为不含硅原子键合芳香族官能团的有机氢聚硅氧烷。

[0076] [组合物中的有机氢聚硅氧烷(交联剂)的量]

[0077] 就本发明的组合物而言，关于成分(B)，至少相对于成分(A)中所含的烯基1摩尔，成分(B)中的硅原子键合氢原子可以在0.2～50摩尔的范围内，可以在0.2～30摩尔的范围内，可以在成为0.2～10、0.2～5摩尔的量的范围内。

[0078] 这样的成分(B)可举例示出：分子链两末端三甲基硅氧烷基封端甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物、分子链两末端二甲基氢硅氧烷基封端甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物、分子链两末端三甲基硅氧烷基封端甲基氢聚硅氧烷、分子链两末端二甲基氢硅氧烷基封端二甲基聚硅氧烷、含甲基氢硅氧烷基的硅氧烷树脂、环状甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物以及环状甲基氢聚硅氧烷。需要说明的是，这些示例为非限定性的，甲基的一部分也可以由C2以上的烷基、苯基、羟基、烷氧基、卤素原子取代烷基等取代。

[0079] 成分(B1)的25℃下的粘度没有特别限定，优选在1～500mPa·s的范围内，而且，从防止接点故障等观点考虑，优选减少或去除低分子量的硅氧烷低聚物(八甲基四硅氧烷(D4)、十甲基五硅氧烷(D5))。[(C)氢化硅烷化反应用催化剂]

[0080] 作为氢化硅烷化反应用催化剂，可举例示出：铂系催化剂、铑系催化剂、钯系催化剂，从能显著地促进本组合物的固化的方面考虑，优选铂系催化剂。作为该铂系催化剂，可举例示出：铂微粉末、氯铂酸、氯铂酸的醇溶液、铂-烯基硅氧烷络合物、铂-烯烃络合物、铂-羰基络合物以及将这些铂系催化剂通过硅酮树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂等热塑性树脂进行了分散或胶囊化的催化剂，特别优选铂-烯基硅氧烷络合物。作为该烯基硅氧烷，可举例示出：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、由乙基、苯基等取代了这些烯基硅氧烷的甲基的一部分的烯基硅氧烷、由烯丙基、己烯基等取代了这些烯基硅氧烷的乙烯基的烯基硅氧烷。特别是，从所述铂-烯基硅氧烷络合物的稳定性良好的观点考虑，优选为1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷。此外，从改善操作作业性和组合物的适用期的观点考虑，也可以使用通过热塑性树脂进行了分散或胶囊化的微粒状的含铂的氢化硅烷化反应催化剂。需要说明的是，作为促进氢化硅烷化反应的催化剂，可以使用铁、钌、铁/钴等非铂系金属催化剂。

[0081] 氢化硅烷化反应用催化剂的添加量为催化剂量，优选的是，相对于成分(A)，金属原子以质量单位计成为在0.01～500ppm的范围内的量，成为在0.01～100ppm的范围内的量，或成为在0.01～50ppm的范围内的量。

[0082] [(D)功能性填充剂]

[0083] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物优选还含有(D)功能性填充剂。所述功能性填充剂优选为选自增强性填充剂、导热性填充剂以及导电性填充剂中的一种以上，在将本发明组合物用于保护剂或粘接剂用途的情况下，特别优选含有增强性填充剂。此外，这些功能性填充剂的微粉末的粒径没有特别限定，但例如通过激光衍射散射式粒度分布测定的中值粒径(以下，简称为“平均粒径”)优选在0.01μm～10μm的范围内。本发明组合物适合精密涂布于直径1000μm以下的区域，因此优选不包含大粒径的功能性填充剂。需要说明的是，平均粒径根据功能性填充剂的种类而包含平均一次粒径和二次粒径的任意概念，但特别是在增强性填充剂中，平均一次粒径优选为上述范围。

[0084] 增强性填充剂是用于对将本组合物固化所得到的硅酮橡胶固化物赋予机械强度，使作为保护剂或粘接剂的性能提高的成分。作为这样的增强性填料，例如可列举出：气相二氧化硅微粉末、沉淀性二氧化硅微粉末、煅烧二氧化硅微粉末、气相二氧化钛微粉末、石英微粉末、碳酸钙微粉末、硅藻土微粉末、氧化铝微粉末、氢氧化铝微粉末、氧化锌微粉末、碳酸锌微粉末、炭黑等无机质填充剂，也可以含有对这些无机质填充剂利用甲基三甲氧基硅烷等有机烷氧基硅烷、三甲基氯硅烷等有机卤硅烷、六甲基二硅氮烷等有机硅氮烷、α,ω-硅烷醇基封端二甲基硅氧烷低聚物、α,ω-硅烷醇基封端甲基苯基硅氧烷低聚物、α,ω-硅烷醇基封端甲基乙烯基硅氧烷低聚物等硅氧烷低聚物等处理剂进行了表面处理的无机质填充剂。特别是，通过利用在分子链两末端具有硅烷醇基的低聚合度的聚有机硅氧烷，优选为在分子中不具有除了所述末端硅烷醇基以外的反应性官能团的α,ω-硅烷醇基封端二甲基聚硅氧烷对成分(D)的表面进行预处理，有时能在低温且短时间内实现优异的初始粘接性、粘接耐久性以及粘接强度，进而能确保充分的可使用时间(保存期限和操作作业时间)。特别是，从本发明的技术性固化的观点考虑，优选进行了上述任意种的表面处理的(D1)平均一次粒径在0.01～0.5μm的范围内的增强性填充剂，特别优选通过有机硅氮烷等处理的二氧化硅微粉末且平均一次粒径在0.01～0.30μm的范围内。

[0085] 增强性填充剂的含量没有限定，相对于所述的聚有机硅氧烷100质量份，优选在0.1～20.0质量份的范围内，从改善应变速率0.1(1/s)下的粘度的效果考虑，特别优选在1.0～15.0质量份、2.0～10.0质量份的范围内。此外，从成分(D)的配合性的观点考虑，也可以将成分(D)的一部分或全部事先与所述成分(A)进行混炼，以包含成分(D)、成分(A)和成分(D)的表面处理剂的母粒的形态配合于组合物。需要说明的是，成分(A)的至少一部分优选为作为成分(A1)的具有硅原子键合芳香族官能团的聚有机硅氧烷。

[0086] 导热性填充剂或导电性填充剂是根据期望对将本组合物固化所得到的硅酮橡胶固化物赋予导热性或导电性的成分，可举例示出：金、银、镍、铜等的金属微粉末；在陶瓷、玻璃、石英、有机树脂等的微粉末表面蒸镀或镀敷有金、银、镍、铜等金属的微粉末；氧化铝、氮化铝、氧化锌等金属化合物以及它们的两种以上的混合物。特别优选为银粉末、铝粉末、氧化铝粉末、氧化锌粉末、氮化铝粉末或石墨。此外，在对本组合物要求电绝缘性的情况下，优选金属氧化物系粉末或金属氮化物系粉末，特别优选氧化铝粉末、氧化锌粉末或氮化铝粉末。

[0087] [(E)粘接促进剂]

[0088] 本发明的组合物优选包含(E)一种以上的粘接促进剂，具体而言，优选包含选自以下的成分成分(e1)～(e4)中的一种以上的粘接促进剂。通过含有这些成分，而对未清洗的铝压铸件、树脂材料的初始粘接性优异，即使在严酷的环境下使用的情况下，也能够进一步改善粘接耐久性和粘接强度，持续长时间地维持电气/电子器件的可靠性/耐久性。

[0089] (e1)含氨基的有机烷氧基硅烷与含环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物；

[0090] (e2)一个分子中具有至少两个烷氧基硅烷基且这些硅烷基之间包含除了硅-氧键以外的键的有机化合物；

[0091] (e3)由如下通式所示的含环氧基的硅烷或其部分水解缩合物；

[0092] $R^a_nSi(OR^b)_{4-n}$

[0093] (式中，R^a为一价的含环氧基的有机基团，R^b为碳原子数1～6的烷基或氢原子。n为1～3的范围内的数)

[0094] (e4)含乙烯基的硅氧烷低聚物(包含链状或环状结构)与含环氧基的三烷氧基硅烷的反应混合物。

[0095] 成分(e1)是含氨基的有机烷氧基硅烷与含环氧基的有机烷氧基硅烷的反应混合物。这样的成分(e1)是用于赋予对固化途中所接触的各种基材的初始粘接性、特别是也赋予对未清洗被粘物的低温粘接性的成分。此外，根据配合有本粘接促进剂的固化性组合物的固化体系，有时也作为交联剂发挥作用。这样的反应混合物公开于日本特公昭52-8854号公报、日本特开平10-195085号公报中。

[0096] 作为具有构成这样的成分(e1)的含氨基的有机基团的烷氧基硅烷，可举例示出：氨基甲基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)氨基甲基三丁氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷，N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-苯胺基丙基三乙氧基硅烷。

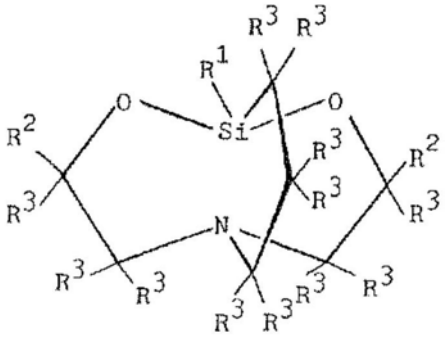
[0097] 此外，作为含环氧基的有机烷氧基硅烷，可举例示出：3-环氧丙氧基脯氨酰基三甲氧基硅烷，3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷以及2-(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷。

[0098] 这些具有含氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含环氧基的有机基团的烷氧基硅烷的比率以摩尔比计，优选在(1:1.5)～(1:5)的范围内，特别优选在(1:2)～(1:4)的范围内。该成分(e1)能通过将如上所述的具有含氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含环氧基的有机基团的烷氧基硅烷混合，并在室温下或加热下使它们进行反应而容易地合成。

[0099] 特别是，在本发明中特别优选含有在通过日本特开平10-195085号公报所记载的

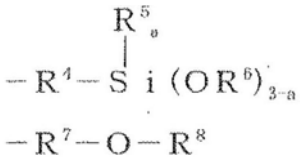
方法使具有含氨基的有机基团的烷氧基硅烷与具有含环氧基的有机基团的烷氧基硅烷反应时，特别是通过醇交换反应使其环化而成的如下通式所表示的环碳氮硅氧烷(Carbasilatrane)衍生物：

[0100] [化学式2]

[0101] 

[0102] {式中，R^1为烷基或烷氧基，R^2为相同或不同的选自由如下通式所表示的基团构成的组中的基团，

[0103] [化学式3]

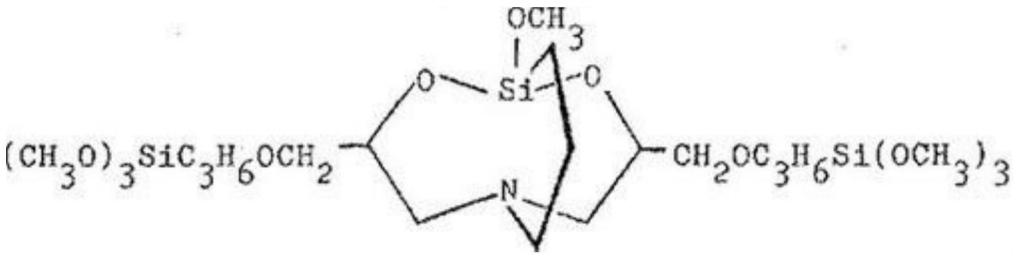
[0104] 

[0105] (式中，R^4为亚烷基或亚烷基氧基亚烷基，R^5为一价烃基，R^6为烷基，R^7为亚烷基，R^8为烷基、烯基或酰基，a为0、1或2。)

[0106] R^3为相同或不同的氢原子或烷基。}。

[0107] 作为这样的环碳氮硅氧烷衍生物，可举例示出以下的结构所表示的在一个分子中具有烯基和硅原子键合烷氧基的杂氮硅三环衍生物。

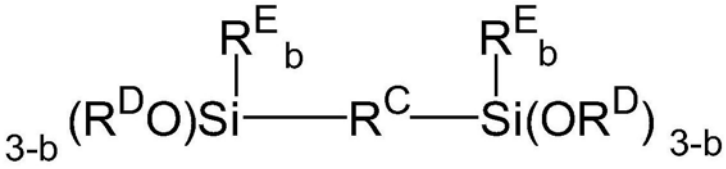
[0108] [化学式4]

[0109] 

[0110] 成分(e2)是在一个分子中具有至少两个烷氧基硅烷基，且在这些硅烷基之间含有除了硅-氧键以外的键的有机化合物，其单独使用也改善初始粘接性，除此以外，还起到如下作用：特别是通过与所述的成分(e1)和成分(e3)并用，而使包含所述粘接促进剂的固化物在严酷的条件下的粘接耐久性提高。

[0111] 特别优选的是，成分(e2)为下述通式所表示的二硅杂烷烃(disilaalkane)化合物：

[0112] [化学式5]

[0113] 

[0114] (式中，R^C为取代或非取代的碳原子数2～20的亚烷基，R^D分别独立地为烷基或烷氧基烷基，R^E分别独立地为一价烃基，b分别独立地为0或1。)。该成分(e2)的各种化合物作为试剂、产品被市售，此外，如果需要则可以使用格氏反应(Grignard reaction)、氢化硅烷化反应等公知的方法来合成。例如可以通过使二烯与三烷氧基硅烷或有机二烷氧基硅烷进行氢化硅烷化反应这样的周知的方法来合成。

[0115] 式中，R^E为以甲基、乙基、丙基等烷基；乙烯基、烯丙基等烯基；苯基等芳基所举例示出的一价烃基，优选为低级烷基。R^D为甲基、乙基、丙基等烷基；甲氧基乙基等烷氧基烷基，优选为其碳原子数为4以下的基团。R^C为取代或未取代的亚烷基，可以无限制地使用直链状或支链状的亚烷基，也可以为它们的混合物。从改善粘接性的观点考虑，优选碳数为2～20的直链和/或支链状的亚烷基，优选碳原子数5～10的直链和/或支链状的亚烷基，特别优选碳原子数6的亚己基。非取代亚烷基为亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基或它们的支链状物，其氢原子也可以由甲基、乙基、丙基、丁基、环戊基、环己基、乙烯基、烯丙基、3,3,3-三氟丙基以及3-氯丙基取代。

[0116] 作为成分(e2)的具体例，可举例示出：双(三甲氧基硅烷基)乙烷、1,2-双(三甲氧基硅烷基)乙烷、1,2-双(三乙氧基硅烷基)乙烷，1,2-双(甲基二甲氧基硅烷基)乙烷、1,2-双(甲基二乙氧基硅烷基)乙烷、1,1-双(三甲氧基硅烷基)乙烷、1,4-双(三甲氧基硅烷基)丁烷、1,4-双(三乙氧基硅烷基)丁烷、1-甲基二甲氧基硅烷基-4-三甲氧基硅烷基丁烷、1-甲基二乙氧基硅烷基-4-三乙氧基硅烷基丁烷、1,4-双(甲基二甲氧基硅烷基)丁烷、1,4-双(甲基二乙氧基硅烷基)丁烷、1,5-双(三甲氧基硅烷基)戊烷、1,5-双(三乙氧基硅烷基)戊烷、1,4-双(三甲氧基硅烷基)戊烷、1,4-双(三乙氧基硅烷基)戊烷、1-甲基二甲氧基硅烷基-5-三甲氧基硅烷基戊烷、1-甲基二乙氧基硅烷基-5-三乙氧基硅烷基戊烷、1,5-双(甲基二甲氧基硅烷基)戊烷、1,5-双(甲基二乙氧基硅烷基)戊烷、1,6-双(三甲氧基硅烷基)己烷、1,6-双(三乙氧基硅烷基)己烷、1,4-双(三甲氧基硅烷基)己烷、1,5-双(三甲氧基硅烷基)己烷、2,5-双(三甲氧基硅烷基)己烷、1-甲基二甲氧基硅烷基-6-三甲氧基硅烷基己烷、1-苯基二乙氧基硅烷基-6-三乙氧基硅烷基己烷、1,6-双(甲基二甲氧基硅烷基)己烷、1,7-双(三甲氧基硅烷基)庚烷、2,5-双(三甲氧基硅烷基)庚烷、2,6-双(三甲氧基硅烷基)庚烷、1,8-双(三甲氧基硅烷基)辛烷、2,5-双(三甲氧基硅烷基)辛烷、2,7-双(三甲氧基硅烷基)辛烷、1,9-双(三甲氧基硅烷基)壬烷、2,7-双(三甲氧基硅烷基)壬烷、1,10-双(三甲氧基硅烷基)癸烷、3,8-双(三甲氧基硅烷基)癸烷。它们可以单独使用，此外也可以混合两种以上。在本发明中，可优选举例示出：1,6-双(三甲氧基硅烷基)己烷、1,6-双(三乙氧基硅烷基)己烷、1,4-双(三甲氧基硅烷基)己烷、1,5-双(三甲氧基硅烷基)己烷、2,5-双(三甲氧基硅烷基)己烷、1-甲基二甲氧基硅烷基-6-三甲氧基硅烷基己烷、1-苯基二乙氧基硅烷基-6-三乙氧基硅烷基己烷、1,6-双(甲基二甲氧基硅烷基)己烷。

[0117] 成分(e3)是如下通式所表示的含环氧基的硅烷或其部分水解缩合物：

[0118] $R^a_nSi(OR^b)_{4-n}$

[0119] (式中，R^a为一价的含环氧基的有机基团，R^b为碳原子数1～6的烷基或氢原子。n为1～3的范围内的数)

[0120] 即使单独使用也改善初始粘接性，除此以外，还起到如下作用：特别是通过与所述的成分(e1)和成分(e2)并用，而使包含所述粘接促进剂的固化物在盐水浸渍等严酷的条件下的粘接耐久性提高。需要说明的是，成分(e3)虽然是成分(e1)的构成成分之一，但从发明的技术效果的方面考虑，需要与作为反应物的成分(e1)(典型而言，是作为经环化的反应物的环碳氮硅氧烷衍生物)的质量比在特定的范围内，需要作为与成分(e1)不同的成分来进行添加。

[0121] 作为这样的含环氧基的硅烷，可举例示出：3-环氧丙氧基脯氨酰基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、2-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷以及2-(3,4-环氧环己基)乙基甲基二甲氧基硅烷。

[0122] 成分(e4)是$R^1SiO_{3/2}$(R1为环氧基)所表示的在分子内具有环氧基硅氧烷基单元与乙烯基硅氧烷基单元的粘接促进剂，为日本特开平01-085224号公报所记载的成分。所述粘接促进剂能通过使3-环氧丙氧基脯氨酰基三甲氧基硅烷等含环氧基的三烷氧基硅烷与在分子链两末端具有羟基(硅烷醇基)的链状含乙烯基的硅氧烷低聚物或四甲基四乙烯基环四硅氧烷等环状含乙烯基的硅氧烷低聚物在存在碱性化合物的情况下进行水解反应来得到(参照上述专利文献)。

[0123] (E)粘接促进剂的配合量没有限定，作为上述的成分(e1)～(e4)之和的(E)粘接促进剂的质量在固化性聚有机硅氧烷组合物中可以在0.1～20质量%的范围内，优选含有0.3～10质量%，特别优选含有0.5～5.0质量%。

[0124] [(F)氢化硅烷化反应抑制剂]

[0125] 在本发明的组合物中，从其操作作业性的观点考虑，优选还包含氢化硅烷化反应抑制剂。氢化硅烷化反应抑制剂是用于抑制本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物的氢化硅烷化反应的成分，具体而言，例如可举例示出：乙炔基环己醇这样的乙炔系、胺系、羧酸酯系、亚磷酸酯系等的反应抑制剂。反应抑制剂的添加量通常为硅酮组合物整体的0.001～5质量%。特别是出于提高硅酮组合物的操作作业性的目的，可以无特别限制地使用如下反应抑制剂：3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、3-苯基-1-丁炔-3-醇等乙炔系化合物；3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物；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等环烯基硅氧烷；以及苯并三唑等三唑化合物等。

[0126] 特别是，本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物适合于利用喷射点胶机等微细液滴涂布装置由直径1000μm以下的喷嘴通过精密涂布来应用的形态下的使用。从即使在高剪切条件下也控制固化反应，抑制喷嘴堵塞等的观点考虑，成分(F)可以为(F1)乙炔系的氢化硅烷化反应抑制剂与(F2)环烯基硅氧烷系的氢化硅烷化反应抑制剂的混合物，特别优选乙炔基环己醇以及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的组合。

[0127] [(G)耐热性赋予剂]

[0128] 本发明组合物是包含所述成分(A)～(F)且任意地包含其他交联剂和氢化硅烷化反应抑制剂而成的，但从改善固化性聚有机硅氧烷组合物及其固化物的耐热性的观点考

虑，优选还包含(G)耐热性赋予剂。作为成分(G)，只要为能对本发明的组合物及其固化物赋予耐热性的成分，就没有特别限定，例如可举例示出：氧化铁、氧化钛、氧化铈、氧化镁、氧化铝、氧化锌等金属氧化物；氢氧化铈等金属氢氧化物；酞菁化合物；炭黑；硅醇铈；脂肪酸铈盐；聚有机硅氧烷与铈的羧酸盐的反应产物等。特别优选酞菁化合物，例如优选使用选自由日本特表2014-503680号公报所公开的无金属酞菁化合物和含金属的酞菁化合物构成的组中的添加剂，含金属的酞菁化合物当中，特别优选铜酞菁化合物。最优选且非限定性的耐热性赋予剂的一个例子为29H,31H-酞菁酸根(2-)-N29,N30,N31,N32铜。这样的酞菁化合物有市售，例如有PolyOne Corporation(Avon Lake,Ohio,USA)的Stan-tone(商标)40SP03。

[0129] 这样的成分(G)的配合量可以设为在组合物整体的0.01～5.0质量％的范围内，也可以在0.05～0.2质量％、0.07～0.1质量％的范围内。

[0130] [其他添加剂]

[0131] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物除了上述成分以外，也可以在不损害本发明的目的的范围内配合任意成分。作为该任意成分，例如也可以包含如下成分作为任意的交联剂成分：甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷等三官能性烷氧基硅烷；四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷等四官能性烷氧基硅烷；以及它们的部分水解缩合物。而且，本组合物可举例示出：甲苯、二甲苯、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、己烷、庚烷等有机溶剂；不含有硅原子键合氢原子和硅原子键合烯基的聚有机硅氧烷、耐寒性赋予剂、阻燃性赋予剂、颜料、染料等。此外，本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物可以根据期望包含：由其他公知的粘接性赋予剂、阳离子系表面活性剂、阴离子系表面活性剂或非离子系表面活性剂等构成的一种以上的抗静电剂；介电性填料；导电性填料；脱模性成分；触变性赋予剂；以及防霉剂等。

[0132] [组合物的制造方法]

[0133] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物能通过将上述的各成分均匀地混合来制备，例如，能通过如下方式来制备：事先将成分(A)的一部分与成分(D)进行混合而形成母粒后，混合剩余的成分(A)～(C)、成分(E)、成分(F)以及成分(G)等其他任意的成分。不过，本组合物的制造时的添加的顺序并不限定于此。

[0134] 各成分的混合方法可以为以往公知的方法，没有特别限定，但通常通过单纯的搅拌而成为均匀的混合物，因此优选使用混合装置的混合。作为这样的混合装置没有特别限定，可举例示出：单轴或双轴的连续混合机、双辊混合机、罗斯搅拌机、霍巴特搅拌机、牙科材料混合器(dental mixer)、行星式搅拌机、捏合机、亨舍尔混合机等。

[0135] [组合物的形态和封装]

[0136] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物优选用作一成分型(包含一液型)的组合物，可以将组合物的各构成成分放入单一的保存容器中，通过喷射点胶机等微细液滴涂布装置进行使用。需要说明的是，它们的封装可以根据后述的固化方法、涂布方式、适用对象而根据期望进行选择，没有特别限制。

[0137] [涂布和图案形成]

[0138] 图案的制造方法包括准备基材的工序。基材可以为大致平坦或具备伴随电路配置等的起伏/凹凸的固体基板，其材质没有特别限定，可举例示出：铝、铁、锌、铜、镁合金等金属，环氧树脂、丙烯酸树脂、ABS、PA、PBT、PC、PPS、SPS等塑料以及玻璃。需要说明的是，基材

的厚度没有特别限制，可以为0.1～10mm。

[0139] [应用方法]

[0140] 应用固化性聚有机硅氧烷组合物的方法没有特别限定，但为了有效利用本发明的优点，优选使用微细液滴涂布装置应用于上述基材上。

[0141] 作为能用于本发明的微细液滴涂布装置，有利用喷墨涂布方式、点胶机涂布方式的装置，但本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物能特别优选地用于利用基于点胶机涂布方式的微细液滴涂布装置进行的涂布。在点胶机涂布方法中，有空气方式、阀方式、螺杆方式、容积方式、喷射方式的点胶机，但从微细图案涂布的观点考虑，优选喷射点胶机。进而，在喷射点胶机中，有空气阀方式、电磁方式、压电方式，其中，从更微细图案涂布的观点考虑，优选压电方式。通过微细液滴排出装置排出的固化性聚有机硅氧烷组合物的液滴的大小和单次喷吐(oneshot)的液滴重量可以通过选择微细液滴涂布装置和排出条件来设计，液滴重量可以设为50μg以下、30μg以下、25μg以下，根据装置，也能够设计更微量的10μg的液滴重量。

[0142] 通过使用这些微细液滴涂布装置，能精密地控制固化性部分的涂布量、固化性部分的液滴的着落位置，能形成高密度的图案(即固化性聚有机硅氧烷组合物的固化物)。

[0143] 这些微细液滴涂布装置一般具备用于以液滴状排出组合物的喷嘴。该涂布喷嘴直径没有特别限定，但出于进行精密的点状涂布的目的，需要该喷嘴直径为1000μm以下，优选为50～200μm，特别优选为100～150μm。本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物在高剪切时流动性得到改善，因此有如下优点：只要涂布喷嘴直径为50μm以上，就能稳定地进行液滴涂布，只要涂布喷嘴直径为200μm以下，就能在短时间内进行更多量的液滴涂布，并且液滴在表观上从排出的瞬间起流动性急剧地降低而增稠，因此能够实现精密涂布。

[0144] 点胶频率没有特别限定，优选为1ms/次～10s/次，优选为1ms/次～10ms/次。此外，喷嘴的移动速度没有特别限定，优选为1～300mm/sec，更优选为50～100mm/sec。但是，这些点胶频率和喷嘴的移动速度能根据装置和目的而适当设定。

[0145] [图案形成]

[0146] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物通过使用上述的微细液滴涂布装置应用于基材上，能在基材上形成包含微细的点状或线状的涂布区域的图案。

[0147] 构成图案的各个涂布区域为点状或线状，且为微细区域，因此优选落入纵横长度为1000μm的框内的涂布区域(特别是落入直径1000μm以下的框内的大致圆状区域)或线宽1000μm以下的线状区域。本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物特别适合形成精密的图案，因此各个涂布区域可以为通过选择微细液滴涂布装置和排出条件，由落入直径800μm以下的框内的大致圆状区域、线宽800μm以下的线状区域或它们的组合构成的图案。此外，所述涂布区域也可以设计为由以成为落入5～500μm的框内的大致圆状区域、线宽5～500μm的线状区域或它们的组合构成的图案。此外，构成图案的这些微细的涂布区域优选在同一基材上有两个以上，也可以形成多个微细的涂布区域在基材上以一定间隔分布的图案。需要说明的是，涂布区域的间隔可以任意地设计，可以设计为5.0mm以下的间隔，也可以设计为在0.5～4.5mm的范围内的间隔。

[0148] 构成图案的各个涂布区域是由从微细液滴涂布装置排出的液滴形成的，其厚度没有特别限定，可以根据喷射点胶机等微细液滴涂布装置的种类和用途而适当设计。例如，液

滴每一滴(单次喷吐)的涂布厚度可以在1～1000μm的范围内,更优选1～500μm,特别优选1～300μm。

[0149] 而且,本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物在表观上表现出所排出的液滴急剧地失去流动性而增稠的行为,因此具有如下优点:即使在同一涂布区域多层地进行精密涂布也难以发生飞溅、流出(扩散),通过多层化容易调整组合物的涂布厚度。例如,通过对一处的涂布区域连续地喷吐,也能精度良好地形成多层地涂布有固化性聚有机硅氧烷的部位(外观成为物理性地鼓起的涂布区域)。

[0150] [本组合物和图案的用途]

[0151] 本组合物对制造具备上述的图案的电子器件、图像显示装置等是有用的,例如在电子器件等的制造中,可以用于形成阻塞材料(dam material)的方法。阻塞材料用于在电子器件、图像显示装置的显示部或保护部形成框,通过在该框内应用封装剂,能防止封装剂从显示部等溢出。在此,本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物为一液型的组合物,通过设为选择了包含氢化硅烷化反应的固化体系的组成,短时间且容易地形成固化物,因此有能改善这些电子器件、图像显示装置等的工业上的生产中的成品率和生产效率的优点。

[0152] [电气/电子设备]

[0153] 涂布于所述区域的固化性聚有机硅氧烷组合物通过加热等方式固化来形成固化物。应用所述固化性聚有机硅氧烷组合物或其固化物的目的为任意,但在半导体构件中,优选出于选自电子器件或其前体的保护、封装、密封以及包覆中的一种以上的目的来形成。例如,具体用途为半导体芯片、电极或布线的保护;半导体芯片、电极的封装;电子器件的间隙、空隙(gap)的密封;以及它们的包覆等,优选的是意图使用了上述的精密图案的保护、封装、密封以及包覆。基材上的由所述固化物构成的微细图案能够广泛用于电子器件、图像显示装置、MEMS设备等的工业上的生产。此外,所述固化物能在-70℃～室温的宽幅的温度范围内使用,特别是即使在-70℃等低温下使用,固化物的弹性也不会大幅变化,因此耐寒性优异,在用于这些电子器件等的情况下,具有能进一步改善其可靠性和低温耐久性的优点。

[0154] [固化性]

[0155] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物优选通过氢化硅烷化反应进行固化来形成聚有机硅氧烷固化物。用于固化该氢化硅烷化反应固化型的硅酮组合物的温度条件没有特别限定,通常在20℃～200℃的范围内,更优选在20～180℃的范围内。也可以根据期望在高温短时间下使其固化,由于短时间且容易地形成固化物,因此有能改善这些电子器件、图像显示装置、MEMS设备等的工业上的生产中的成品率和生产效率的优点。不过,也可以根据期望在室温等低温下经过长时间(例如几小时～几天)使上述组合物固化,没有特别限制。

[0156] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物通过在基材上形成图案后,在所期望的固化条件下进行固化,能在基材上形成由该固化物构成的微细图案,从而能广泛用于电子器件、图像显示装置等的工业上的生产。

[0157] [对电子器件或其前体的应用]

[0158] 本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物通过应用于至少一部分的区域,能提供具备应用了所述组合物或其固化物的结构的电子器件或其前体。即,就本发明的电子器件或其前体而言,只要上述的固化性聚有机硅氧烷组合物应用于其至少一部分的区域即可,特别优选应用的区域形成所述图案。

[0159] 电子器件或其前体可以为二极管、晶体管、晶闸管、单片集成电路(Monolithic Integration Circuit)、混合集成电路(Hybrid Integrated Circuit)、LSI(Large Scale Integration:大规模集成电路)、VLSI(Very Large Scale Integration:超大规模集成电路)等公知的半导体装置或其前体,尤其可以为MEMS设备或其前体。在此,MEMS设备是指使用通常称为Micro Electro Mechanical Systems的半导体微细加工技术而形成的半导体装置的总称,可以是具备MEMS芯片的加速度传感器、角速度传感器等惯性传感器、图像显示装置等。此外,半导体装置等的前体是指通过之后的布线、芯片的配置或基于加热等的芯片等的芯片焊接(die bonding)而作为半导体装置完成以前的未完成的电子器件的总称,是包含在布线、芯片的搭载等精加工前的状态下流通并被输出或输入的一般的电子器件用构件的概念。

[0160] [电子器件或其前体的制造方法]

[0161] 本发明的电子器件或其前体至少具备使用微细液滴涂布装置应用上述的固化性聚有机硅氧烷组合物的工序,能通过电子器件或其前体的制造方法得到。其应用条件、应用区域等如上所述,特别是,可以将应用该固化性聚有机硅氧烷的区域由落入直径500μm以下的框内的大致圆状区域、线宽500μm以下的线状区域或它们的组合构成的图案组合物作为所述图案,微细液滴涂布装置特别优选为具备喷嘴直径50～200μm的排出口的喷射点胶机。此外,本发明的电子器件或其前体的制造方法除了上述的工序以外,可以根据期望在所期望的时刻包含:晶片(wafer)的保护膜形成工序、对半导体基材的布线处理工序、芯片与电极的连接工序、研磨处理工序、一部分或全部的封装工序等是不言而喻的。

[0162] [电气/电子设备的具体例]

[0163] 本发明的电子器件或其前体可以为二极管、晶体管、晶闸管、单片集成电路、混合集成电路、LSI、VLSI等公知的半导体装置或其前体,尤其可以为MEMS设备或其前体。在此,MEMS设备是指使用通常称为Micro Electro Mechanical Systems的半导体微细加工技术而形成的半导体装置的总称,可以为具备MEMS芯片的加速度传感器;角速度传感器等惯性传感器;磁传感器;压力传感器;麦克风、气体、湿度、颗粒等环境传感器;图像传感器;此外,使用了MEMS技术的驱动器类,例如自动调焦、微镜等光学系统驱动器、无线通信用器件、微型扬声器、图像显示装置等。此外,半导体装置等的前体是指通过之后的布线、芯片的配置或基于加热等的芯片等的芯片焊接而作为半导体装置完成以前的未完成的电子器件的总称,是包含在布线、芯片的搭载等精加工前的状态下流通并被输出或输入的一般的电子器件用构件的概念。使本发明的固化性聚有机硅氧烷组合物固化而成的固化物有如下优点:能在-70℃～室温的宽幅的温度范围内使用,特别是即使在-70℃等低温下使用,固化物的弹性也不会大幅变化,因此耐寒性优异,在用于这些电气。电子设备的情况下,能进一步改善其可靠性和低温耐久性。

[0164] 实施例

[0165] 以下,举出实施例对本发明进行说明,但本发明并不限定于这些实施例。在以下所示的实施例1～2和比较例1～2中,将下述的化合物或组合物用于原料。

[0166] <固化性聚有机硅氧烷组合物的成分>

[0167] A1:20℃下的粘度为粘度60mPas的两末端二甲基乙烯基封端的直链状聚二甲基硅氧烷(乙烯基的含量＝1.5质量%)

[0168] A2:20℃下的粘度为粘度400mPas的两末端二甲基乙烯基封端的直链状聚二甲基硅氧烷(乙烯基的含量＝0.44质量%)

[0169] A3:20℃下的粘度为粘度2000mPas的两末端二甲基乙烯基封端的直链状聚二甲基硅氧烷(乙烯基的含量＝0.23质量%)

[0170] A4:粘度2000mPas的分子链两末端二甲基乙烯基硅氧烷基封端二甲基聚硅氧烷(乙烯基的含量＝0.23质量%)65质量%、和由SiO4/2单元、(CH3)3SiO1/2单元以及(CH3)2(CH2＝CH)SiO1/2单元构成的聚有机硅氧烷树脂(乙烯基的含量＝2.5质量%)35质量%的硅酮树脂聚硅氧烷混合物

[0171] A5:粘度190mPas的由SiO4/2单元、(CH3)3SiO1/2单元以及(CH3)2(CH2＝CH)SiO1/2单元构成的聚有机硅氧烷树脂(乙烯基的含量＝5.1质量%)

[0172] A6:20℃下的粘度为粘度2000mPas的分子链两末端二甲基乙烯基硅氧烷基封端二甲基聚硅氧烷/甲基苯基聚硅氧烷共聚物(乙烯基的含量＝0.26质量%,苯基的含量＝8.9质量%)

[0173] B1:20℃下的粘度为60mPas的分子链两末端三甲基硅氧烷基封端甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物(硅原子键合氢原子的含量＝0.7质量%)

[0174] B2:20℃下的粘度为30mPas的分子链两末端三甲基硅氧烷基封端甲基氢硅氧烷/二甲基硅氧烷共聚物(硅原子键合氢原子的含量＝0.13质量%)

[0175] B3:20℃下的粘度为20mPa·s的分子链两末端三甲基硅氧烷基封端甲基氢聚硅氧烷(硅原子键合氢原子的含量＝1.55质量%)

[0176] C1:铂浓度为0.6质量%的铂与1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷的络合物

[0177] D1:上述的A3成分80质量%与硅氮烷处理干式二氧化硅(通过激光衍射/散射法所测定的平均一次粒径:0.1～0.2μm)20质量%的母粒

[0178] D2:上述的A6成分70质量%与硅氮烷处理干式二氧化硅(通过激光衍射/散射法所测定的平均一次粒径:0.1～0.2μm)30质量%的母粒

[0179] E1:粘度30mPa·s的分子链两末端羟基封端甲基乙烯基硅氧烷低聚物与3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷的质量比1:1的缩合反应物

[0180] F1:乙炔基环己醇

[0181] F2:1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基环四硅氧烷

[0182] [固化性聚有机硅氧烷组合物的制备]

[0183] 对于所述的各成分,将除了成分(C1)以外的各成分按照下表1中所记载的质量比(质量份)均匀地混合,最后将成分(C1)按照表1中所记载的质量比(质量份)进行混合,在真空消泡后填充至武藏Engineering制的10cc注射器中,得到了实施例1～2和比较例1～2的组合物。

[0184] [表1]

[0185]

实验例/成分	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2

[0186]

A1		9.5		18.0	
A2			30	49.6	
A3			10		
A4		30.6			
A5			10		
A6		20	13		78
B1		5.1	8.2	7.5	
B2		6.0			
B3					0.7
C1		0.1	0.1	0.2	0.1
D1				23.0	
D2		27	27		20
E1		1.0	1.0	1.0	1.0
F1		0.2	0.2	0.2	0.2
F2		0.5	0.5	0.5	
SiH/Vi mol 比		1.5	1.5	1.7	1.1
苯基含量（质量%）		3.4	2.8	0	8.2
硬度（JIS TYPE A）		47	48	40	22
复数剪切模量（G*）（MPa）	G^*_1（-70℃）	0.76	0.67	123	0.23
	G^*_2（25℃）	0.75	0.67	0.56	0.33
耐寒性评价	G^*_1/G^*_2	1.0（合格）	1.0（合格）	222（不合格）	0.7（合格）
粘度（Pa·s）	at 0.1/s	116	159	109	123
	at 1000/s	1.78	1.18	0.65	2.59
触变指数	（at 0.1/s）/（at 1000/s）	65.1	134.7	167.7	47.5
喷射点胶性	平均涂布直径（μm）	791	764	753	无法点胶
	平均质量/一次喷吐（μg）	45	39	23	

[0187] 与本发明的技术效果相关的试验如下所述地进行。

[0188] [粘度]

[0189] 使用Anton Paar公司制的流变仪MCR-102测定了组合物的25℃下的粘度(Pa·s)。几何形状使用直径20mm的2度锥形，经过预剪切:10(1/s)，60s、平衡化时间(预剪切后停止时间):60s，以应变速率增加率为120s/decade使应变速率从0.05(1/s)上升至5000(1/s)来

进行测定。将各组合物的粘度的测定结果和应变速率0.1(1/s)下的粘度除以应变速率1000(1/s)下的粘度所得的值作为“触变指数”，一并示于表1。

[0190] [固化物的硬度]

[0191] 组合物的固化物的硬度使用JIS K 6253所规定的A型硬度计进行测定。

[0192] [复数剪切模量]

[0193] 用Anton Paar公司制的流变仪MCR-302测定了使组合物在150℃下加热固化60分钟而得到的固化物。一边以3℃/分钟从-100℃升温至100℃一边测定弹性模量，得到了在-70℃与25℃下的复数剪切模量(以下，简称为“G*”)的值。在此，在[(-70℃下的G*(G*1))/(25℃下的G*(G*2))]为10以下的情况下判定为耐寒性合格，与-70℃和25℃下的G*的值一并示于表1。

[0194] [喷射点胶试验]

[0195] 各组合物的通过喷射点胶机进行的涂布试验是使用具有武藏Engineering制的下表2的装置构成的装置，在基材为20mm×20mm的硅芯片上以1.4mm的间隔按7×7点(实施例1～2)的图案进行涂布。同样地，按6×6点(比较例1)的图案进行了涂布。将涂布时的平均涂布直径(μm)和每一次喷吐的平均涂布量(质量，μg)示于表1。需要说明的是，上述的“触变指数”低于50时，无法通过喷射点胶机进行涂布试验，因此设为“无法点胶”。

[0196] [表2]

[0197]

点胶台	Shot Master 300DS-S
控制器	Jet Master 3
点胶头	Aero Jet MJET-A
阀座	V
喷嘴	36G

[0198] [概括]

[0199] 如表1所示，实施例1和2的组合物是满足本发明的必要条件的组合物。即，是应变速率1000(1/s)下的粘度充分低至2.0Pa·s以下且应变速率0.1(1/s)下的粘度成为应变速率1000(1/s)下的粘度的50.0倍以上的值(＝触变指数)，点胶后的流动性被控制为低的固化性聚有机硅氧烷组合物。如表1和图1、图2所示，该实施例1和2的组合物使用作为微细液滴涂布装置的喷射点胶机，能在平均涂布直径800μm以下的范围内进行精密涂布。而且，该组合物的源自原料的A6和D1成分的硅原子键合芳香族官能团(苯基)的含量在本申请规定的范围内，该固化物的-70℃下的G*为25℃下的G*的10倍以下，即，即使从超低温区域至室温下也未观察到急剧的弹性模量变化，因此能确认固化物的耐寒性良好且能够在宽的温度区域中使用。

[0200] 另一方面，就比较例1的组合物而言，组合物中的硅原子键合芳香族官能团的含量为0质量%，使用作为微细液滴涂布装置的喷射点胶机时，能在平均涂布直径800μm以下的范围内进行精密的涂布(图3)，但该固化物的-70℃下的G*为25℃下的G*的100倍以上，与实施例1或实施例2不同，无法实现固化物的耐寒性。需要说明的是，在使用Anton Paar公司制的流变仪MCR-302在所述的条件下进行了测定的情况下，比较例1的固化物在-50℃附近的G*的变化急剧，因此能确认特别是在-50℃以下的耐寒性不充分。

[0201] 此外，就比较例2的组合物而言，源自原料的A6和D1成分的硅原子键合芳香族官能

团(苯基)的含量过剩,能实现一定的耐寒性,但应变速率1000(1/s)下的粘度为2.0Pa·s以上,且应变速率0.1(1/s)下的粘度小于应变速率1000(1/s)下的粘度的50.0倍,因此使用作为微细液滴涂布装置的喷射点胶机时,无法进行稳定的喷射排出,无法进行精密的涂布。

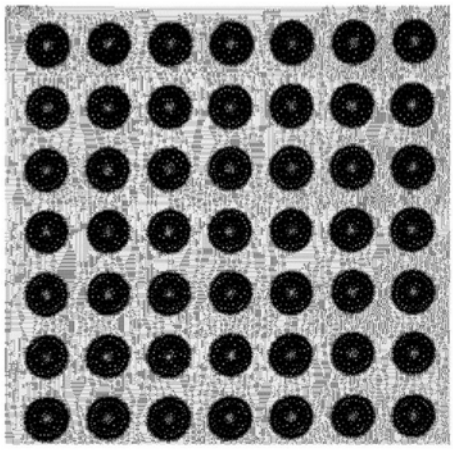


图1

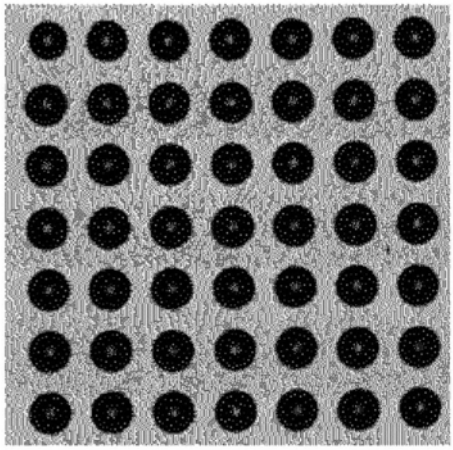


图2

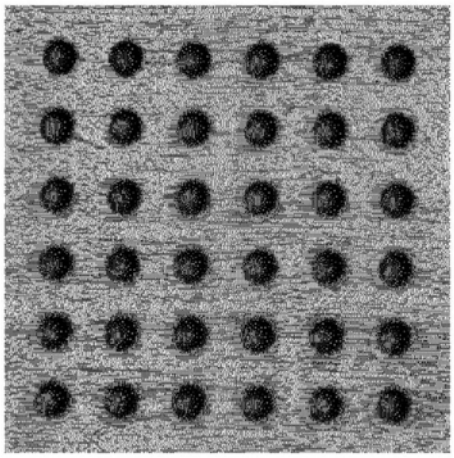


图3