

公告本

發明專利說明書

修正 97.7.29
本年 月 日
補充

中文說明書替換本(97年7月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：094125996

※ 申請日期：94.7.29

※IPC 分類：C08L83/04, C09J143/04, H01L23/59

一、發明名稱：(中文/英文)

可固化之有機聚矽氧烷組合物，其固化方法，半導體元件及黏合促進劑

CURABLE ORGANOPOLYSILOXANE COMPOSITION, METHOD OF CURING THEREOF, SEMICONDUCTOR DEVICE, AND ADHESION PROMOTER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日本商道康寧特雷股份有限公司

DOW CORNING TORAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

伊勢村 美治

ISEMURA, YOSHIHARU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區丸之內一丁目1番3號

1-3, MARUNOUCHI 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, 100-0005,
JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 森田 好次
MORITA, YOSHITSUGU

2. 加藤 智子
KATO, TOMOKO

3. 植木 浩
UEKI, HIROSHI

國 籍：(中文/英文)

1.-3.均日本 JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年07月29日；特願2004-222072

2. 日本；2004年08月17日；特願2004-237719

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，其包含一含有烯基及苯基之有機聚矽氧烷、一有機氫聚矽氧烷、一乙烯系單體與一具有氫矽烷基之乙烯系單體之共聚物及一鉑催化劑；一種固化方法，其由兩個或兩個以上熱固化階段組成；一種光學半導體元件，其具有一由前述組合物之一固化體製成之透光部分；及一種黏合促進劑，其由一乙烯系單體與一具有氫矽烷基之乙烯系單體之共聚物組成。

六、英文發明摘要：

A curable organopolysiloxane composition comprising an organopolysiloxane containing alkenyl groups and phenyl groups, an organohydrogenpolysiloxane, a copolymer of a vinyl monomer and a vinyl monomer with hydrosilyl groups, and a platinum catalyst; a curing process that consists of two or more stages of thermal curing; an optical semiconductor device that has a light-transmitting portion made from a cured body of the aforementioned composition; and an adhesion promoter that consists of a copolymer of a vinyl monomer and a vinyl monomer with hydrosilyl groups.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

A	表面黏著類型之發光二極體(LED)
1	聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼
2	LED晶片
3	內部引線
4	接線
5	可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可經氫矽烷化固化之有機聚矽氧烷組合物，詳言之係關於前述類型之組合物，當固化時，其產生一具有高折射係數、透光率及至固化期間其所接觸之基板的優良黏合的固化體。本發明亦係關於一種固化前述組合物之方法，且係關於具有由前述可固化之聚矽氧烷組合物之可透光固化體形成之透光部分的半導體元件。本發明亦係關於一種黏合促進劑。

【先前技術】

直至最近，有許多以改良可經氫矽烷化固化之有機聚矽氧烷組合物主要至金屬及有機樹脂基板、尤其至彼等由熱塑性樹脂製成之基板的黏合為目標的提議。在過去，固化方法由將矽烷類型之底塗劑施用至所黏合之表面上及接著將經底塗之表面上之可經氫矽烷化固化的有機聚矽氧烷組合物固化來組成。然而，因為將底塗劑施用至表面與一些困難相聯繫，所以吾人做出許多建議以提供歸因於黏合促進劑之引入獲得經改良之自身黏合性的可經氫矽烷化固化的有機聚矽氧烷組合物。該等黏合改良劑之典型實例如下：在一個分子中具有一環氧基及一氫矽烷基之有機矽化合物（參見經審查之日本專利申請公開案[此後稱為Kokoku] S53-13508）；在一個分子中具有一烷氧基矽烷基及一氫矽烷基之有機矽化合物（參見日本Kokoku S53-21026及日本Kokoku S58-26376）；在一個分子中具有一乙烯基及一

烷氧基之有機矽化合物(參見日本Kokoku H6-41563)；在一個分子中具有一乙烯基及一環氧基之有機矽化合物(參見未經審查之日本專利申請公開案[在下文中稱為Kokai] H6-145525；3-甲基丙烯醯氧基丙基參(二甲基氫矽烷氧基)矽烷之自由基聚合物及最後提及之聚合物與一乙烯系單體(例如甲基丙烯酸甲酯或 α -甲基苯乙烯)之自由基共聚物(參見日本Kokai H8-291254)。含有氫矽烷基之適當自由基聚合物及共聚物稱為無烯基之可固化有機樹脂之黏合促進劑(參見日本Kokai 2001-240750)。

另一方面，該項技術中已知者係一可固化之有機聚矽氧烷組合物，其由具有直鏈烯基及芳基之有機聚矽氧烷、具有分枝烯基及芳基之有機聚矽氧烷、具有芳基之有機氫聚矽氧烷及一氫矽烷化反應催化劑組成。此可固化之有機聚矽氧烷組合物適用於形成高強度之固化體，該固化體具有高透光率且可在半導體元件中可用作一密封劑(參見日本Kokai 2004-143361)。亦已知者係半導體元件，其中透光部分由一可透光之聚矽氧樹脂製成(參見日本Kokai H7-283441及日本Kokai 2001-168398)。

然而，雖然前述日本Kokoku S53-13508至日本Kokai H6-145525中所揭示之類型之自行黏合的可經氫矽烷化固化的有機聚矽氧烷組合物在初始階段顯示至金屬及有機樹脂、且尤其至具有極性鍵之熱塑性樹脂的優良黏合，但當黏合物經歷濕式或乾式熱處理時，該黏合物質至有機樹脂、且尤其至具有極性鍵之熱塑性樹脂之黏合退化。日本

Kokai 2004-14336並未給出任何關於添加日本Kokoku S53-13508至日本Kokai H6-145525中所揭示之黏合促進劑之可能性的暗示。日本Kokai H8-291254並未教示一可固化之有機聚矽氧烷可為一具有適用作透光部分(尤其是半導體元件中之透光部分)之經改良之透光率性質的材料。此外，因為前述之3-甲基丙烯醯氧基丙基參(二甲基氫矽烷氧基)矽烷之自由基聚合物及前述矽烷及乙烯系單體(例如甲基丙烯酸甲酯或 α -甲基苯乙烯)之自由基共聚物之製備在不使用鏈轉移劑之情況下製備，所以難以控制聚合化程度提供與有機聚矽氧烷良好相容之黏合促進劑的回收。

日本Kokai 2001-240750並未教示具有適當氫矽烷基之自由基聚合物及自由基共聚物可用作可經氫矽烷化固化之有機聚矽氧烷組合物的黏合促進劑。其亦未顯示將前述自由基聚合物或共聚物添加至日本Kokai 2004-143361中所揭示之可固化之有機聚矽氧烷組合物可在該組合物固化期間改良不僅至金屬、無機半導體及陶瓷之黏合亦及至有機樹脂、尤其至具有極性鍵之熱塑性樹脂之黏合。日本Kokai H7-283441及日本Kokai 2001-168398僅提及可透光之聚矽氧樹脂。

【發明內容】

考慮到上文，本發明之一目標係提供一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，當固化時，其產生一具有不僅至金屬、無機半導體、陶瓷等亦及至有機樹脂、詳言之至固化期間該組合物所接觸之具有極性鍵之熱塑性樹脂的優良初始黏

合及黏合連接中之隨後優良耐久性且具有高折射係數及透光性質的固化體。

另一目標係提供一固化條件，該固化條件能賦予一可固化之有機聚矽氧烷組合物(當固化時)不僅至金屬、無機半導體、陶瓷等亦及至有機樹脂、詳言之至固化期間該組合物所接觸之具有極性鍵之熱塑性樹脂的優良初始黏合及黏合連接中之隨後優良耐久性。

又一目標係提供具有一種具有一由可固化之有機聚矽氧烷之固化體製成之透光部分的半導體元件，該有機聚矽氧烷之特徵在於高折射係數及透光性質且當其固化時可強烈黏合至各種半導體器件及半導體材料(例如黏合至具有極性鍵之樹脂質熱塑性材料)。

另一目標係提供一種黏合促進劑，該黏合促進劑能賦予一可固化之有機聚矽氧烷組合物(當固化時)不僅至金屬、無機半導體、陶瓷等亦及至有機樹脂、詳言之至固化期間該組合物所接觸之具有極性鍵之熱塑性樹脂的優良初始黏合及黏合連接中之隨後優良耐久性。

本發明係關於：

[1]一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，其包含：

100重量份之(A)由平均單元式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (其中R表示一具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"a"為滿足下列條件之一正數： $0.5 \leq a \leq 2.2$ ，且一個分子中之所有R的不小於20莫耳%為苯基)代表之有機聚矽氧烷，其在一個分子中含有至少兩個不飽和脂族基團；

(B) 由下列平均單元式代表之有機氫聚矽氧烷：
 $R^1_b H_c SiO_{(4-b-c)/2}$ (其中 R^1 表示一具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"b"及"c"為滿足下列條件之正數： $0.002 < c < 1$ ； $1.0 < b < 2.2$ ；及 $1.0 < (b+c) < 3.0$)，其在一個分子中含有至少兩個與矽成鍵之氫原子(該組份(B)以一使得組份(B)之與矽成鍵之氫原子與組份(A)之不飽和脂族基團的莫耳比在0.3至5之範圍內的量來添加)；

0.1至50重量份之(C)自由基共聚物，其由(a)在其分子中不含環氧基、烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體、(b)在其分子中具有環氧基及/或烷氧基矽烷基但不具有氫矽烷基之乙烯系類型單體及(c)在一個分子中具有氫矽烷基之乙烯系類型單體共聚合而得，該自由基共聚物在(d)一鏈轉移劑之存在下共聚合；及

催化數量之(D)氫矽烷化催化劑。

[2]如請求項[1]之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中該組份(A)包含以下各物之混合物：(A1)平均單元式 $R_a SiO_{(4-a)/2}$ (其中R與以上定義相同，"a"為滿足下列條件之一正數： $1.9 \leq a \leq 2.2$ ，且一個分子中所有R之不小於20莫耳%為苯基)之在一個分子中含有至少兩個不飽和脂族基團且在25°C下具有在10至100,000 mPa·s範圍內之黏度的有機聚矽氧烷樹脂及(A2)平均單元式 $R_a SiO_{(4-a)/2}$ (其中R為具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"a"為滿足下列條件之一正數： $0.5 \leq a \leq 1.7$ ，且一個分子中所有R之不小於20莫耳%為苯基)之液體有機聚矽氧烷樹脂，在

該混合物中，組份(A1)以99至30重量%之量添加，且組份(A2)以1至70重量%之量添加。

[3]如請求項[1]之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中在組份(B)中多於20莫耳%之 R^1 為苯基。

[4]如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中在一個分子中具有氫矽烷基之該乙烯系類型單體(c)由下式來代表： $XSi[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ (其中X為一自由基可聚合之含乙烯基鍵的基團， R^3 為具有1至10個碳原子之芳基或烷基， R^4 為具有1至10個碳原子之烷氧基、芳基或烷基；"g"為一在1至3範圍內之整數，"h"及"i"為在2至0範圍內之整數，且 $g+h+i=3$)；且該鏈轉移劑(d)為一含巰基之有機矽化合物。

[5]如請求項[1]之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中(a)為甲基丙烯酸烷基酯，(b)為甲基丙烯酸之經環氧基取代的烷基酯及/或丙烯酸之烷氧基矽烷基烷基酯，(c)為一化合物，其中該甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之一個氫原子經下式之基團取代： $-Si[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ (其中 R^3 、 R^4 、"g"、"h"及"i"與以上定義相同)，且該含巰基之有機矽化合物為巰基烷基烷氧基矽烷。

[6]如請求項[5]之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中該甲基丙烯酸烷基酯為甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸之該經環氧基取代之烷基酯為甲基丙烯酸縮水甘油酯，甲基丙烯酸之該烷氧基矽烷基烷基酯為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷；該化合物(其中甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之

一個氫原子經下式之基團取代： $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ 為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三(氫二甲基矽烷氧基)矽烷，且該巰基烷基烷氧基矽烷為 γ -巰基丙基三烷氧基矽烷。

[7]如請求項[1]至[6]任一項中之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中該組合物之折射係數不小於1.45，且該組合物之固化體的透光率在90至100%之範圍內。

[8]一種將如請求項1至7任一項中之可固化之有機聚矽氧烷組合物固化的方法，其包含一將該可固化之有機聚矽氧烷組合物固化以形成一經不完全固化之類凝膠體的第一階段及接著一藉由將所得類凝膠體保持在較第一階段之溫度高的溫度下來完成該固化操作的第二階段。

[9]如請求項[8]之方法，其中該第一階段中之加熱條件不超過100°C。

[10]一種半導體元件，其中該元件之一透光部分由如前述請求項[1]至[7]任一項中之可固化之有機聚矽氧烷組合物的可透光固化體形成。

[11]一種黏合促進劑，其包含一藉由將以下各物共聚合來獲得的自由基共聚物：(a)在其分子中不具有環氧基、烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體、(b1)在其分子中具有環氧基但不具有烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體、(b2)在其分子中具有烷氧基矽烷基但不具有環氧基及氫矽烷基之乙烯系類型單體及(c)在其分子中具有氫矽烷基之乙烯系類型單體，該自由基共聚物在(d)含巰基之有機矽化合物存在下共聚合。

[12]如請求項[11]之黏合促進劑，其中該乙烯系類型單體(a)為甲基丙烯酸烷基酯，該乙烯系類型單體(b1)為甲基丙烯酸之經環氧基取代之烷基酯，該乙烯系類型單體(b2)為甲基丙烯酸之烷氧基矽烷基烷基酯，該乙烯系類型單體(c)為一化合物，其中該甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之一個氫原子經下式之基團取代： $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ (其中 R^3 、 R^4 、"g"、"h"及"i"與以上定義相同)且其中該含巰基之有機矽化合物為巰基烷基烷氧基矽烷。

[13]如請求項[12]之黏合促進劑，其中該甲基丙烯酸烷基酯為甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸之該經環氧基取代之烷基酯為甲基丙烯酸縮水甘油酯，甲基丙烯酸之該烷氧基矽烷基烷基酯為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷；該化合物(其中該甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之一個氫原子經下式之基團取代： $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ ，其中 R^3 、 R^4 、"g"、"h"、及"i"與以上定義相同)為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三(氫二甲基矽烷氧基)矽烷，且該巰基烷基烷氧基矽烷為 γ -巰基丙基三烷氧基矽烷。

本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物在固化產生一具有不僅至金屬、無機半導體、陶瓷等亦及至有機樹脂、詳言之至固化期間該組合物所接觸之具有極性鍵之熱塑性樹脂的優良初始黏合及黏合連接中之隨後優良耐久性且具有高折射係數及透光性質的固化體。用於固化一可固化之有機聚矽氧烷組合物之本發明方法賦予前述組合物之固化體不僅至金屬、無機半導體、陶瓷等亦及至有機樹脂、詳言

之至固化期間該組合物所接觸之具有極性鍵之熱塑性樹脂的優良初始黏合及黏合連接中之隨後優良耐久性。

本發明之半導體元件具有一由一可固化之有機聚矽氧烷之固化體製成的透光部分，該有機聚矽氧烷之特徵在於高折射係數及透光性質，且其強烈黏合至各種半導體器件及半導體材料(例如黏合至具有極性鍵之樹脂質熱塑性材料)。本發明之黏合促進劑能賦予一可固化之有機聚矽氧烷組合物(當固化時)不僅至金屬、無機半導體、陶瓷等亦及至有機樹脂、詳言之至固化期間該組合物所接觸之具有極性鍵之熱塑性樹脂的優良初始黏合及黏合連接中之隨後優良耐久性。

【實施方式】

首先，關於可固化之有機聚矽氧烷組合物及黏合促進劑來描述本發明。

由平均單元式 $R_a\text{SiO}_{(4-a)/2}$ (其中 R 表示一具有 1 至 10 個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"a" 為滿足下列條件之一正數： $0.5 \leq a \leq 2.2$ ，且在一個分子中所有 R 不小於 20 莫耳% 為苯基) 代表且在一個分子中含至少兩個不飽和脂族基團之有機聚矽氧烷 (A) 係藉由與由下列平均單元式 $R^1_b\text{H}_c\text{SiO}_{(4-b-c)/2}$ (其中 R^1 表示一具有 1 至 10 個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"b" 及 "c" 為滿足下列條件之正數： $0.002 < c < 1$ ； $1.0 < b < 2.2$ ；及 $1.0 < (b+c) < 3.0$) 代表之在一個分子中含有至少兩個與矽成鍵之氫原子的有機氫聚矽氧烷 (B) 進行氫矽烷化反應來固化。以氫矽烷化催化劑

(D)之催化行為來進行固化。

組份(A)可具有一直鏈、部分分枝之直鏈、分枝或類網狀分子結構，但根據固化體中所獲得之物理性質，其較佳使組份(A)作為包含以下各物之有機聚矽氧烷樹脂混合物：平均單元式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (其中R與以上定義相同，"a"為滿足下列條件之一正數： $1.9 \leq a \leq 2.2$ ，且一個分子中所有R之不小於20莫耳%為苯基)之在一個分子中含至少兩個不飽和脂族基團且在25°C下具有在10至100,000 mPa·s範圍內之黏度的有機聚矽氧烷(A1)及平均單元式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (其中R為具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"a"為滿足下列條件之一正數： $0.5 \leq a \leq 1.7$ ，且一個分子中所有R之不小於20莫耳%為苯基)之有機聚矽氧烷(A2)。在以上混合物中，組份(A1)以99至30重量%之量添加，且組份(A2)以1至70重量%之量添加。該混合物之最佳比例為90至40重量%之量之組份(A1)及10至60重量%之量之組份(A2)(總共100重量%)。

組份(A1)可具有在直鏈及部分分枝之直鏈結構之間的任何分子結構。在室溫下，此組份可為在25°C下具有10至10,000,000 mPa·s範圍內、較佳100至1,000,000 mPa·s範圍內且甚佳100至100,000 mPa·s範圍內之黏度的液態及膠態之間的任何狀態。

在上式中，R可表示乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、丁烯基、異丁烯基、己烯基、環己烯基或一具有2至8個碳原子之類似脂族不飽和基團(烯基)；甲基、乙基、丙基、異

丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、己基、環己基、庚基、辛基、壬基、癸基、或一具有1至10個、較佳1至8個碳原子之類似烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基、或一類似芳基；苄基、苄基乙基或一具有1至10個、較佳1至8個碳原子之類似烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基或一類似芳基；苄基、苄乙基或一類似芳烷基；一具有1至10個、較佳1至8個碳原子之鹵代烷基，例如氯丙基、溴乙基、3,3,3-三氯丙基等，其藉由以一諸如氯、氯、溴等之鹵素原子取代一烷基之一部分來獲得。較佳為烷基(尤其是甲基)與烯基(尤其是乙烯基)及苯基之組合。

下列為前述基團之特定實例：

在分子兩末端以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷、在分子兩末端以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基苯基矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物、在分子兩末端以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷及甲基苯基矽氧烷之共聚物、在分子兩末端以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷及二苯基矽氧烷之共聚物、在分子兩末端以二甲基乙烯基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物、在分子兩末端以三甲基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷及甲基苯基矽氧烷之共聚物、在分子兩末端以三甲基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷及二苯基矽氧烷之共聚物及在分子兩末端以三甲基矽烷氧基封端之甲基乙烯基矽氧烷、甲基苯基矽氧烷及二甲基矽氧烷之共聚物。

組份(A2)可具有分枝及類網狀之間之任何分子結構。在室溫下，此組份可為液體至固體之任何狀態。式A2中之R之意義與以上定義相同。小量此組份可含有矽烷醇基團及烷氧基。結構性矽氧烷單元可由 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 、 $SiO_{4/2}$ 來例示。基團 $RSiO_{3/2}$ 可獨立使用或與1至3個其它矽氧烷單元組合使用。基團 $SiO_{4/2}$ 亦可與1至3個其它矽氧烷基團組合。在前述矽氧烷單元式中，R與以上定義相同。較佳為烷基(尤其是甲基)與烯基(尤其是乙烯基)及苯基之組合。

為了提供具有高物理強度及高折射係數之組合物之固化體，組份(A1)及(A2)之所有R中之苯基含量應超過20莫耳%、較佳超過40莫耳%。

由下列平均單元式 $R^1_bH_cSiO_{(4-b-c)/2}$ (其中 R^1 表示一具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"b"及"c"為滿足下列條件之正數： $0.002 < c < 1$ ； $1.0 < b < 2.2$ ；及 $1.0 < (b+c) < 3.0$)代表之在一個分子中含至少兩個與矽成鍵之氫原子的有機氫聚矽氧烷(B)為組份(A)之交聯劑。當組份(A)之一個分子含兩個烯基時，其需要組份(B)之一個分子含有至少三個與矽成鍵之氫原子。在上式中，"c"滿足下列條件： $0.002 < c < 1$ 。根據與組份(A)之經改良之反應性，推薦下列條件： $0.02 < c < 1$ 。

關於可具有直鏈、分枝或類網狀分子結構之組份(B)之分子結構並無特殊限制。根據與組份(A)之良好相容性，推薦組份(B)在室溫下呈液體形式。在上式中， R^1 具有與先前所

定義之R相同之意義，但較佳基團為單獨使用或與苯基組合使用之烷基(尤其為甲基)。因為一分子中存在之苯基數目的增大改良折射係數及透光性質，所以推薦在所有R¹中苯基之含量超過20莫耳%，且較佳超過25莫耳%。

組份(B)之與矽成鍵之氫原子可位於分子末端、分子鏈內部或該等兩個位置中。一個分子中之矽原子之數目可在3至500之範圍內、較佳在3至10之範圍內。組份(B)在25℃下之黏度應在1至1,000 mPa·s之範圍內。根據高反應性，推薦具有1至50 mPa·s、較佳1至5 mPa·s之黏度。

當組份(B)以一使得組份(B)之與矽成鍵之氫原子與組份(A)之不飽和脂族基團的莫耳比在0.3至5、較佳為0.6至3之範圍內的量添加時，獲得最好結果。難以給出組份(B)與(A)之間之重量比之準確推薦，因為該比率取決於組份(B)之分子量及此組份中之與矽成鍵之氫原子的量以及組份(A)之分子量及組份(A)中之不飽和脂族基團的量。然而，通常推薦每100重量份之組份(A)以0.1至50重量份之量添加組份(B)。

若組份(C)含有大量與矽成鍵之氫原子或若組份(C)自身以顯著量添加，則亦必須考慮此組份之與矽成鍵之氫原子之含量。

組份(C)為一黏合促進劑，其包含由以下各物組成之自由基共聚物：在其分子中不含環氧基、烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體(a)、在其分子中具有環氧基或烷氧基矽烷基但不具有氫矽烷基之乙烯系類型單體(b)及在一個

分子中具有氫矽烷基之乙烯系類型單體(c)。前述自由基共聚物在鏈轉移劑(d)存在下共聚合。組份(C)具有直接或經由一連接基團鍵結至乙烯系類型寡聚物或乙烯系類型聚合物之側鏈的環氧基及/或烷氧基矽烷基及氫矽烷基。可假定該鏈轉移實例之殘餘自由基可鍵結至前述乙烯系類型聚合物或寡聚物之分子末端。

本發明之可固化有機聚矽氧烷組合物中存在組份(C)(當固化時)改良了至固化期間該組合物所接觸之各種基板的黏合耐久性。

下列為單體(a)之實例：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯、甲基丙烯酸異丙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸異丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯或類似之丙烯酸低碳烷基酯或甲基丙烯酸低碳烷基酯；甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸環己酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸辛酯、丙烯酸十二烷基酯、丙烯酸硬脂醯基酯或類似之丙烯酸高碳烷基酯或甲基丙烯酸高碳烷基酯；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、己酸乙烯酯或類似之低碳脂肪酸乙烯酯；2-乙基己酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯或類似之高碳脂肪酸乙烯酯；苯乙烯、乙烯基甲苯、乙烯基吡咯啉酮；丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯或類似之含芳基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯

醯胺、N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-甲氧基甲基甲基丙烯醯
 胺、異丁氧基甲氧基丙烯醯胺、異丁氧基甲氧基甲基丙烯
 醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺或
 類似之丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺或其衍生物；丙烯酸2-羥
 基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、甲
 基丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸2-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥
 基丁酯或類似之丙烯酸羥基烷基酯或甲基丙烯酸羥基烷基
 酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丁烯酸、反丁烯二酸、
 順丁烯二酸或類似之不飽和脂族羧酸；丙烯酸四氫糠酯、
 甲基丙烯酸四氫糠酯、丙烯酸丁氧基乙酯、甲基丙烯酸丁
 氧基乙酯、乙氧基二乙二醇丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇甲
 基丙烯酸酯、聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇甲基丙烯酸酯、
 聚丙二醇單丙烯酸酯、聚丙二醇單甲基丙烯酸酯或類似之
 烷氧基化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；羥基丁基乙烯基醚、
 十六烷基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚或類似之乙烯基
 醚；丙烯酸二甲基胺基乙酯、甲基丙烯酸二甲基胺基乙酯、
 丙烯酸二乙基胺基乙酯、甲基丙烯酸二乙基胺基乙酯或類
 似之丙烯酸胺基烷基酯或甲基丙烯酸胺基烷基酯；丙烯酸
 三氟丙酯、甲基丙烯酸三氟丙酯、甲基丙烯酸全氟丁基乙
 酯、丙烯酸全氟丁基乙酯、甲基丙烯酸全氟辛基乙酯或類
 似之氟化丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；丁二烯、異戊二烯或
 類似之二烯；氯乙烯、偏氯乙烯或類似之氯化乙烯系類型
 單體；丙烯腈或類似之甲基基類型單體；在一個分子末端
 上具有丙烯酸系或甲基丙烯酸系基團、苯乙烯基團或類似

之自由基可聚合之官能基的二有機聚矽氧烷；反丁烯二酸二丁酯；無水順丁烯二酸；無水順式丁烯二酸十二烷基酯；無水丁二酸十二烷基酯；苯乙烯磺酸或類似之不飽和脂族磺酸；及前述化合物之鹼金屬鹽、銨鹽或有機胺鹽；2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲基氯化銨或自甲基丙烯酸衍生之類似四級銨鹽；三級醇之甲基丙烯酸酯，諸如甲基丙烯酸二乙基胺基乙醇酯以及其四級銨鹽。

單體(a)亦可由多官能之乙烯系單體來代表，諸如甲基丙烯酸烯丙酯、丙烯酸烯丙酯或類似之丙烯酸烯酯或甲基丙烯酸烯酯；三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、季戊四醇丙烯酸酯、季戊四醇甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三氧基乙基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三氧基乙基甲基丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸二丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸二甲基丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸三丙烯酸酯、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸三甲基丙烯酸酯、環氧乙烷或環氧丙烷與雙酚A之加合物、環氧乙烷或甲醛與氫化雙酚A之加合物之二醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、二醇之二丙烯酸酯或二甲基丙烯酸酯、含甲基丙烯醯氧基丙基之聚二甲基噁烷、

三乙二醇二乙烯基醚及含苯乙烯之聚二甲基矽氧烷。

在其分子中含有一環氧基或烷氧基矽烷基但不含有氫矽烷基之乙烯系類型單體(b)可由例示如下：丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸3,4-環氧基環己基甲酯、甲基丙烯酸3,4-環氧基環己基甲酯或類似之含乙氧基之醇酯；下列通式之甲基丙烯醯氧基烷基烷氧基矽烷： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{C}(=\text{O})\text{OR}^7\text{-Si}(\text{OR}^6)_j\text{R}^8_k$ 、由下列通式代表之具有2至10個碳原子之烯基烷氧基矽烷： $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OR}^6)_a\text{R}^8_b$ 或 $\text{CH}_2=\text{CHR}^7\text{-Si}(\text{OR}^6)_j\text{R}^8_k$ 、由以下通式代表之具有苯乙烯基之烷氧基矽烷： $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^5)\text{-Ph}(\text{R}^6)_e\text{-(R}^7)_f$ ；及具有與苯乙烯基鍵結之烷基之烷氧基矽烷(在前述式中， R^5 為氫原子或甲基， Ph 為伸苯基， R^6 為具有1至10個碳原子之烷基， R^7 為具有1至10個碳原子之伸烷基，且 R^8 為具有1至10個碳原子之烷基或苯基；"j"為1至3之整數，"k"為2至0之整數， $j+k=3$ ，"e"為0至4之整數，"f"為0或1)。

下列為前述化合物之特定實例：3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基二乙氧基甲基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、或類似之甲基丙烯醯氧基烷基烷氧基矽烷；3-甲基丙烯醯胺丙基三甲氧基矽烷、2-丙烯醯胺丙基三甲氧基矽烷或類似之甲基丙烯醯胺烷基烷氧基矽烷；乙烯基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、己烯基三甲氧基矽烷或類似之烯基烷氧基矽烷；對苯乙烯基三

甲氧基矽烷、2-(對苯乙烯基)乙基三甲氧基矽烷、3-乙烯基苯基三甲氧基矽烷、4-(2-丙烯基)苯基三甲氧基矽烷、3-(2-丙烯基)苯基三甲氧基矽烷、2-(4-乙烯基苯基)乙基三甲氧基矽烷、2-(3-乙烯基苯基)乙基三甲氧基矽烷或類似之烯基苯基烷氧基矽烷。根據與組份(A)之良好相容性及自本發明之組合物獲得之固化體的經改良的透明度，最適用者為具有含環氧基之烷氧基矽烷基且不具有烷氧基矽烷基及氫矽烷基之前述單體與具有烷氧基矽烷基但不具有環氧基及氫矽烷基之單體的自由基共聚物。

在作為鏈轉移劑之(d)含巰基有機矽化合物存在下來自以下各單體之(C)自由基共聚物適用作可固化有機聚矽氧烷組合物、有機樹脂組合物、橡膠組合物等之黏合促進劑：
(a)在其分子中並不含有環氧基、烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體、(b1)在其分子中具有環氧基但不具有烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體、(b2)在其分子中具有烷氧基矽烷基但不具有環氧基及氫矽烷基之乙烯系類型單體及(c)在其分子中具有氫矽烷基之乙烯系類型單體。

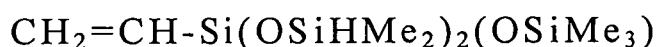
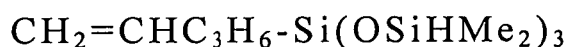
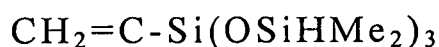
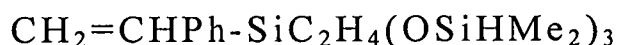
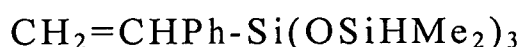
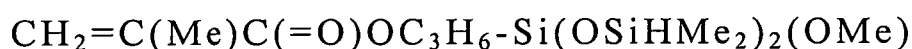
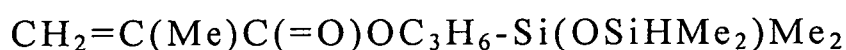
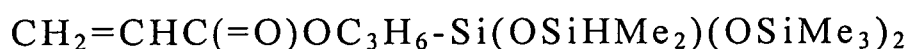
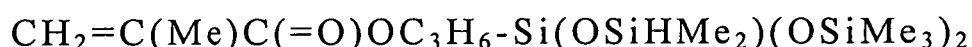
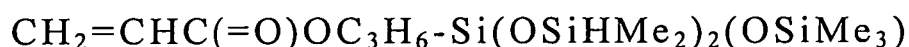
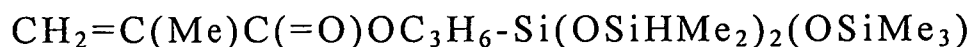
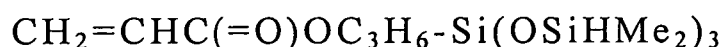
在其分子中含有氫矽烷基之乙烯系類型單體(c)由下式代表： $XSi[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ (其中X為自由基可聚合之含乙烯基鍵之基團， R^3 為具有6至10個碳原子之芳基或具有1至10個碳原子之烷基， R^4 為烷氧基、具有6至10個碳原子之芳基或具有1至10個碳原子之烷基，"g"為在1至3範圍內之整數，"h"及"i"為在2至0範圍內之整數，且 $g+h+i=3$)。

在上式中， R^3 可表示具有6至10個碳原子之芳基或1至10

個碳原子之烷基。烷基可由以下各基團來例示：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、異丙基、異丁基、環戊基及環己基。芳基可由苯基及萘基來例示。最佳為甲基，且接著為苯基。 R^4 可表示芳基或烷氧基及具有1至10個碳原子之烷基。該烷基可由以下各基團來代表：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、異丙基、異丁基、環戊基及環己基，其中最佳為甲基。芳基可由苯基及萘基來代表。烷氧基可由以下各基團來代表：甲氧基、乙氧基、丙氧基、戊氧基、異丙氧基、異丁氧基、環戊氧基及環己氧基，其中最佳為甲氧基。

在上式中，X為自由基可聚合之與乙烷基成鍵之基團，例如下式之甲基丙烯醯氧基烷基： $CH_2=C(R^5)C(=O)OR^7-$ 、下式之丙烯醯胺基烷基： $CH_2=C(R^5)C(=O)NHR^7-$ ；與苯乙烯基成鍵之烷基或下列通式之苯乙烯基： $CH_2=C(R^5)-Ph(R^6)_e-(R^7)_f-$ 、乙烷基或具有3至12個碳原子且由下列通式來代表之烯基： $CH_2=CHR^7-$ （其中 R^5 為氫原子或甲基，Ph為伸苯基， R^6 為具有1至10個碳原子之烷基，且 R^7 為具有1至10個碳原子之伸烷基；"e"為0至4之整數，且"f"為0或1）。前述自由基可聚合之與乙烷基成鍵之基團可由以下各基團來例示：1-丙烯醯氧基甲基、3-丙烯醯氧基丙基、1-甲基丙烯醯氧基甲基、3-甲基丙烯醯氧基丙基、4-乙烷基苯基、4-(2-丙烯基)苯基、3-(2-丙烯基)苯基、2-(4-乙烷基苯基)乙基、2-(3-乙烷基苯基)乙基、乙烷基、烯丙基、甲基烯丙基及5-己烯基。

前述乙烯系類型單體(c)可由具有以下給出之式所示之化合物結構的化合物來例示，其中Me代表甲基且Ph代表伸苯基：



二甲基聚矽氧烷可具有甲基丙烯醯氧基、丙烯醯氧基、苯乙烯基、烯基或在分子末端之類似之自由基可聚合的與乙烯基成鍵之基團及在末端或側位中與矽成鍵之氫原子。

前述乙烯系類型單體(a)、(b)及(c)連同鏈轉移劑(d)之共聚合作用改良該自由基共聚物之再現性且使其可以預定之聚合程度獲得。為了更好之性質，推薦使用含巰基之有機矽化合物或有機硫醇。可假定巰基至該自由基共聚物之分子末端之鍵結使其可控制前述自由基共聚物之聚合程度。

含巰基之有機矽化合物可由以下各物來代表：3-巰基丙基三甲氧基矽烷、3-巰基丙基三乙氧基矽烷、3-巰基丙基二甲氧基甲基矽烷、3-巰基丙基甲氧基二甲基矽烷或類似之巰基烷基烷氧基矽烷；巰基丙基三(氫二甲基矽烷氧基)矽烷、3-巰基丙基(氫二甲基矽烷氧基)甲基矽烷或類似之巰基烷氧基(氫二烷基矽烷氧基)矽烷。有機硫醇可由以下各物來例示：2-巰基乙醇、丁基硫醇、己基硫醇及正十二烷基硫醇。氯甲烷、氯仿、四氯化碳、溴丁烷、3-氯丙基三甲氧基矽烷或類似之鹵化物亦可用作鏈轉移劑。根據經改良之黏合，最佳為含巰基(尤其是巰基烷基烷氧基矽烷及巰基烷基(氫二烷基矽烷氧基)矽烷)之有機矽化合物。

在含巰基之有機矽化合物(d)存在下由前述乙烯系類型單體(a)、(b)及(c)之自由基共聚合來製造化合物(C)。為了共聚合，以下列比例添加前述乙烯系類型單體(a)、(b)及(c)：(a)10.0至70.0莫耳%、較佳15.0至55.0莫耳%，(b)20.0至70.0莫耳%、較佳30.0至50.0莫耳%，(c)5.0至70.0莫耳%、較佳10.0至55.0(總共100莫耳%)。

可在存在或不存在有機溶劑下進行自由基聚合。在有機溶劑之狀況下，在自由基引發劑存在下於50至150°C之溫度下進行該製程歷時3至20小時。有機溶劑可由以下各物來例示：己烷、辛烷、癸烷、環己烷或類似之脂族烴、苯、甲苯、二甲苯或類似之芳族烴；二乙醚、二丁醚四氫呋喃、二噁烷或類似之醚；丙酮、甲乙酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮或類似之酮；乙酸甲酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯或

類似之酯；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇或類似之醇。最佳為甲苯或二甲苯。自由基引發劑可為彼等習知用於此目的之引發劑，例如 2,2'-偶氮雙(異丁腈)、2,2'-偶氮雙(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)或類似之偶氮雙化合物；過氧化苯甲醯、過氧化月桂醯、過氧基苯甲酸第三丁酯、過氧基-2-乙基己酸第三丁酯或類似之有機過氧化物。可個別使用或以兩種或兩種以上之組合來使用前述自由基引發劑。將其以每100重量份之前述組份(a)及(b)之和為0.1至5重量份之量添加。

根據組份(A)及(B)之更好分散，較佳使組份(C)在室溫下呈液態。其分子量應在500至5,000、較佳700至3,000之範圍內，且黏度應在500至1,000,000 mPa·s之範圍內。

推薦以每100重量份之組份(A)為0.1至50重量份、較佳0.5至20重量份之量添加組份(C)。待添加至組合物之組份(C)之量可視其分子量及其分子中之烷氧基矽烷基及氫矽烷基之量而改變，但在任何狀況下，若其以小於0.1重量份之量添加，則其將難以提供至固化期間該組合物所接觸之基板的良好黏合。另一方面，若組份(C)之添加量超過50重量份，則此將降低固化體之耐熱性質及物理強度。

氫矽烷化催化劑(D)加速組份(A)之與矽成鍵之不飽和脂族基團與組份(B)之與矽成鍵之氫原子之間的氫矽烷化反應且藉由交聯組份(A)及(B)固化該組合物。較佳之氫矽烷化催化劑為鉑類型金屬催化劑，諸如鉑黑、氯鉑酸、經醇變性之氯鉑酸、二烯烴與氯鉑酸之錯合物、雙(乙醯基丙酮

酸)鉑、氯鉑酸與二乙烯基四甲基二矽氧烷之錯合物、鉑與二乙烯基四甲基二矽氧烷之錯合物、氯鉑酸與乙炔醇之錯合物等。其它催化劑可由以下各物來例示：威爾金森氏催化劑(Wilkinson's catalyst)或類似之銻或鈐化合物，但鉑類型化合物為較佳，因為其更便宜。以視所要之固化速率而選擇之量添加該氫矽烷化催化劑，但通常鉑金屬類型催化劑應以每組份(A)、(B)及(C)之總重量之1至2,000 ppm、較佳1至200 ppm之量添加。

氫矽烷化催化劑(D)之存在甚至在室溫下加速組份(A)及(B)之交聯，但為了在室溫下進行固化時延長時間或在以加熱下進行固化時縮短固化時間，推薦將可選自例如以下各物之加成反應控制劑添加至組合物(E)：四甲基四乙烯基環四矽氧烷、異三聚氰酸三烯丙酯、順丁烯二酸烷基酯、乙炔醇、烯炔化合物、炔基烷氧基矽烷、炔基烷氧基矽氧烷、氫過氧化物、四甲基乙二胺、苯并三唑等。此等化合物應以每100重量份之組份(A)、(B)及(D)之和為0.001至6重量份之量添加。

在不與本發明之目標相抵觸之限制之內，可固化有機聚矽氧烷組合物可與一些任意組份組合，諸如矽石填補劑、石英粉、氧化鋁粉或類似之無機填補劑；聚甲基丙烯酸酯樹脂或類似之精細有機粉劑；顏料、耐熱劑、阻燃劑、溶劑等。

在室溫下，本發明之可固化有機聚矽氧烷可為液體及類膠狀物之間之狀態。在室溫下或加熱時其可為可流動的。

加熱加速組合物固化。根據JIS K 6253以類型A之硬度計量測硬度顯示固化體為具有15至80之硬度的彈性體。因為該組合物當固化時證實至固化期間該組合物所接觸之基板(諸如具有極性鍵之熱塑性樹脂、熱固性樹脂或類似之有機樹脂、金屬、無機半導體、陶瓷及玻璃)之優良的黏合耐久性，所以該組合物適用於作為一密封劑、黏合劑、灌注劑、保護塗層劑、底部填充劑等與電氣元件、電子零件、電子器具、電氣零件等聯合。固化體具有1.45或更高、且較佳1.50或更高之折射係數且具有90至100%之透光率之本發明之可固化有機聚矽氧烷適用作供光學半導體器件及光學半導體組件之可透光密封劑、黏合劑、灌注劑、保護塗層劑、底部填充劑。

下列描述係關於根據本發明之固化方法。該方法由首先將本發明之可固化之組合物不完全固化至凝膠狀態及接著藉由將其保持於較高溫度下來完全固化至固化狀態組成。可以兩個或兩個以上階段進行本發明之熱固化方法。在第一階段中，可在起始前述可固化有機聚矽氧烷之固化所需之最低可能溫度下執行固化。為了緩和內部應力，推薦在第一狀態維持該固化維度於100°C以下。此允許該組合物固化至一不可流動之凝膠狀態。在第二階段中，溫度高於第一步驟中之溫度且維持其直至該組合物完全固化。第二階段溫度為在120至180°C之範圍內。第二階段固化降低可在前述可固化之有機聚矽氧烷之固化期間發展的應力且改良固化體與基板(例如有機樹脂基板)之間之初始黏合強度及

隨後黏合耐久性。

下列描述係關於本發明之半導體元件。

本發明之半導體元件之特徵在於其透光部分由自本發明之可固化有機聚矽氧烷獲得之可透光的固化體形成的事實。該元件之半導體器件係以前述可透光之固化體密封。該光學半導體器件可包含產生光以及接收光之器件。光學半導體器件之典型實例為LED晶片，其中光產生層作為藉由自一液相生長或藉由一MOCVD方法沉積於基板上之半導體來形成，例如InN、AlN、GaN、ZnSe、SiC、GaP、GaAs、GaAlAs、GaAlN、AlInGaP、InGaN、AlInGaN等。舉例而言，本發明之半導體元件可包含表面黏著類型之發光二極體(LED)。該光學半導體元件置放於具有一凹陷橫截面且由耐熱有機樹脂(諸如聚鄰苯二甲醯胺、聚伸苯基硫酸酯或聚醚腈樹脂)製成之外殼中。接著以經固化且因此以前述組合物之經固化之透光體密封該元件之半導體器件(LED)的可固化有機聚矽氧烷填補該外殼。用於此狀況中之組合物形成為具有在根據JIS K 6253以類型A硬度計量測時在15至50之範圍內的硬度的彈性體。該組合物強烈且耐久地黏合至耐熱有機樹脂基板、光學半導體器件(例如LED晶片)、內部電極(內部引線)、接線、及固化器件其所接觸之其它器件。LED可為子彈類型。本發明之其它半導體元件之實例包括光耦合器及CCD。

如已提及，LED可為子彈類型或表面黏著類型，但圖1中所示且由A表示之LED係關於最後提及之類型。該元件具有

由聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂製成之外殼1，其中內部引線3面向外殼凹陷之底部且自該外殼之中心向外延伸超過該外殼之側壁。LED晶片2置放於內部引線之中心部分上。LED晶片2及內部引線3經由接線4電連接。以用於隨後實踐實例中之可固化有機聚矽氧烷樹脂填補PPA樹脂外殼1之內部。以加熱來固化該組合物且形成一可透光之固化體5。

實例

現在參考實踐及對照實例來更詳細地描述本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物、其固化方法及使用該組合物製造之半導體元件。實踐及對照實例中所示之黏度值係在25°C下量測而得。藉由以下所述之方法來量測可固化之有機聚矽氧烷及固化體之特性。以下亦描述用以評估表面黏著類型LED之製造及藉由固化前述可固化之有機聚矽氧烷組合物所獲得之固化體的剝離性的方法。

[可固化之有機聚矽氧烷之折射係數]

在25°C下使用具有589 nm之可見光光源之Abbe折射器量測可固化之有機聚矽氧烷組合物之折射係數。

[可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體的透光率]

將可固化之有機聚矽氧烷組合物在兩塊玻璃板之間保持1小時且將其固化(0.2 mm之光學路徑長度)。在25°C下於400 nm至700 nm範圍內之任意可見光波長下使用記錄分光光度計量測透光率。固化體之透光率測定為僅玻璃板與其之間具有經固化之組合物之玻璃板的透光率之間的差異。表5中所示之透光率係以450 nm之光量測。

[可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體之硬度]

藉由使可固化之有機聚矽氧烷組合物在150℃下經受1小時壓製成形來製造該組合物之薄片狀固化體。根據JIS K 6253藉由類型A硬度計來量測所獲得產物之硬度。

[可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體的抗張強度及伸長率]

藉由將可固化之有機聚矽氧烷組合物在150℃下壓力模製1小時來製造呈根據JIS K 6251之dumbell 3號標本形式的固化體。根據JIS K 6251量測所獲得之固化體的抗張強度。

[可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體的撕裂強度]

藉由使可固化之有機聚矽氧烷組合物在150℃下經受1小時壓製來製造對應於JIS K 6252之該組合物之新月形固化體。根據關於撕裂強度之JIS K 6252來量測所獲得之測試片。

[可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體至聚鄰苯二甲醯胺(PPA)板之黏合]

將一(10 mm寬、20 mm長及1 mm厚)聚四氟乙烯樹脂間隔物夾於兩塊(25 mm寬、50 mm長及1 mm厚)聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂板之間。剩餘空間以可固化之有機聚矽氧烷填補，以一晶片固定該單元，且將該組合物在熱空氣循環烘箱中於150℃下固化1小時。移除該晶片及間隔物，且以抗張強度測試器將前述聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂板在相對之水平方向牽拉來量測在破裂處所產生之應力。

[可固化之有機聚矽氧烷組合物至鋁板之黏合力]

將一(10 mm寬、20 mm長及1 mm厚)聚四氟乙烯樹脂間隔物夾於兩塊(25 mm寬、50 mm長及1 mm厚)鋁板之間。剩餘空間以可固化之有機聚矽氧烷填補，以一晶片固定該單元，且將該組合物在熱空氣循環烘箱中於150℃下固化1小時。將該單元冷卻至室溫，移除該晶片及間隔物，抗張強度測試器將前述鋁板在相對之水平方向牽拉來量測在破裂處所產生之應力。

[製造表面黏著類型之LED]

將用於以下所述之實踐及對照實例中之各經初步消沫之可固化之有機聚矽氧烷組合物傾倒於PPA樹脂外殼1中，其中內部引線3置放於由聚鄰苯二甲醯胺樹脂(PPA)製成之底部關閉之圓柱形外殼1(內部直徑2.0 mm，深度1.0 mm)的底部的中心部分上以使得該等引線之末端自該外殼之側壁延伸。LED晶片2置放於該外殼之中心部分之內部引線3上，且該LED晶片藉由具有施配器之接線4電連接至內部引線3，且在以下給出之表5、6、8、13、14及16中所示之第一階段固化溫度及第二階段固化溫度下固化1小時。結果，製成圖1中所示之類型且由符號A所表示之表面黏著LED的16個樣品。

[初始階段之固化體的剝離率]

藉由在光學顯微鏡下觀察PPA樹脂外殼1之底壁與組合物之前述熱固化體之間之剝離條件來測定表面黏著式LED A之所有16個樣品上的剝離率。

[將該等樣品維持在恆定溫度及恆定濕度條件下之後的

剝離率]

將所有16個表面黏著類型LED A在空氣中於30°C/70% RH下保持72小時，接著恢復室溫條件(25°C)，且藉由在光學顯微鏡下觀察PPA樹脂外殼1之底壁與組合物之前述熱固化體之間之剝離條件來測定表面黏著式LED A之所有16個樣品上的剝離率。

[將LED在280°C下維持30秒之後的剝離率]

在將所有16個表面黏著類型LED維持於前述恆定溫度及恆定濕度條件之後，將LED在280°C下之烘箱中保持30秒，將其自該烘箱中取出，且將其維持於室溫(25°C)下，藉由在光學顯微鏡下觀察PPA樹脂外殼1之底壁與熱固化組合物之前述熱固化體之間之剝離條件來測定所有16個樣品上之剝離率。

[在溫度衝擊循環之後的剝離率]

使所有16個在250°C保持30秒之表面黏著類型LED經受五次由在-40°C 30分鐘及在+100°C下30分鐘組成的溫度循環(-40°C至+100°C)，及接著恢復室溫(25°C)，且藉由在光學顯微鏡下觀察PPA樹脂外殼1之底壁與組合物之前述熱固化體之間之剝離條件來測定表面黏著式LED A之所有16個樣品上的剝離率。

[參考實例1] 製備(C)(8)

將50重量份之甲苯裝載於一反應器中，且將19.3重量份之丙烯酸正丁酯、11.5重量份之甲基丙烯酸縮水甘油酯、2.0重量份之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、5.0重量

份之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷及2.0重量份之 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷逐滴裝載於滴液貯槽1中。將10重量份之甲苯與0.275重量份之2,2-偶氮雙丁腈之混合溶液裝載於滴液貯槽2中。

將該反應器中之溫度上升至80℃，且接著在1小時期間分別自滴液貯槽1及滴液貯槽2逐滴添加前述液體單體混合物及自由基聚合引發劑溶液。將該反應器中之溫度在100℃下維持6小時，接著上升至120℃，且在10至20托之減壓下藉由蒸餾法移除該甲苯。將殘餘物冷卻且結果獲得丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷與甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷之自由基共聚物。所得產物具有下列特性：淺黃色透明液體；180,000 mPa·s之黏度；1.4723之折射係數；0.08重量%之與矽成鍵之氫原子含量；4.8重量%之與矽成鍵之甲氧基含量；470之環氧基當量。

[參考實例2] 製備(C)(13)

將50重量份之甲苯裝載於一反應器中，且將6.6重量份之丙烯酸正丁酯、17.0重量份之甲基丙烯酸縮水甘油酯、3.0重量份之 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷及4.6重量份之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷裝載於滴液貯槽1中。將10重量份之甲苯與0.275重量份之2,2-偶氮雙丁腈之混合溶液裝載於滴液貯槽2中。

將該反應器中之溫度上升至80℃，且接著在1小時期間分別自滴液貯槽1及滴液貯槽2逐滴添加前述液體單體混合物

及自由基聚合引發劑溶液。將該反應器中之溫度在100℃下維持6小時，接著上升至120℃，且在10至20托之減壓下藉由蒸餾法移除該甲苯。將殘餘物冷卻且結果獲得丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯及 γ -甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷之自由基共聚物。所得產物具有下列特性：淺黃色透明液體；10,000 mPa·s之黏度；1.612之折射係數；0.37重量%之與矽成鍵之氫原子含量；1.7重量%之與矽成鍵之甲氧基含量；690之環氧基當量。

[參考實例3] 製備(C)(14)

將50重量份之甲苯裝載於一反應器中，且將6.56重量份之丙烯酸正丁酯、12.8重量份之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、1.2重量份之 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷及20.0重量份之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷裝載於滴液貯槽1中。將10重量份之甲苯與0.275重量份之2,2-偶氮雙丁腈之混合溶液裝載於滴液貯槽2中。

將該反應器中之溫度上升至80℃，且接著在1小時期間分別自滴液貯槽1及滴液貯槽2逐滴添加前述液體單體混合物及自由基聚合引發劑溶液。將該反應器中之溫度在100℃下維持6小時，接著上升至120℃，且在10至20托之減壓下藉由蒸餾法移除該甲苯。將殘餘物冷卻且結果獲得丙烯酸正丁酯、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷之自由基共聚物。所得產物具有下列特性：淺黃色透明液體；10,000 mPa·s之黏度；1.4532之折射係數；0.42重量%之與矽成鍵之氫原子含

量；13.4重量%之與矽成鍵之甲氧基含量。

[參考實例4] 製備(C)(15)

將50重量份之甲苯裝載於一反應器中，且將9.5重量份之丙烯酸正丁酯、10.5重量份之甲基丙烯酸縮水甘油酯、18重量份之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、1.8重量份之 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷裝載於滴液貯槽1中。將10重量份之甲苯與0.275重量份之2,2-偶氮雙丁腈之混合溶液裝載於滴液貯槽2中。

將該反應器中之溫度上升至80℃，且接著在1小時期間分別自滴液貯槽1及滴液貯槽2逐滴添加前述液體單體混合物及自由基聚合引發劑溶液。將該反應器中之溫度在100℃下維持6小時，接著上升至120℃，且在10至20托之減壓下藉由蒸餾法移除該甲苯。將殘餘物冷卻且結果獲得丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯及 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷之自由基共聚物。所得產物具有下列特性：淺黃色透明液體；10,000 mPa·s之黏度；1.4756之折射係數；0重量%之與矽成鍵之氫原子含量；19.3重量%之與矽成鍵之甲氧基含量；530之環氧基當量。

[參考實例5] 製備(C)(16)

將50重量份之甲苯裝載於一反應器中，且將10重量份之丙烯酸正丁酯、1.5重量份之 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷及30重量份之 γ -甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷裝載於滴液貯槽1中。將10重量份之甲苯與0.275重量份之2,2-偶氮雙丁腈之混合溶液裝載於滴液貯槽2中。

將該反應器中之溫度上升至80℃，且接著在1小時期間分別自滴液箱1及滴液箱2逐滴添加前述液體單體混合物及自由基聚合引發劑溶液。將該反應器中之溫度在100℃下維持6小時，接著上升至120℃，且在10至20托之減壓下藉由蒸餾法移除該甲苯。將殘餘物冷卻且結果獲得丙烯酸正丁酯及γ-甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷之自由基共聚物。所得產物具有下列特性：淺黃色透明液體；黏度—30,000 mPa·s；折射係數—1.4468；與矽成鍵之氫原子含量—0.50重量%；與矽成鍵之甲氧基含量—1.5重量%。

[對照參考實例1]

將50重量份之甲苯裝載於一反應器中，且將20重量份之丙烯酸正丁酯、12.7重量份之甲基丙烯酸縮水甘油酯、2.0重量份之γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及5.3重量份之γ-甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷裝載於滴液貯槽1中。將10重量份之甲苯與0.275重量份之2,2-偶氮雙丁腈之混合溶液裝載於滴液貯槽2中。

將該反應器中之溫度上升至80℃，且接著在1小時期間分別自滴液貯槽1及滴液貯槽2逐滴添加前述液體單體混合物及自由基聚合引發劑溶液。將該反應器中之溫度在100℃下維持6小時，接著上升至120℃，且在10至20托之減壓下藉由蒸餾法移除該甲苯。將殘餘物冷卻且結果獲得丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、γ-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷及γ-甲基丙烯醯氧基丙基參(氫二甲基矽烷氧基)矽烷之自由基共聚物。所得共聚物在室溫下為固體，與

實踐實例中所用之有機聚矽氧烷不相容，且不適用於與本發明之可固化有機聚矽氧烷組合物混配。

[實踐實例1至3，對照實例1至7]

在實踐實例1至3及對照實例1至7中，自除了(D)(11)以外均以表1及2中所指示之各種數量(以重量份計)添加的下文所給出的各種組份製備可固化之有機聚矽氧烷，該等組份添加至組合物之量以鉑金屬之重量單位(ppm單位)指示。

在下文所給出之式中，Ph表示苯基，Vi表示乙烯基，且Me表示甲基。

(A)(1): 在分子兩末端以乙烯基二甲基矽烷氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷(矽原子平均數目: 30; 黏度: 1000 mPa·s; 平均單元式: $R_{2.06}SiO_{0.98}$)

(A)(2): 在分子兩末端以乙烯基二甲基矽烷氧基封端之甲基苯基聚矽氧烷(矽原子平均數目: 120; 黏度: 15,000 mPa·s; 平均單元式: $R_{2.02}SiO_{0.99}$)

(A)(3): 平均矽氧烷單元式: $(PhSiO_{3/2})_{0.75}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.25}$ (重量平均分子量: 2400; 可溶於甲苯之白色固體物質; 平均單元式: $R_{1.5}SiO_{1.25}$)

(A)(4): 平均矽氧烷單元式: $(PhSiO_{3/2})_{0.75}(ViMe_2SiO_{1/2})_{0.10}(Me_2SiO_{2/2})_{0.15}$ (重量平均分子量: 7,700; 黏度: 100,000 Pa·s; 平均單元式: $R_{1.25}SiO_{1.38}$)

(B)(5): 分子式 $[H-Me_2SiO-]_3 Si-Ph$

(黏度: 1.7 mPa·s; 平均單元式: $R_{1.75}^1 H_{0.75}SiO_{0.75}$)

(B)(6): 分子式 $H-Me_2SiO-Ph_2SiO-SiMe_2H$

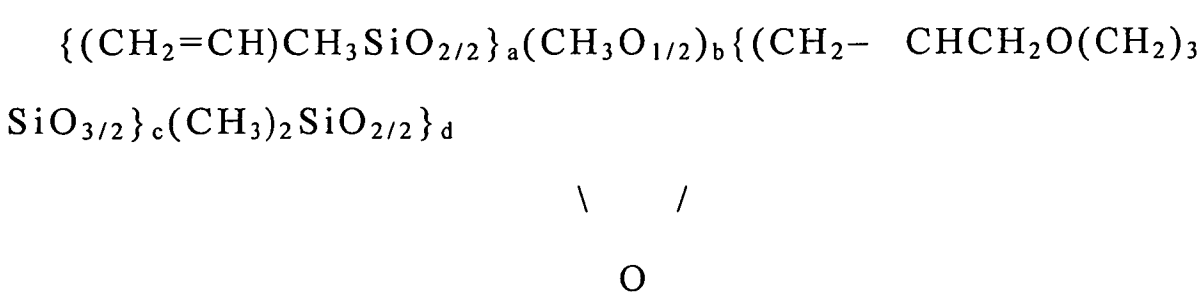
(黏度：1.7 mPa·s；平均單元式： $R^{1}_{2.0}H_{0.67}SiO_{0.67}$)

(B)(7)：平均組合物式 $(PhSiO_{3/2})_{0.60}(HMe_2SiO_{1/2})_{0.40}$

(重量平均分子量：1,000；黏度：750 mPa·s；平均單元式： $R^{1}_{1.40}H_{0.40}SiO_{1.10}$)

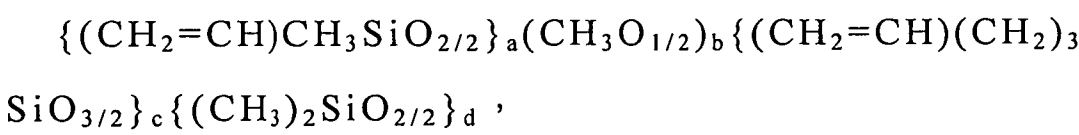
(C)(8)：與參考實例1中相同。

(C)(9)：平均分子式



其中 a = 3、b = 5、c = 5、d = 20。

(C)(10)：平均分子式



其中 a = 3、b = 5、c = 5、d = 20。

(D)(11)：鉑與1,3-二乙烯基四甲基二矽氧烷之錯合物。

(E)(12)：3-苯基-1-丁炔-3-醇

表 1

	實踐實例 1	實踐實例 2	實踐實例 3	對照實例 1	對照實例 2
(A)(1)	11.15	11.15	30.00	11.15	11.15
(A)(2)	41.25	41.25	15.00	41.25	41.25
(A)(3)	33.75	30.75	30.00	33.75	33.75
(A)(4)		3.00			
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(B)(6)	11.75	11.75	12.00	11.75	11.75
(B)(7)			5.00		

(C)(8)	1.00	1.00	1.00		
(C)(9)				1.00	
(C)(10)					1.00
(D)(11)	4	4	4	4	4
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.10	0.01

表 2

	對照實例 3	對照實例 4	對照實例 5	對照實例 6	對照實例 7
(A)(1)	11.15	11.15	15	0.25	8.75
(A)(2)	41.25	41.25	59.72	77.4	50.10
(A)(3)	30.75	30.75	1.98		12.60
(A)(4)	3.00	3.00		2.1	
(B)(5)	1.00	1.00		1.00	
(B)(6)	11.75	11.75			
(B)(7)			18.00	14.25	23.00
(C)(8)					
(C)(9)	1.00		5.00	5.00	5.00
(C)(10)		1.00			
(D)(11)	4	4	2	2	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.03		0.01

因為前述可固化之有機聚矽氧烷組合物包含三種類型之組份(A)及兩種類型之組份(B)，所以因此表3及4顯示所有組份(A)之苯基之平均值"a"及平均莫耳%，以及所有組份(B)之平均值"b"及"c"及平均莫耳%。

表 3

	實踐 實例 1	實踐 實例 2	實踐 實例 3	對照 實例 1	對照 實例 2
組份(A)之"a"	1.82	1.81	1.83	1.82	1.82
組份(A)之苯基(莫耳%)	48.8	49.1	47.9	48.8	48.8
組份(B)之"b"	1.98	1.98	1.82	1.98	1.98
組份(B)之"c"	0.68	0.68	0.60	0.68	0.68
組份(B)之苯基(莫耳%)	31.8	31.8	34.9	31.8	31.8

表 4

	對 照 實 例 3	對 照 實 例 4	對 照 實 例 5	對 照 實 例 6	對 照 實 例 7
組 份 (A) 之 "a"	1.81	1.81	2.01	2.00	1.93
組 份 (A) 之 苯 基 (莫 耳 %)	49.1	49.1	48.1	49.0	48.5
組 份 (B) 之 "b"	1.98	1.98	1.40	1.42	1.07
組 份 (B) 之 "c"	0.68	0.68	0.40	0.42	0.31
組 份 (B) 之 苯 基 (莫 耳 %)	31.8	31.8	42.9	40.0	32.9

表 5 及 6 顯示可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化條件、其黏度、固化體之特性以及表面黏著類型 LED A 中所用之固化體的剝離率。

表 5

		實 踐 實 例 1	實 踐 實 例 2	實 踐 實 例 3	對 照 實 例 1	對 照 實 例 2
組 合 物	黏 度 (mPa·s)	10000	11000	7000	6500	7000
	折 射 係 數	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
固 化 體	透 光 率 (%)	98	98	98	99	97
	硬 度	25	25	20	40	35
	抗 張 強 度 (kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	8	4.5
	伸 長 率 (%)	70	70	65	30	40
	撕 裂 強 度 (kgf/cm)	3.5	2.5	2.5	1.8	1.8
固 化 條 件	第 一 固 化 階 段 溫 度 (°C)	60	60	60	110	80
	第 二 固 化 階 段 溫 度 (°C)	150	150	150	150	150
剝 離 率	在 初 始 固 化 之 後	0/16	0/16	0/16	3/16	2/16
	維 持 在 恆 定 溫 度 及 濕 度 條 件 之 後	0/16	0/16	0/16	4/16	8/16
	在 280°C 維 持 30 秒 之 後	0/16	0/16	0/16	12/16	13/16
	在 熱 衝 擊 循 環 之 後	0/16	0/16	1/16	14/16	14/16

表 6

		對 照 實 例 3	對 照 實 例 4	對 照 實 例 5	對 照 實 例	對 照 實 例 7
組 合 物	黏 度 (mPa·s)	6500	7000	5500	3000	5000
	折 射 係 數	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
固 化 體	透 光 率 (%)	99	97	99	98	98
	硬 度	40	35	35	15	55
	抗 張 強 度 (kgf/cm ²)	8	4.5	2.5	4.5	8.5
	伸 長 率 (%)	30	40	45	90	25
	撕 裂 強 度 (kgf/cm)	1.8	1.8	1.2	1.5	2.5
固 化 條 件	第一固化階段 溫度 (°C)	110	80	120	120	120
	第二固化階段 溫度 (°C)	150	150	150	150	150
剝 離 率	在 初 始 固 化 之 後	2/16	3/16	0/16	0/16	10/16
	維 持 在 恆 定 溫 度 及 濕 度 條 件 之 後	5/16	3/16	0/16	0/16	10/16
	在 280°C 維 持 30 秒 之 後	12/16	4/16	10/16	3/16	15/16
	在 熱 衝 擊 循 環 之 後	16/16	16/16	14/16	9/16	15/16

[實踐實例4至6，對照實例8至10]

藉由以表7中所示之以重量份計之比例(除了(D)(11)以外)混合段落[0043]及[0044]中所述之組份與參考實例中所描述之黏合促進劑來製備實踐實例4至6及對照實例8至10之可固化之有機聚矽氧烷，該等組份及黏合促進劑添加至組合物之量以鉑金屬之重量單位(ppm單位)指示。

表 7

	實 踐 實 例 4	實 踐 實 例 5	實 踐 實 例 6	對 照 實 例 8	對 照 實 例 9	對 照 實 例 10
(A)(1)	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
(A)(2)	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
(A)(3)	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(B)(6)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
(C)(8)	1.00					
(C)(13)		1.00				
(C)(14)			1.00			
(C)(15)				1.00		
(C)(16)					1.00	
(C)(9)						1.00
(D)(11)	2	2	2	2	2	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

因為實踐實例4至6及對照實例8至10之可固化之有機聚矽氧烷組合物係藉由使用三種類型之組份(A)及兩種類型之組份(B)來製備，所以所有組份(A)之苯基測定為平均值 $a=2.03$ 及平均48莫耳%，且所有組份(B)之苯基測定為平均值 $b=2.00$ 、 $c=0.43$ 及平均32莫耳%。

關於實踐實例4至6及對照實例8至10之可固化之有機聚矽氧烷組合物，表8顯示用於製備黏合促進劑之單體的量、黏合促進劑中之官能團的量、前述可固化之有機聚矽氧烷組合物之黏度、自此等組合物獲得之固化體之性質及用於表面黏著類型LED A中之固化體之剝離率。

表 8

		實 踐 實 例 4	實 踐 實 例 5	實 踐 實 例 6	對 照 實 例 8	對 照 實 例 9	對 照 實 例 10
黏 合 促 進 劑		(C) (8)	(C) (13)	(C) (14)	(C) (15)	(C) (16)	(C) (9)
CH ₂ CHCOO(正 C ₄ H ₉)		19.3	6.6	6.5	9.5	10	
CH ₂ =C(Me)COOCH ₂ (環 氧 基)		11.5	17		10.5		
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃		2.0		12.8	18		
HS(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃		2.0	3.0	1.2	1.8	1.5	
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OSiMe ₂ H) ₃		5.0	4.6	20		30	
環 氧 基 當 量		470	690	0	530	0	540
(與 Si 成 鍵) OMe(重 量 %)		4.8	1.7	13.4	19.3	1.5	5.8
(與 Si 成 鍵) H(重 量 %)		0.08	0.37	0.42	0	0.50	0
組 合 物	黏 度 (mPa·s)	6000	5000	5000	5500	5000	4500
	折 射 係 數	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
固 化 體	透 光 率 (%)	98	90	90	95	80	98
	硬 度	25	28	25	30	28	40
	抗 張 強 度 (kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	3.0	4.0	3.5
	伸 長 率 (%)	70	70	65	60	70	40
	撕 裂 強 度 (kgf/cm)	3.5	3.0	3.5	3.0	3.0	2.0
	至 PPA 之 黏 合 (MPa)	0.37	0.58	0.45	0.22	0.35	0.25
	至 鋁 之 黏 合 (MPa)	0.43	0.67	0.53	0.25	0.41	0.21
	第一 固 化 階 段 溫 度 (°C)	60	60	60	60	60	110
固 化 條 件	第二 固 化 階 段 溫 度 (°C)	150	150	150	150	150	150
剝 離 率	在 初 始 固 化 之 後	0/16	0/16	0/16	3/16	2/16	4/16
	在 恆 定 溫 度 及 濕 度 條 件 之 後	0/16	0/16	0/16	4/16	8/16	5/16
	在 280°C 下 /30 秒 之 後	0/16	0/16	0/16	12/16	13/16	12/16
	在 熱 衝 擊 循 環 之 後	0/16	0/16	1/16	14/16	13/16	16/16

[實踐實例7至9，對照實例11至17]

藉由以表9及10中所示之以重量份計之比例(除了(D)(11)以外)混合段落[0043]及[0044]中所述之組份製備實踐實例7至9及對照實例11至17之可固化之有機聚矽氧烷，該等組份添加至組合物之量以鉑金屬之重量單位(ppm單位)指示。

表 9

	實踐 實例 7	實踐 實例 8	實踐 實例 9	對照 實例 11	對照 實例 12
(A)(1)					
(A)(2)	52.00	50.00	55.00	52.00	50.00
(A)(3)	30.00	20.00	10.00	30.00	20.00
(A)(4)		10.00	20.00		10.00
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
(B)(6)	4.00	3.00	1.00	4.00	3.00
(B)(7)	10.00	10.00	7.00	10.00	10.00
(C)(8)	1.00	1.00	1.00		
(C)(9)				1.00	1.00
(C)(10)					
(D)(11)	4	4	4	4	4
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.10

表 10

	對照 實例 13	對照 實例 14	對照 實例 15	對照 實例 16	對照 實例 17
(A)(1)					8.75
(A)(2)	55.00	52.00	50.00	55.00	50.10
(A)(3)	10.00	30.00	20.00	10.00	12.60
(A)(4)	20.00		10.00	20.0	23.00
(B)(5)	1.00	1.00	1.00	1.00	
(B)(6)	1.00	4.00	3.00	1.00	
(B)(7)	7.00	10.00	10.00	7.00	23.00
(C)(8)					
(C)(9)	1.00				5.00
(C)(10)		1.00	1.00	1.00	
(D)(11)	4	4	4	4	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

因為前述可固化之有機聚矽氧烷組合物係藉由使用兩種或三種類型之組份(A)及兩種類型之組份(B)來製備，所以

表 11 及 12 顯示所有組份 (A) 之苯基之平均值 "a" 及平均含量 (莫耳 %) 及所有組份 (B) 之苯基之平均值 "b" 及 "c" 及平均含量 (莫耳 %)。

表 11

	對照 實例 7	對照 實例 8	對照 實例 9	對照 實例 11	對照 實例 12
組份 (A) 之 "a"	1.83	1.79	1.78	1.83	1.79
組份 (A) 之 苯基 (莫耳 %)	49.2	50.4	51.5	49.2	50.4
組份 (B) 之 "b"	1.58	1.55	1.51	1.58	1.55
組份 (B) 之 "c"	0.50	0.48	0.47	0.50	0.48
組份 (B) 之 苯基 (莫耳 %)	38.4	38.8	38.7	38.4	38.8

表 12

	對照 實例 13	對照 實例 14	對照 實例 15	對照 實例 16	對照 實例 17
組份 (A) 之 "a"	1.78	1.83	1.79	1.78	1.93
組份 (A) 之 苯基 (莫耳 %)	51.5	49.2	50.4	51.5	48.5
組份 (B) 之 "b"	1.51	1.58	1.55	1.51	1.40
組份 (B) 之 "c"	0.47	0.50	0.48	0.47	0.40
組份 (B) 之 苯基 (莫耳 %)	38.7	38.4	38.8	38.7	42.9

表 13 及 14 顯示前述可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化條件、其黏度、固化體之特性以及用於表面黏著類型 LED A 中之固化體之剝離率。

表 13

		實踐 實例 7	實踐 實例 8	實踐 實例 9	對照 實例 11	對照 實例 12
組合物	黏度(mPa·s)	12000	10000	10500	9500	9000
	折射係數	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
固化體	透光率(%)	98	98	98	99	99
	硬度	30	28	25	45	40
	抗張強度(kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	40	4.0
	伸長率(%)	65	65	65	30	35
	撕裂強度(kgf/cm)	3.5	3.0	3.0	2.5	3.0
固化條件	第一固化階段溫度(°C)	60	60	110	110	110
	第二固化階段溫度(°C)	150	150	150	150	150
剝離率	在初始固化之後	0/16	0/16	0/16	0/16	3/16
	在恆定溫度及濕度條件下之後	0/16	0/16	0/16	0/16	4/16
	在280°C下/30秒之後	0/16	0/16	2/16	2/16	12/16
	在熱衝擊循環之後	0/16	0/16	3/16	3/16	14/16

表 14

		對照 實例 13	對照 實例 14	對照 實例 15	對照 實例 16	對照 實例 17
組合物	黏度(mPa·s)	9000	9500	9000	9000	5000
	折射係數	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
固化體	透光率(%)	99	99	99	99	98
	硬度	35	30	25	25	55
	抗張強度(kgf/cm ²)	4.5	8	4.5	2.5	8.5
	伸長率(%)	45	30	40	45	25
	撕裂強度(kgf/cm)	3.5	2.0	2.5	2.5	3.0
固化條件	第一固化階段溫度(°C)	110	60	60	60	110
	第二固化階段溫度(°C)	150	150	150	150	150
剝離率	在初始固化之後	2/16	2/16	3/16	0/16	0/16

	在恆定溫度及濕度條件下之後	8/16	5/16	0/16	0/16	0/16
	在 280°C/30 秒之後	13/16	12/16	4/16	10/16	3/16
	在熱衝擊循環之後	14/16	16/16	16/16	14/16	9/16

[實踐實例10至12，對照實例18至20]

藉由以表15中所示之以重量份計之比例(除了(D)(11)以外)混合段落[0042]及[0043]中所述之組份與參考實例中所使用之黏合促進劑來製備實踐實例10至12及對照實例18至20之可固化之有機聚矽氧烷，該等組份及黏合促進劑添加至組合物之量以鉑金屬之重量單位(ppm單位)指示。

表15

	實踐實例 10	實踐實例 11	實踐實例 12	對照實例 18	對照實例 19	對照實例 20
(A)(1)	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30
(A)(2)	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00	72.00
(A)(3)	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50	6.50
(B)(7)	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
(C)(8)	1.00					
(C)(13)		1.00				
(C)(14)			1.00			
(C)(15)				1.00		
(C)(16)					1.00	
(C)(9)						1.00
(D)(11)	2	2	2	2	2	2
(E)(12)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01

因為實踐實例10至12及對照實例18至20之可固化之有機聚矽氧烷組合物係藉由使用三種類型之組份(A)來製備，所以所有組份(A)之苯基測定為平均值 $a = 2.02$ 及平均48莫耳%，且所有組份(B)之苯基測定平均值為 $b = 1.40$ 、 $c = 0.40$ 及平均43莫耳%。

關於實踐實例 10 至 12 及對照實例 18 至 20 之可固化之有機聚矽氧烷組合物，表 16 顯示用於製備黏合促進劑之單體的量、黏合促進劑中之官能團的量、前述可固化之有機聚矽氧烷組合物的黏度、自此等組合物獲得之固化體之性質及用於表面黏著類型 LED A 中之固化體的剝離率。

表 16

		實踐 實例 10	實踐 實例 11	實踐 實例 12	對照 實例 18	對照 實例 19	對照 實例 20
黏合促進劑		(C)(8)	(C)(13)	(C)(14)	(C)(15)	(C)(16)	(C)(9)
CH ₂ CHCOO(正C ₄ H ₉)		19.3	6.6	6.5	9.5	10	
CH ₂ =C(Me)COOCH ₂ (環氧基)		11.5	17		10.5		
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃		2.0		12.8	18		
HS(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃		2.0	3.0	1.2	1.8	1.5	
CH ₂ =C(Me)COO(CH ₂) ₃ Si(OSiMe ₂ H) ₃		5.0	4.6	20		30	
環氧基當量		470	690	0	530	0	540
(與Si成鍵)OMe(重量%)		4.8	1.7	13.4	19.3	1.5	5.8
(與Si成鍵)H(重量%)		0.08	0.37	0.42	0	0.50	0
組合物	黏度(mPa·s)	9500	7000	7000	7000	7500	6500
	折射係數	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53	1.53
固化體	透光率(%)	95	90	92	85	70	90
	硬度	38	32	35	35	32	50
	抗張強度(kgf/cm ²)	4.5	3.5	4.5	3.0	4.0	3.5
	伸長率(%)	70	70	65	60	70	40
	撕裂強度(kgf/cm)	3.5	3.0	3.5	3.0	3.0	2.0
	至PPA之黏合(MPa)	0.37	0.58	0.45	0.22	0.35	0.25
	至鋁之黏合(MPa)	0.41	0.64	0.50	0.24	0.39	0.24
固化條件	第一固化階段溫度(°C)	60	60	60	60	60	110
	第二固化階段溫度(°C)	150	150	150	150	150	150
剝離率	在初始固化之後	0/16	0/16	0/16	3/16	2/16	4/16
	在恆定溫度及濕度條件之後	0/16	0/16	0/16	4/16	8/16	5/16
	在280°C/30秒之後	1/16	0/16	0/16	12/16	13/16	12/16
	在熱衝擊循環之後	1/16	0/16	1/16	14/16	13/16	16/16

工業適用性

本發明之可固化之有機聚矽氧烷組合物適用於作為黏合

劑、灌注劑、保護塗層劑、底部填充劑等與電氣元件、電子零件、電子器具、電氣零件等結合，且考慮到其之高折射係數及高透光性質，其尤其作為密封劑、黏合劑、灌注劑、保護塗層劑、底部填充劑等用於光學半導體器件及零件。

本發明之用於固化前述可固化之有機聚矽氧烷組合物之方法適用於賦予該組合物至固化期間該組合物所接觸之各種基板的優良初始黏合及可耐久的黏合，例如具有極性鍵之熱塑性樹脂、熱固性樹脂或其它有機樹脂、金屬、無機半導體、陶瓷、玻璃等。

本發明之半導體元件適用於發光元件、LED顯示器等。本發明之黏合促進劑適用作可固化之有機聚矽氧烷組合物、有機樹脂組合物、橡膠組合物等之黏合促進劑。

【圖式簡單說明】

圖1為作為本發明之光學半導體元件之一實例之表面黏著類型的發光二極體(LED)A的剖視圖，其中A為表面黏著類型之光發二極體(LED)，1為聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼，2為LED晶片，3為內部引線，4為接線且5為可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|-------------------|
| A | 表面黏著類型之發光二極體(LED) |
| 1 | 聚鄰苯二甲醯胺(PPA)樹脂外殼 |
| 2 | LED晶片 |
| 3 | 內部引線 |
| 4 | 接線 |
| 5 | 可固化之有機聚矽氧烷組合物之固化體 |

十、申請專利範圍：

1. 一種可固化之有機聚矽氧烷組合物，其包含：

100重量份之(A)由平均單元式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (其中R表示具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"a"為滿足下列條件之一正數： $0.5 \leq a \leq 2.2$ ，且一個分子中之所有R的不小於20莫耳%為苯基)代表之有機聚矽氧烷，其在一個分子中含有至少兩個不飽和脂族基團；

(B)由下列平均單元式代表之有機氫聚矽氧烷：
 $R^1_bH_cSiO_{(4-b-c)/2}$ (其中 R^1 表示一具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"b"及"c"為滿足下列條件之正數： $0.002 < c < 1$ ； $1.0 < b < 2.2$ ；及 $1.0 < (b+c) < 3.0$)，其在一個分子中含有至少兩個與矽鍵結之氫原子(該組份(B)以一使得組份(B)之與矽鍵結之氫原子與組份(A)之不飽和脂族基團的莫耳比在0.3至5之範圍內的量來添加)；

0.1至50重量份之(C)自由基共聚物，其由(a)在其分子中不含有環氧基、烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體、(b)在其分子中具有環氧基及/或烷氧基矽烷基但不具有氫矽烷基之乙烯系類型單體及(c)在一個分子中具有氫矽烷基之乙烯系類型單體共聚合而得，該自由基共聚物在(d)一鏈轉移劑之存在下共聚合；及

催化數量之(D)氫矽烷化催化劑。

2. 如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中該組份

(A)包含下列之混合物：(A1)平均單元式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (其中R與以上定義相同，"a"為滿足下列條件之一正數： $1.9 \leq a \leq 2.2$ ，且一個分子中所有R之不小於20莫耳%為苯基)之在一個分子中含有至少兩個不飽和脂族基團且在25°C下具有在10至100,000 mPa·s範圍內之黏度的液體有機聚矽氧烷樹脂；及(A2)平均單元式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ (其中R為具有1至10個碳原子之未經取代或經鹵素取代的單價烴基，"a"為滿足下列條件之一正數： $0.5 \leq a \leq 1.7$ ，且一個分子中所有R之不小於20莫耳%為苯基)之液體有機聚矽氧烷樹脂，在該混合物中，組份(A1)以99至30重量%之量添加，且組份(A2)以1至70重量%之量添加。

3. 如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中在組份(B)中多於20莫耳%之 R^1 為苯基。
4. 如請求項1之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中在一個分子中具有氫矽烷基之該乙烯系類型單體(c)由下式表示： $XSi[OSiH(R^3)_2]_g[OSi(R^3)_3]_h(R^4)_i$ (其中X為一自由基可聚合之含乙烯基鍵的基團， R^3 為具有1至10個碳原子之芳基或烷基， R^4 為具有1至10個碳原子之烷氧基、芳基或烷基；"g"為一在1至3範圍內之整數，"h"及"i"為2至0範圍內之整數，且 $g+h+i=3$)；且該鏈轉移劑(d)為一含巰基之有機矽化合物。
5. 如請求項4之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中(a)為甲基丙烯酸或丙烯酸之烷基酯，(b)為甲基丙烯酸之經環氧

- 基取代的烷基酯及/或丙烯酸之烷氧基矽烷基烷基酯，(c) 為其中該甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之一個氫原子經下式之基團取代： $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ (其中 R^3 、 R^4 、"g"、"h"及"i"與請求項4定義相同)之化合物，且該含巰基之有機矽化合物為巰基烷基烷氧基矽烷。
6. 如請求項5之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中該丙烯酸烷基酯為丙烯酸正丁酯，該甲基丙烯酸之經環氧基取代之烷基酯為甲基丙烯酸縮水甘油酯，該甲基丙烯酸之烷氧基矽烷基烷基酯為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷；其中甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之一個氫原子經下式之基團取代： $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ (其中 R^3 、 R^4 、"g"、"h"及"i"與請求項4定義相同)之該化合物為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三(氫二甲基矽烷氧基)矽烷，且該巰基烷基烷氧基矽烷為 γ -巰基丙基三烷氧基矽烷。
7. 如請求項1至6任一項中之可固化之有機聚矽氧烷組合物，其中該組合物之折射係數不小於1.45，且該組合物之固化體的透光率在90至100%之範圍內。
8. 一種將如請求項1至7任一項中之可固化之有機聚矽氧烷組合物固化的方法，其包含將該可固化之有機聚矽氧烷組合物固化以形成一經不完全固化之類凝膠體的第一階段及接著藉由將所得類凝膠體保持在較第一階段之溫度高的溫度下來完成該固化操作的第二階段。
9. 如請求項8之方法，其中該第一階段中之加熱條件不超過

100°C。

10. 一種半導體元件，其中該元件之透光部分由如前述請求項5或6中之可固化之有機聚矽氧烷組合物的可透光固化體所形成。
11. 一種用於氫矽烷化反應可固化之有機聚矽氧烷組合物的黏合促進劑，其包含藉由將以下列共聚合所獲得的自由基共聚物：(a)丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯、(b1)在其分子中具有環氧基但不具有烷氧基矽烷基及氫矽烷基之乙烯系類型單體、(b2)在其分子中具有烷氧基矽烷基但不具有環氧基及氫矽烷基之乙烯系類型單體及(c)在其分子中具有氫矽烷基之乙烯系類型單體，該自由基共聚物在(d)含巰基之有機矽化合物存在下共聚合。
12. 如請求項11之用於氫矽烷化反應可固化之有機聚矽氧烷組合物的黏合促進劑，其中該乙烯系類型單體(a)為丙烯酸或甲基丙烯酸之烷基酯，該乙烯系類型單體(b1)為甲基丙烯酸之經環氧基取代之烷基酯，該乙烯系類型單體(b2)為甲基丙烯酸之烷氧基矽烷基烷基酯，該乙烯系類型單體(c)為其中該甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之一個氫原子經下式之基團取代： $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ (其中 R^3 、 R^4 、"g"、"h"及"i"與請求項4定義相同)之化合物，且其中該含巰基之有機矽化合物為巰基烷基烷氧基矽烷。
13. 如請求項12之用於氫矽烷化反應可固化之有機聚矽氧烷

組合物的黏合促進劑，其中該丙烯酸烷基酯為丙烯酸正丁酯，該甲基丙烯酸之經環氧基取代之烷基酯為甲基丙烯酸縮水甘油酯，該甲基丙烯酸之烷氧基矽烷基烷基酯為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三烷氧基矽烷；其中該甲基丙烯酸烷基酯之烷基中之一個氫原子經下式之基團取代： $-\text{Si}[\text{OSiH}(\text{R}^3)_2]_g[\text{OSi}(\text{R}^3)_3]_h(\text{R}^4)_i$ (其中 R^3 、 R^4 、"g"、"h"及"i"與以上定義相同)之該化合物為 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三(氫二甲基矽烷氧基)矽烷，且該巰基烷基烷氧基矽烷為 γ -巰基丙基三烷氧基矽烷。

十一、圖式：

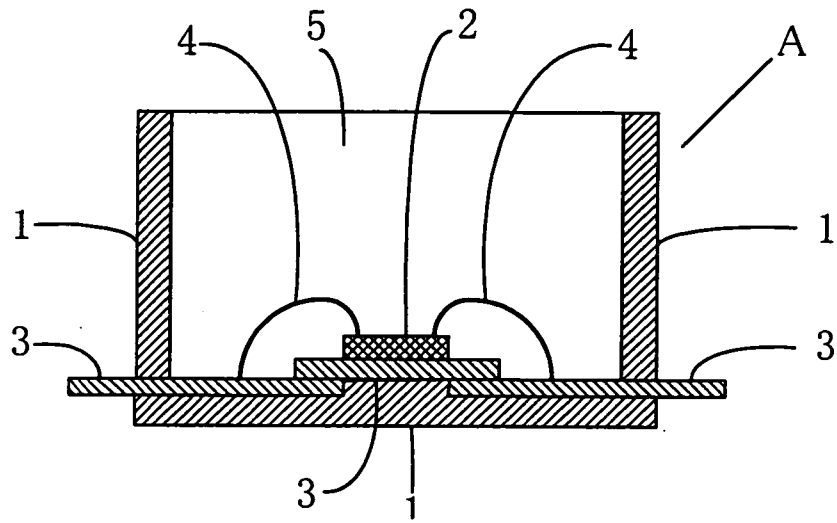


圖 1