



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I628234 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：102144946

(51)Int. Cl. : C08L83/05 (2006.01)
C08K9/02 (2006.01)(30)優先權：2012/12/07 日本
2013/04/19 日本(71)申請人：日本商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：宮本侑典 MIYAMOTO, YUSUKE (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201137045A US 4025485

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 27 頁

(54)名稱

可硬化性聚矽氧組合物及光半導體裝置

CURABLE SILICONE COMPOSITION AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種可硬化性聚矽氧組合物，其保存穩定性優異，且進行硬化而形成由熱老化引起之黃變較少，充分地抑制由空氣中之含硫氣體引起之光半導體裝置中之銀電極或基板之鍍銀之變色的硬化物。

本發明之可硬化性聚矽氧組合物至少包含：(A)有機聚矽氧烷，其於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之烯基；(B)有機聚矽氧烷，其於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之氫原子；(C)微粉末，其係選自由藉由選自由 Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、及稀土類元素所組成之群中之至少一種元素之氧化物及/或氫氧化物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末、藉由不具有烯基之有機矽化合物進行了表面處理之氧化鋅微粉末、及碳酸鋅之水合物微粉末所組成之群中之至少一種；及(D)矽氫化反應用觸媒。

指定代表圖：

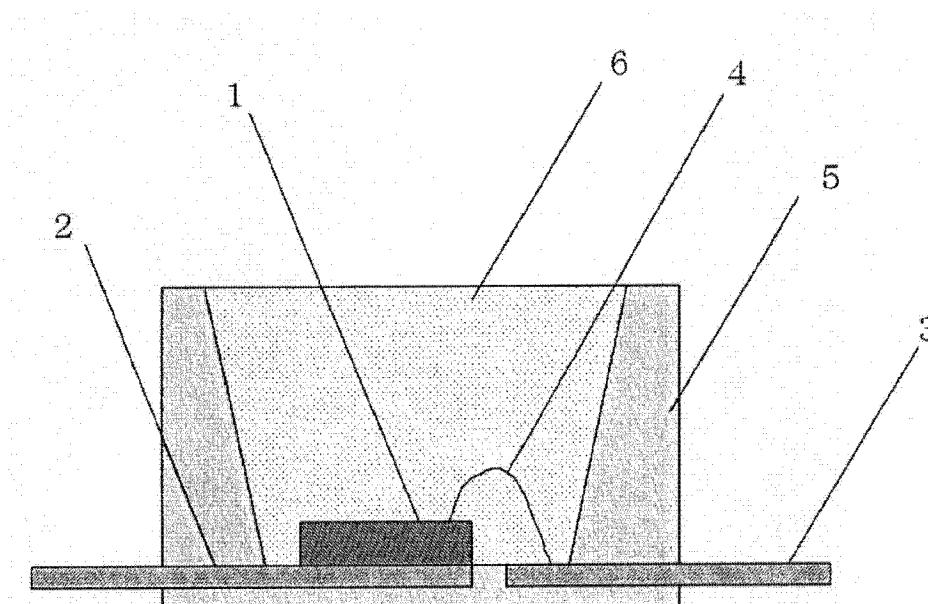


圖1

符號簡單說明：

- 1 · · · 光半導體元件
- 2 · · · 引線框架
- 3 · · · 引線框架
- 4 · · · 接合線
- 5 · · · 反射材
- 6 · · · 可硬化性聚矽
氧組合物之硬化物

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及光半導體裝置

CURABLE SILICONE COMPOSITION AND OPTICAL
SEMICONDUCTOR DEVICE

【技術領域】

本發明係關於一種可硬化性聚矽氧組合物、及使用該組合物而製作之光半導體裝置。

【先前技術】

為了將光半導體裝置中之光半導體元件密封、被覆或接著，而使用藉由矽氫化反應而硬化之可硬化性聚矽氧組合物。對於該組合物，要求其硬化物不會因熱老化而顯著變色，又，最近，要求抑制由空氣中之硫化氫等含硫氣體引起之光半導體裝置中之銀電極或基板之鍍銀之變色。

因此，於專利文獻1中，提出有一種可硬化性聚矽氧組合物，其包含：具有至少兩個烯基之有機聚矽氧烷、具有至少兩個與矽原子鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷、羧酸鋅或氧化鋅等鋅化合物、及矽氫化反應用觸媒，又，於專利文獻2中，提出有一種可硬化性聚矽氧組合物，其包含：有機聚矽氧烷，其具有至少兩個烯基；有機聚矽氧烷，其具有至少兩個與矽原子鍵結之氫原子；鋅化合物，其係選自由氧化鋅、碳酸鋅、氫氧化鋅、氯化鋅、硫酸鋅及硝酸鋅所組成之群中之至少一種：藉由相對於1莫耳，使酸1.5莫耳以上且未達2莫耳進行反應而獲得；及矽氫化反應用觸媒。

但是，已知如上所述之組合物存在於貯藏中氧化鋅與有機聚矽

氧烷中之與矽原子鍵結之氫原子發生反應而使其硬化性經時性降低之課題，除此以外，亦存在其硬化物因熱老化而黃變之課題。又，亦已知即便是如上所述之組合物，亦存在無法充分地抑制由空氣中之含硫氣體引起之銀電極或基板之鍍銀之變色之課題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特開2011-178983號公報

[專利文獻2]國際公開第2012/067153號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明之目的在於提供一種可硬化性聚矽氧組合物、及由空氣中之含硫氣體引起之銀電極或基板之鍍銀之變色得以充分抑制的光半導體裝置，該可硬化性聚矽氧組合物於硬化前保存穩定性優異，且進行硬化而形成由熱老化引起之黃變較少，充分地抑制由空氣中之含硫氣體引起之光半導體裝置中之銀電極或基板之鍍銀之變色的硬化物。

[解決問題之技術手段]

本發明之可硬化性聚矽氧組合物之特徵在於至少包含：

(A)有機聚矽氧烷，其於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之烯基；

(B)有機聚矽氧烷，其於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之氫原子{相對於(A)成分中之烯基1莫耳，本成分中之與矽原子鍵結之氫原子成為0.1~10莫耳之量}；

(C)微粉末，其係選自由藉由選自由Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、及稀土類元素所組成之群中之至少一種元素之氧化物及/或氫氧化物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末、藉由不具有烯基之有機矽化合物進行了表面處理之氧化鋅微粉末、及碳酸鋅之水合物微粉

末所組成之群中之至少一種，且質量平均粒徑為 $0.1\text{ nm}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ {相對於本組合物，以質量單位計成為 $1\text{ ppm}\sim 10\%$ 之量}；及

(D)有效量之矽氫化反應用觸媒。

又，本發明之光半導體裝置之特徵在於：其係藉由上述可硬化性聚矽氧組合物將該裝置中之光半導體元件密封、被覆或接著。

[發明之效果]

本發明之可硬化性聚矽氧組合物具有於硬化前保存穩定性優異，且進行硬化而形成由熱老化引起之黃變較少，充分地抑制由空氣中之含硫氣體引起之光半導體裝置中之銀電極或基板之鍍銀之變色的硬化物之特徵。又，本發明之光半導體裝置具有由空氣中之含硫氣體引起之銀電極或基板之鍍銀之變色得以充分抑制之特徵。

【圖式簡單說明】

圖1係作為本發明之光半導體裝置之一例之LED的剖面圖。

【實施方式】

[可硬化性聚矽氧組合物]

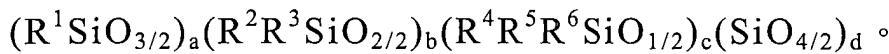
首先，對本發明之可硬化性聚矽氧組合物進行詳細說明。

(A)成分為本組合物之主劑，為於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之烯基之有機聚矽氧烷。作為(A)成分中之烯基，可例示：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、十一烯基、十二烯基等碳數為 $2\sim 12$ 個之烯基，較佳為乙烯基。又，作為(A)成分中之除烯基以外之鍵結於矽原子上之基，可例示：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等碳數為 $1\sim 12$ 個之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等碳數為 $6\sim 20$ 個之芳基；苄基、苯乙基、苯丙基等碳數為 $7\sim 20$ 個之芳烷基；該等基之氫原子之一部分或全部經氟原子、氯原子、溴原子

等鹵素原子取代之基。再者，對於(A)成分中之矽原子，於無損本發明之目的之範圍內，亦可具有少量之羥基或甲氧基、乙氧基等烷氧基。

(A)成分之分子結構並無特別限定，例如可列舉：直鏈狀、一部分具有分支之直鏈狀、支鏈狀、環狀或立體網狀結構。(A)成分亦可為具有該等分子結構之單獨之有機聚矽氧烷、或具有該等分子結構之兩種以上之有機聚矽氧烷之混合物。

此種(A)成分較佳為如下平均單元式所表示之有機聚矽氧烷：



式中， $R^1 \sim R^6$ 分別表示相同或異種之一價烴基。作為該 $R^1 \sim R^6$ 之一價烴基，可例示：與上述相同之烷基、烯基、芳基、芳烷基、及該等基之氫原子之一部分或全部經氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子取代之基。再者，於(A)成分中，烯基較佳為 $R^1 \sim R^6$ 之全部一價烴基之0.01~50莫耳%，進而較佳為0.05~40莫耳%，尤佳為0.09~32莫耳%。其原因在於，若(A)成分中之烯基過少，則有無法獲得硬化物之虞，又，若(A)成分中之烯基過多，則有所獲得之硬化物之機械特性變差之虞。又，(A)成分中之烯基較佳為位於有機聚矽氧烷分子之兩末端。再者，(A)成分中之全部一價烴基中之烯基之莫耳%例如可藉由傅立葉轉換紅外分光光度計(FT-IR, fourier transform infrared radiation)、核磁共振(NMR, nuclear magnetic resonance)、凝膠滲透層析法(GPC, gel-permeation chromatography)等之分析而測定。

又，a、b、c及d表示各矽氧烷單元之莫耳比，且 $a + b + c + d = 1.0$ ， $0 \leq a \leq 1.0$ ， $0 \leq b \leq 1.0$ ， $0 \leq c < 0.9$ ， $0 \leq d < 0.5$ 。

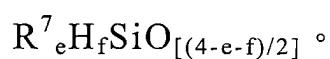
(A)成分係於25°C下為液狀或固體狀之有機聚矽氧烷。於(A)成分在25°C下為液狀之情形時，其於25°C下之黏度較佳為1~1,000,000 mPa·s之範圍內，更佳為10~1,000,000 mPa·s之範圍內。再者，有機

聚矽氧烷於25°C下之黏度例如可藉由依據JIS K7117-1使用B型黏度計進行測定而求出。

(B)成分為本組合物之交聯劑，為於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之氫原子之有機聚矽氧烷。作為(B)成分中之除氫原子以外之鍵結於矽原子上之基，可例示：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、環己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基等碳數為1~12個之烷基；苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等碳數為6~20個之芳基；苄基、苯乙基、苯丙基等碳數為7~20個之芳烷基；該等基之氫原子之一部分或全部經氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子取代之基。再者，對於(B)成分中之矽原子，於無損本發明之目的之範圍內，亦可具有少量之羥基或甲氧基、乙氧基等烷氧基。

(B)成分之分子結構並無特別限定，例如可列舉：直鏈狀、一部分具有分支之直鏈狀、支鏈狀、環狀或立體網狀結構，可較佳地列舉：一部分具有分支之直鏈狀、支鏈狀或立體網狀結構。

作為此種(B)成分，例如較佳為如下平均組成式所表示之有機聚矽氧烷：



式中， R^7 為除脂肪族不飽和烴基以外之經取代或未經取代之一價烴基，可例示：與上述相同之烷基、芳基、芳烷基、及該等基之氫原子之一部分或全部經氟原子、氯原子、溴原子等鹵素原子取代之基。

又，式中， e 、 f 滿足 $1.0 < e \leq 2.0$ ， $0.1 < f < 1.0$ ，且 $1.5 \leq e + f < 2.7$ 。

(B)成分於25°C下為固體狀或液狀。於(B)成分在25°C下為液狀之情形時，其於25°C下之黏度較佳為10,000 mPa·s以下，更佳為0.1~5,000 mPa·s之範圍內，尤佳為0.5~1,000 mPa·s之範圍內。再者，有

機聚矽氧烷於25°C下之黏度例如可藉由依據JIS K7117-1使用B型黏度計進行測定而求出。

(B)成分只要可達成本發明之目的，則並不特別限定於特定之有機聚矽氧烷，例如可列舉選自由如下有機聚矽氧烷所組成之群中之一種或兩種以上：1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、三(二甲基氫矽烷氧基)甲基矽烷、三(二甲基氫矽烷氧基)苯基矽烷、1-縮水甘油氧基丙基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、1,5-縮水甘油氧基丙基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、1-縮水甘油氧基丙基-5-三甲氧基矽烷基乙基-1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷、分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之甲基氫聚矽氧烷、分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷、分子鏈兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷共聚物、分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之甲基氫矽氧烷-二苯基矽氧烷-二甲基矽氧烷共聚物、包含 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 單元與 $SiO_{4/2}$ 單元之共聚物、及包含 $(CH_3)_2HSiO_{1/2}$ 單元、 $SiO_{4/2}$ 單元及 $(C_6H_5)SiO_{3/2}$ 單元之共聚物等。

(B)成分之含量為相對於(A)成分中之烯基1莫耳，本成分中之與矽原子鍵結之氫原子成為0.1~10莫耳之量，較佳為成為0.5~5莫耳之量。其原因在於，若(B)成分之含量為上述範圍之上限以下，則可抑制所獲得之硬化物之機械特性之降低，另一方面，若為上述範圍之下限以上，則所獲得之組合物充分地硬化。再者，(B)成分中之與矽原子鍵結之氫原子之量例如可藉由傅立葉轉換紅外分光光度計(FT-IR)、核磁共振(NMR)、凝膠滲透層析法(GPC)等之分析而測定。

(C)成分係用以充分地抑制由空氣中之含硫氣體引起之光半導體裝置中之銀電極或基板之鍍銀之變色的特徵性成分。此種(C)成分係

選自由藉由選自由Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、及稀土類元素所組成之群中之至少一種元素之氧化物及/或氫氧化物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末、藉由不具有烯基之有機矽化合物進行了表面處理之氧化鋅微粉末、及碳酸鋅之水合物微粉末所組成之群中之至少一種，且質量平均粒徑為0.1 nm~5 μm的微粉末。再者，該質量平均粒徑可藉由雷射繞射-散射法等而測定。本發明之「質量平均粒徑」意指測定粒度分佈而獲得之於累積質量為50%時之粒徑(D50)。

於藉由氧化物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末中，作為稀土類元素，可例示釔、鈮、銣。作為氧化鋅微粉末之表面之氧化物，可例示： 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 、及該等氧化物之兩種以上之混合物，進而可例示： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等氧化物之水合物，較佳為 Al_2O_3 、 SiO_2 、及其等之水合物。再者，n通常為正整數，但根據脫水之程度，n未必限於取整數。

於藉由氫氧化物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末中，作為稀土類元素，可例示釔、鈮、銣。作為氧化鋅微粉末之表面之氫氧化物，可例示： $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、及該等氫氧化物之兩種以上之混合物，進而可例示 $\text{Ce}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等氫氧化物之水合物，較佳為 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。再者，n通常為正整數，但根據脫水之程度，n未必限於取整數。

再者，藉由上述氧化物進行了表面被膜之氧化鋅亦可藉由上述氫氧化物進一步進行表面被覆，又，亦可藉由上述其他氧化物進一步進行表面被覆。又，藉由上述氫氧化物進行了表面被覆之氧化鋅亦可

藉由上述氧化物進一步進行表面被覆，又，亦可藉由上述其他氫氧化物進一步進行表面被覆。又，(C)成分亦可為藉由上述氧化物與上述氫氧化物進行了表面被膜之氧化鋅。例如，作為氧化物與氫氧化物之組合，可例示 Al_2O_3 與 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之組合、 SiO_2 與 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 之組合。

於藉由有機矽化合物進行了表面處理之氧化鋅微粉末中，該有機矽化合物為不具有烯基者，可例示：有機矽烷、有機矽氮烷、聚甲基矽氧烷、有機氫聚矽氧烷、及有機矽氧烷低聚物，具體而言，可例示：三甲基氯矽烷、二甲基氯矽烷、甲基三氯矽烷等之有機氯矽烷；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之有機三烷氧基矽烷；二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷等之二有機二烷氧基矽烷；三甲基甲氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷等之三有機烷氧基矽烷；該等有機烷氧基矽烷之部分縮合物；六甲基二矽氮烷等有機矽氮烷；聚甲基矽氧烷、有機氫聚矽氧烷、具有矽烷醇基或烷氧基之有機矽氧烷低聚物、包含 $\text{R}^8\text{SiO}_{3/2}$ 單元(式中， R^8 為甲基、乙基、丙基等烷基；苯基等芳基所例示之除烯基以外之一價烴基)或 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元且具有矽烷醇基或烷氧基之樹脂狀有機聚矽氧烷。

又，上述氧化鋅微粉末亦可藉由除上述以外之處理劑進一步進行表面處理。作為該處理劑，可例示：硬脂酸等高級脂肪酸及其金屬皂；棕櫚酸辛酯等高級脂肪酸酯；三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇等多元醇類；二乙醇胺、三乙醇胺等胺化合物。又，作為該處理劑，亦可使用鈦酸烷基酯、鋁酸烷基酯、鎵酸烷基酯等偶合劑；全氟烷基矽烷、全氟烷基磷酸酯等氟系有機化合物。

碳酸鋅之水合物微粉末為碳酸鋅上結合有水之化合物，較佳為於105°C、3小時之加熱條件下之質量減少率為0.1質量%以上者。

(C)成分之含量相對於本組合物以質量單位計為1 ppm~10%之範

圍內之量，較佳為1 ppm~5%之範圍內之量。其原因在於，若(C)成分之含量為上述範圍之下限以上，則充分地抑制由含硫氣體引起之光半導體裝置中之銀電極或基板之鍍銀之變色，另一方面，若為上述範圍之上限以下，則不會損及所獲得之組合物之流動性。

(D)成分為用以促進本組合物之矽氫化反應之矽氫化反應用觸媒。此種(D)成分較佳為鉑族元素觸媒、鉑族元素化合物觸媒，例如可列舉：鉑系觸媒、銠系觸媒、及鈀系觸媒等。其中，就可顯著促進(A)成分與(B)成分之矽氫化反應而言，較佳為鉑系觸媒。作為此種鉑系觸媒，例如可列舉：鉑微粉末、鉑黑、氯鉑酸、氯鉑酸之醇改性物、氯鉑酸與二烯烴之錯合物、鉑-烯烴錯合物、雙(乙醯乙酸)鉑、雙(乙醯丙酮酸)鉑等鉑-羧基錯合物、氯鉑酸-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、氯鉑酸-四乙基四甲基環四矽氧烷錯合物等氯鉑酸-烯基矽氧烷錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-四乙基四甲基環四矽氧烷錯合物等鉑-烯基矽氧烷錯合物、及氯鉑酸與乙炔醇類之錯合物等，但就矽氫化反應之促進效果較高而言，尤佳為鉑-烯基矽氧烷錯合物。該等矽氫化反應用觸媒可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

鉑-烯基矽氧烷錯合物中所使用之烯基矽氧烷並無特別限定，例如可列舉：1,3-二乙基基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙基基環四矽氧烷、該等烯基矽氧烷之一部分甲基經乙基、苯基等取代而成之烯基矽氧烷低聚物、及該等烯基矽氧烷之乙基經烯丙基、己烯基等取代而成之烯基矽氧烷低聚物等。尤其是就所生成之鉑-烯基矽氧烷錯合物之穩定性良好而言，較佳為1,3-二乙基基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷。

又，為了提高鉑-烯基矽氧烷錯合物之穩定性，較佳為將該等鉑-烯基矽氧烷錯合物溶解於1,3-二乙基基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-

二烯丙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,3-二甲基-1,3-二苯基二矽氧烷、1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四苯基二矽氧烷、及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷等矽基矽氧烷低聚物或二甲基矽氧烷低聚物等有機矽氧烷低聚物中，尤佳為溶解於矽基矽氧烷低聚物中。

(D)成分之含量為對於促進本組合物之硬化而言有效之量，具體而言，相對於本組合物，(D)成分中之觸媒金屬原子以質量單位計，較佳為成為0.01～500 ppm之範圍內之量，更佳為成為0.01～100 ppm之範圍內之量，尤佳為成為0.1～50 ppm之範圍內之量。其原因在於，若(D)成分之含量為上述範圍之下限以上，則所獲得之組合物充分地硬化，另一方面，若為上述範圍之上限以下，則可抑制所獲得之硬化物之著色。

於本組合物中，亦可含有(E)矽氫化反應抑制劑作為用以延長於常溫下之使用壽命，提高保存穩定性之任意成分。作為此種(E)成分，可例示：1-乙炔基環己烷-1-醇、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-醇等炔醇；3-甲基-3-戊烯-1-炔、及3,5-二甲基-3-己烯-1-炔等烯炔化合物；1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷等甲基烯基矽氧烷低聚物；二甲基雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)矽烷、及甲基乙烯基雙(3-甲基-1-丁炔-3-氧基)矽烷等炔氧基矽烷、及異氰尿酸三烯丙酯系化合物。

(E)成分之含量並無特別限定，為對於在混合上述(A)成分～(D)成分時抑制凝膠化、或抑制硬化而言充分之量，進而為對於可長期保存而言充分之量。作為(E)成分之含量，具體而言，相對於上述(A)成分～(D)成分之合計100質量份，較佳為0.0001～5質量份之範圍內，更佳為0.01～3質量份之範圍內。

又，於本組合物中，就可進一步抑制由空氣中之含硫氣體引起之銀電極或基板之鍍銀之變色而言，亦可含有(F)三唑系化合物作為任意成分。作為此種(F)成分，可例示：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、甲苯三唑、羧基苯并三唑、1H-苯并三唑-5-羧酸甲酯、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-巯基-1,2,4-三唑、氯苯并三唑、硝基苯并三唑、胺基苯并三唑、環己酮[1,2-d]三唑、4,5,6,7-四羥基甲苯三唑、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'-戊基苯基)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-羧酸、1-油醯基苯并三唑、1,2,4-三唑-3-醇、5-胺基-3-巯基-1,2,4-三唑、5-胺基-1,2,4-三唑-3-羧酸、1,2,4-三唑-3-甲醯胺、4-胺基脲唑、及1,2,4-三唑-5-酮。

(F)成分之含量並無特別限定，為相對於上述(A)成分～(D)成分之合計100質量份成為0.000001～3質量份之範圍內之量，較佳為成為0.00001～1質量份之範圍內之量。

又，於本組合物中，為了進一步提高於硬化中對所接觸之基材

之接著性，亦可含有接著促進劑。作為該接著促進劑，較佳為於一分子中具有一個或兩個以上鍵結於矽原子上之烷氧基之有機矽化合物。作為該烷氧基，可例示：甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、及甲氧基乙氧基等，尤佳為甲氧基或乙氧基。又，作為該有機矽化合物之鍵結於矽原子上之烷氧基以外之基，可例示：烷基、烯基、芳基、芳烷基、及鹵代烷基等經取代或未經取代之一價烴基；3-縮水甘油氧基丙基、及4-縮水甘油氧基丁基等縮水甘油氧基烷基；2-(3,4-環氧基環己基)乙基、及3-(3,4-環氧基環己基)丙基等環氧基環己基烷基；4-環氧乙烷基丁基、及8-環氧乙烷基辛基等環氧乙烷基烷基等含有環氧基之一價有機基；3-甲基丙烯醯氧基丙基等含有丙烯醯基之一價有機基；異氰酸酯基；異氰尿酸酯基；及氫原子。該有機矽化合物較佳為具有可與本組合物中之脂肪族不飽和烴基或與鍵結於矽原子之氫原子反應之基，具體而言，較佳為具有與矽原子鍵結之脂肪族不飽和烴基或與矽原子鍵結之氫原子。

接著促進劑之含量並無限定，相對於上述(A)成分～(D)成分之合計100質量份，較佳為0.01～10質量份之範圍內，更佳為0.1～3質量份之範圍內。

又，於本組合物中可含有螢光材料作為其他任意成分。作為該螢光體，例如可列舉：廣泛地用於發光二極體(LED，light-emitting diode)之包括氧化物系螢光體、氮氧化物系螢光體、氮化物系螢光體、硫化物系螢光體、氧硫化物系螢光體等之黃色、紅色、綠色、藍色發光螢光體。作為氧化物系螢光體，可例示：包含鈰離子之鈓、鋁、石榴石系之YAG(鈇鋁石榴石，Yttrium Aluminum Garnet)系綠色～黃色發光螢光體；包含鈰離子之鋯、鋁、石榴石系之TAG(鋯鋁石榴石，Terbium Aluminum Garnet)系黃色發光螢光體；及包含鈰或銣離子之矽酸鹽系綠色～黃色發光螢光體。作為氮氧化物螢光體，可例

示包含銻離子之矽、鋁、氧、氮系之SiAlON系紅色～綠色發光螢光體。作為氮化物系螢光體，可例示包含銻離子之鈣、鎳、鋁、矽、氮系之CASN系紅色發光螢光體。作為硫化物系螢光體，可例示包含銅離子或鋁離子之ZnS系綠色發光螢光體。作為氧硫化物系螢光體，可例示包含銻離子之Y₂O₂S系紅色發光螢光體。該等螢光材料可使用一種或使用兩種以上之混合物。

該螢光材料之含量並無特別限定，於本組合物中，為0.1～70質量%之範圍內，進而較佳為1～20質量%之範圍內。

又，於本組合物中，只要無損本發明之目的，則作為其他任意成分，亦可含有選自如下成分中之一種或兩種以上之成分：選自二氧化矽、玻璃、及氧化鋁等中之一種或兩種以上之無機質填充劑；聚矽氧橡膠粉末；聚矽氧樹脂、及聚甲基丙烯酸酯樹脂等樹脂粉末；耐熱劑、染料、顏料、阻燃性賦予劑、界面活性劑、溶劑等。

本組合物係藉由在室溫下放置或加熱而進行硬化，但為了使其迅速硬化，較佳為進行加熱。加熱溫度較佳為50～200°C之範圍內。

本組合物較佳為進行硬化而形成JIS K 6253中所規定之A型硬度計硬度為30～99之硬化物，尤佳為形成為35～95之硬化物。其原因在於，若可硬化性聚矽氧組合物之硬化物之硬度為上述範圍之下限以上，則具有強度，而保護性變得充分，另一方面，若為上述範圍之上限以下，則硬化物變得柔軟，而耐久性變得充分。

本組合物較佳為形成於氮氣通氣下，於200°C、250小時之加熱前後，JIS Z8730中之CIE Lab表色系統中之b值之變化為10以下的硬化物，尤佳為形成b值之變化為5以下之硬化物。再者，本組合物之硬化物之JIS Z8730中之CIE Lab表色系統中之b值例如可使用色差計而測定。

[光半導體裝置]

其次，對本發明之光半導體裝置進行詳細說明。

本發明之光半導體裝置之特徵在於：藉由上述組合物將光半導體元件密封、被覆或接著。作為該光半導體元件，具體而言，可例示：發光二極體(LED)、半導體雷射、光電二極體、光電晶體、固體攝像、光電耦合器用發光體與受光體，尤佳為發光二極體(LED)。

由於發光二極體(LED)係自半導體之上下左右引起發光，故而構成發光二極體(LED)之零件若為吸收光者則欠佳，較佳為透光率較高或反射率較高之材料。因此，搭載光半導體元件之基板亦較佳為透光率較高或反射率較高之材料。作為此種搭載光半導體元件之基板，例如可列舉：銀、金及銅等導電性金屬；鋁及鎳等非導電性金屬；混合PPA(polyphosphoric acid，多聚磷酸)及LCP(liquid crystal polymer，液晶聚合物)等白色顏料而成之熱塑性樹脂；環氧樹脂、BT(bismaleimide-triazine，雙馬來醯亞胺-三咗)樹脂、聚醯亞胺樹脂及聚矽氧樹脂等含有白色顏料之熱固性樹脂；氧化鋁及氮化鋁等陶瓷等。可硬化性聚矽氧組合物由於對光半導體元件及基板之耐熱衝擊性良好，故而所獲得之光半導體裝置可顯示出良好之可靠性。

將作為本發明之光半導體裝置之一例之表面安裝型LED之剖面圖示於圖1。圖1所示之LED係光半導體元件1黏晶於引線框架2上，且該光半導體元件1與引線框架3藉由接合線4而打線結合。於該光半導體元件1之周圍形成有光反射材5，該光反射材5之內側之光半導體元件1係藉由上述之可硬化性聚矽氧組合物之硬化物6而密封。

作為製造圖1所示之表面安裝型LED之方法，可例示如下方法：將光半導體元件1黏晶於引線框架2上，並藉由金製接合線4將該光半導體元件1與引線框架3打線結合，繼而，藉由轉移成形或壓縮成形而使可硬化性聚矽氧組合物成形，從而於半導體元件1之周圍形成光反射材5。進而，可例示如下方法：於形成光反射材5之後，藉由上述可

硬化性聚矽氧組合物對該光反射材5之內側之光半導體元件1進行樹脂密封。

[實施例]

藉由實施例及比較例對本發明之可硬化性聚矽氧組合物及光半導體裝置進行詳細說明。再者，以如下之方式測定可硬化性聚矽氧組合物之硬化物之硬度、可硬化性聚矽氧組合物之保存穩定性、及硬化物之色調變化性。

[硬度]

藉由在150°C下以5 MPa之壓力對可硬化性聚矽氧組合物進行1小時加壓成形而製作片狀硬化物。藉由JIS K 6253中所規定之A型硬度計測定該片狀硬化物之硬度。

[保存穩定性]

對於可硬化性聚矽氧組合物，製備未添加矽氫化反應用觸媒之組合物，並將其於50°C之烘箱中保管100小時後，添加矽氫化反應用觸媒而製備可硬化性聚矽氧組合物。對將該熱老化後之可硬化性聚矽氧組合物於150°C下加熱1小時而獲得之硬化物的A型硬度計硬度進行測定，將低於使熱老化前之可硬化性聚矽氧組合物硬化而獲得之硬化物之硬度者設為硬化不良。再者，藉由目視觀察保管100小時後之可硬化性聚矽氧組合物之外觀。

[色調變化性]

藉由在150°C下以5 MPa之壓力對可硬化性聚矽氧組合物進行1小時加壓成形而製作片狀硬化物。將片狀硬化物於氮氣通氣下且200°C下加熱250小時。藉由光電比色計對加熱前後之硬化物之JIS Z8730中所規定之CIE Lab表色系統中之b值進行測定，將自熱老化後之b值減去熱老化前之b值所得之值表示為b值之變化。

又，藉由使用可硬化性聚矽氧組合物於150°C下加熱1小時而製

作圖1所示之光半導體裝置。藉由該光半導體裝置之輻射束之測定以如下之方式測定耐硫化性。

[耐硫化性]

針對光半導體裝置，使用利用積分球之總輻射束測定裝置進行初期輻射束測定。其次，針對該光半導體裝置，將硫化鈉六水合物添加至高壓釜中，加熱至50°C，並放置100小時。其後，使用利用積分球之總輻射束測定裝置進行輻射束測定。

[實施例1～9、比較例1～8]

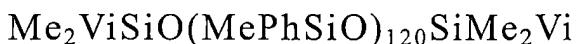
按照表1及表2所示之組成(質量份)均勻地混合如下成分而製備實施例1～9及比較例1～8之可硬化性聚矽氧組合物。再者，式中，Vi表示乙烯基，Me表示甲基，Ph表示苯基。又，於表1及表2中，SiH/Vi表示於可硬化性聚矽氧組合物中，(B)成分中之與矽原子鍵結之氫原子相對於(A)成分中之乙烯基之合計1莫耳的合計莫耳數。

使用如下成分作為(A)成分。再者，黏度為於25°C下之值，依據JIS K7117-1使用B型黏度計進行測定。

(a-1)成分：黏度為1,000 mPa·s，如下平均式所表示之甲基苯基聚矽氧烷(乙烯基之含量 = 1.27質量%，3.03莫耳%)：



(a-2)成分：黏度為15,000 mPa·s，如下平均式所表示之甲基苯基聚矽氧烷(乙烯基之含量 = 0.33質量%，0.81莫耳%)：



(a-3)成分：黏度為300 mPa·s，如下平均式所表示之分子鏈兩末端經二甲基乙烯基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷(乙烯基之含量 = 0.48質量%，0.65莫耳%)：



(a-4)成分：黏度為10,000 mPa·s，如下平均式所表示之分子鏈兩

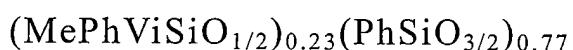
末端經二甲基乙矽基矽烷氧基封端之二甲基聚矽氧烷(乙矽基之含量 = 0.15質量%，0.20莫耳%)：



(a-5)成分：於25°C下為白色固體狀，甲苯可溶性之如下平均單元式所表示之於一分子中具有兩個以上乙矽基之有機聚矽氧烷(乙矽基之含量 = 5.6質量%，16.7莫耳%)：



(a-6)成分：於25°C下為白色固體狀，甲苯可溶性之如下平均單元式所表示之於一分子中具有兩個以上乙矽基之有機聚矽氧烷(乙矽基之含量 = 4.6質量%，15.7莫耳%)：



(a-7)成分：於25°C下為白色固體狀，甲苯可溶性之如下平均單元式所表示之於一分子中具有兩個以上乙矽基之有機聚矽氧烷(乙矽基之含量 = 5.6質量%，9.43莫耳%)：

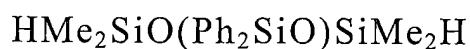


(a-8)成分：於25°C下為白色固體狀，甲苯可溶性之如下平均單元式所表示之於一分子中具有兩個以上乙矽基之有機聚矽氧烷樹脂(乙矽基之含量 = 4.7質量%，7.60莫耳%)：



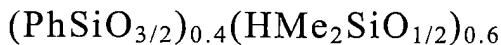
使用如下成分作為(B)成分。再者，黏度為於25°C下之值，依據JIS K7117-1使用B型黏度計進行測定。

(b-1)成分：如下平均式所表示之黏度為5 mPa•s之分子鏈兩末端經二甲基氫矽烷氧基封端之二苯基聚矽氧烷(與矽原子鍵結之氫原子之含量 = 0.6質量%)：



(b-2)成分：如下平均單元式所表示之於一分子中具有兩個以上

與矽原子鍵結之氫原子且黏度為25 mPa•s之支鏈狀有機聚矽氧烷(與矽原子鍵結之氫原子之含量 = 0.65質量%)：



(b-3)成分：如下平均式所表示之黏度為20 mPa•s之分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之聚甲基氫矽氧烷(與矽原子鍵結之氫原子含量 = 1.6質量%)：



(b-4)成分：如下平均式所表示之黏度為5 mPa•s之分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物(與矽原子鍵結之氫原子之含量 = 1.42質量%)：



使用如下成分作為(C)成分。

(c-1)成分：質量平均粒徑為1.0 μm，藉由Al(OH)₃與SiO₂水合物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末

(c-2)成分：質量平均粒徑為30 nm，藉由黏度為20 mPa•s之分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物進行了表面處理之氧化鋅微粉末

(c-3)成分：質量平均粒徑為0.5 μm，藉由SiO₂進行了表面被覆之氧化鋅粉末，進而藉由黏度為20 mPa•s之分子鏈兩末端經三甲基矽烷氧基封端之二甲基矽氧烷-甲基氫矽氧烷共聚物進行了表面處理之氧化鋅微粉末

(c-4)成分：質量平均粒徑為0.5 μm，於105°C、3小時之加熱條件下之質量減少率為0.4質量%之碳酸鋅之水合物微粉末

(c-5)成分：質量平均粒徑為10 nm，表面經酸處理之氧化鋅微粉末

(c-6)成分：質量平均粒徑為0.5 μm之氧化鋅微粉末

(c-7)成分：質量平均粒徑為10 μm ，藉由 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 與 SiO_2 水合物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末

(c-8)成分：雙(2-乙基己醯氨基)鋅

使用鉑之1,3-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物之1,3-二乙烯基四甲基二矽氧烷溶液(於本成分中，以質量單位計鉑金屬之含量 = 約4000 ppm)作為(D)成分。

使用1-乙炔基環己烷-1-醇作為(E)成分。

使用苯并三唑作為(F)成分。

[表1]

項目		區分	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
(A)成分	(a-1)成分		35	-	35	-	35	-	35	-
	(a-2)成分		10	-	10	-	10	-	10	-
	(a-5)成分		40	-	40	-	40	-	40	-
	(a-6)成分		-	78	-	78	-	78	-	78
	(b-1)成分		10	22	10	22	10	22	10	22
	(b-2)成分		5	-	5	-	5	-	5	-
(C)成分	(c-1)成分		0.1	-	3	-	-	-	-	-
	(c-2)成分		-	0.1	-	3	-	-	-	-
	(c-5)成分		-	-	-	-	-	-	3	-
	(c-6)成分		-	-	-	-	-	-	-	10
	(D)成分		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(E)成分		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
SiH-VI 硬化物之硬度	SiH-VI		0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0	0.9	1.0
	硬化物之硬度		50	90	50	90	50	90	70	90
保存穩定性 色調變化性	保存100小時後之硬化不良之有無 CIE Lab表色系統中之b值之變化		無變化							
	保存100小時後之外觀		無變化	有沈澱						
耐硫化性	初期輻射束(mW)		50	50	50	50	50	50	40	40
	100小時後之輻射束(mW)		46	48	48	49	37	39	35	38

[表2]

項目	區分	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例5	比較例6	比較例7	比較例8
(C)成分	(a-3)成分	30	-	30	-	-	30	-	30	-
	(a-4)成分	28	29	28	29	40	28	29	28	29
	(a-7)成分	35	-	35	-	-	35	-	35	-
	(a-8)成分	-	60	-	60	55	-	60	-	60
	(b-3)成分	7	-	7	-	-	7	-	7	-
	(b-4)成分	-	11.	-	11	6	-	11	-	11
	(c-3)成分	0.1	-	3	-	-	-	-	-	-
	(c-4)成分	-	0.1	-	3	3	-	-	-	-
	(c-7)成分	-	-	-	-	-	-	-	3	-
	(c-8)成分	-	-	-	-	-	-	-	-	3
(D)成分	(D)成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(E)成分	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(F)成分	-	-	-	-	0.1	-	-	-	-
	SiH-VI	1.4	1.5	1.4	1.5	0.9	1.4	1.5	1.4	1.5
保存穩定性	硬化物之硬度	70	94	70	94	75	70	94	70	94
	保存100小時後之硬化不良之有無	無變化								
	CIE Lab表色系統中之b值之變化	1	1	1	1	1	1	1	1	1
耐硫化性	初期輻射束(mW)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	100小時後之輻射束(mW)	33	34	35	36	26	26	26	34	26

根據表1及表2所示之結果可確認，實施例1～9之可硬化性聚矽
氧組合物之保存穩定性良好，其硬化物具有耐色調變化性，使用該組
合物而製作之光半導體裝置具有耐硫化性。

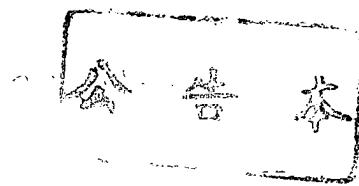
[產業上之可利用性]

本發明之可硬化性聚矽氧組合物之保存穩定性優異，且可進行
硬化而形成由熱老化引起之黃變較小，充分地抑制由空氣中之含硫氣
體引起之銀電極或基板之鍍銀之變色的硬化物，因此作為光半導體裝
置中之光半導體元件之密封劑、被覆劑、接著劑或液晶端部之銀電極
或基板之鍍銀之保護劑較佳。

【符號說明】

- 1 光半導體元件
- 2 引線框架
- 3 引線框架
- 4 接合線
- 5 反射材
- 6 可硬化性聚矽氧組合物之硬化物

發明摘要



※ 申請案號： 102144946

※ 申請日： 102.12.6

※IPC 分類：C08L; H01L

C08L 83/65 (2006.01)

C08L 83/67 (2006.01)

C08K 9/62 (2006.01)

H01L 33/56 (2010.01)

【發明名稱】

可硬化性聚矽氧組合物及光半導體裝置

CURABLE SILICONE COMPOSITION AND OPTICAL
SEMICONDUCTOR DEVICE

【中文】

本發明提供一種可硬化性聚矽氧組合物，其保存穩定性優異，且進行硬化而形成由熱老化引起之黃變較少，充分地抑制由空氣中之含硫氣體引起之光半導體裝置中之銀電極或基板之鍍銀之變色的硬化物。

本發明之可硬化性聚矽氧組合物至少包含：(A)有機聚矽氧烷，其於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之烯基；(B)有機聚矽氧烷，其於一分子中具有至少兩個與矽原子鍵結之氫原子；(C)微粉末，其係選自由藉由選自由Al、Ag、Cu、Fe、Sb、Si、Sn、Ti、Zr、及稀土類元素所組成之群中之至少一種元素之氧化物及/或氫氧化物進行了表面被覆之氧化鋅微粉末、藉由不具有烯基之有機矽化合物進行了表面處理之氧化鋅微粉末、及碳酸鋅之水合物微粉末所組成之群中之至少一種；及(D)矽氫化反應用觸媒。

【英文】

無

圖式

新
告
文

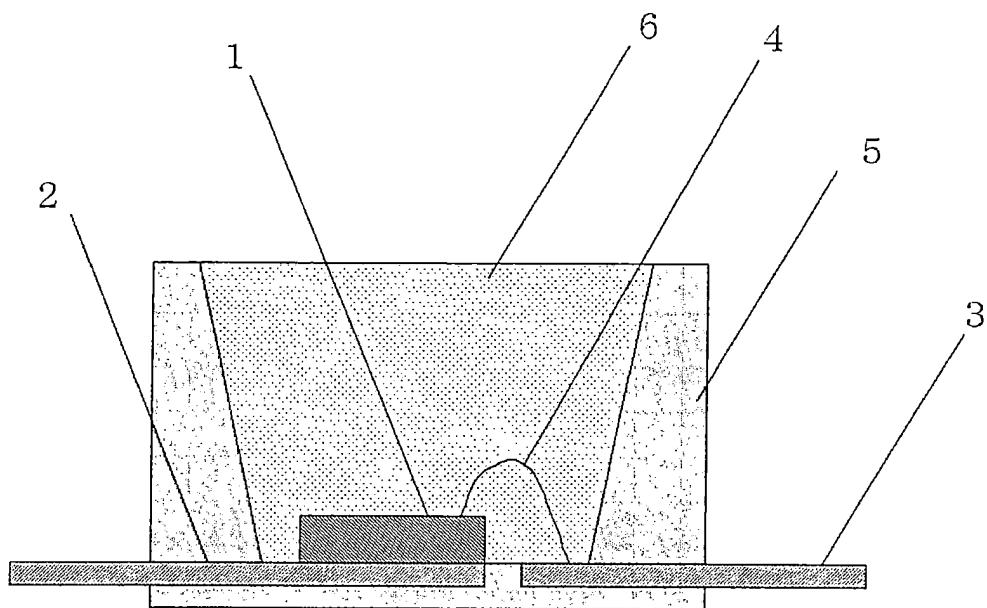


圖1

【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 光半導體元件
- 2 引線框架
- 3 引線框架
- 4 接合線
- 5 反射材
- 6 可硬化性聚矽氧組合物之硬化物

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

107年1月25日修正替換頁

申請專利範圍

1. 一種可硬化性聚矽氧組合物，其包含：

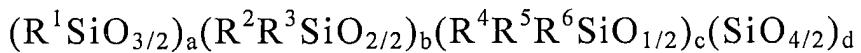
(A)有機聚矽氧烷，其於每一分子具有至少兩個與矽原子鍵結之烯基；

(B)有機聚矽氧烷，其於每一分子具有至少兩個與矽原子鍵結之氫原子，相對於(A)成分中之烯基每1莫耳，本成分中之與矽原子鍵結之氫原子為0.1~10莫耳之量；

(C)在本組合物中以質量單位計1 ppm至10%之量之至少一種具有質量平均粒徑0.1 nm~5 μm的微粉末，其係選自由氧化鋅微粉末所組成之群，以選自由Al及Si所組成之群中之至少一種元素之氧化物及/或氫氧化物表面被覆該氧化鋅微粉末；及

(D)有效量之矽氫化反應用觸媒。

2. 如請求項1之可硬化性聚矽氧組合物，其中(A)成分為以如下平均單元式所表示之有機聚矽氧烷：



，其式中，R¹至R⁶分別表示相同或異種之一價烴基，其全部一價烴基之0.01至50莫耳%為烯基，a、b、c及d為滿足0≤a≤1.0，0≤b≤1.0，0≤c<0.9，0≤d<0.5，且a+b+c+d=1.0之數。

3. 如請求項1之可硬化性聚矽氧組合物，其進一步包含(E)矽氫化反應抑制劑，以(A)成分至(D)成分合計每100質量份計，0.0001至5質量份之量。

4. 如請求項1之可硬化性聚矽氧組合物，其進一步包含(F)三唑系化合物，以(A)成分至(D)成分合計每100質量份計，0.000001至3質量份之量。

5. 如請求項1至4中任一項之可硬化性聚矽氧組合物，其形成硬化物，該硬化物於氮氣氣氛下、於200°C下加熱250小時前後，根據JIS Z 8730之CIE Lab標準表色系統中之b值之變化為10以下。
6. 如請求項1至4中任一項之可硬化性聚矽氧組合物，其係用以將光半導體裝置中之光半導體元件密封、被覆或接著。
7. 一種光半導體裝置，其係藉由使用如請求項1至5中任一項之可硬化性聚矽氧組合物將光半導體裝置中之光半導體元件密封、被覆或接著而成者。
8. 如請求項7之光半導體裝置，其中該光半導體元件為發光二極體。