



(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 I570185 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：101133856

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 14 日

(51)Int. Cl. : C08L83/04 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K7/18 (2006.01)

H01L33/60 (2010.01)

(30)優先權：2011/09/16 日本

2011-203542

2012/02/02 日本

2012-021278

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

(72)發明人：平井和夫 HIRAI, KAZUO (JP) ; 吉武誠 YOSHITAKE, MAKOTO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101921488A

CN 102010571A

WO 2010/087522A1

審查人員：楊艾琪

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 40 頁

(54)名稱

硬化性矽酮組合物、其硬化產品及光半導體裝置

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

(57)摘要

本發明係關於一種硬化性矽酮組合物，其包含：(A)由平均單元化學式表示之有機聚矽氧烷；(B)具有不超過 10 個矽原子之有機聚矽氧烷，其中，該有機聚矽氧烷中所有與矽鍵結之有機基團之 30 至 60 莫耳%為 C₂₋₆ 烯基；(C)由通式表示之有機聚矽氧烷；(D)一分子中具有至少 2 個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷，其中，該有機聚矽氧烷中所有與矽鍵結之有機基團之 20 至 70 莫耳%為苯基；(E)矽氫化反應觸媒；(F)白色顏料；(G)非球形二氧化矽或玻璃纖維；及(H)球形二氧化矽，該組合物顯示極佳的造模性，及形成展現小的熱-及/或光-感應變色作用、小的機械強度之熱-及/或光-感應衰減、高光反射率及極佳尺寸穩定性的硬化產品。

A curable silicone composition which comprises: (A) an organopolysiloxane represented by an average unit formula; (B) an organopolysiloxane that has not more than 10 silicon atoms wherein from 30 to 60 mole % of all silicon-bonded organic groups therein are C₂₋₆ alkenyl groups; (C) an organopolysiloxane represented by a general formula; (D) an organopolysiloxane that has at least two silicon-bonded hydrogen atoms in one molecule wherein from 20 to 70 mole% of all silicon-bonded organic groups therein are phenyl groups; (E) a hydrosilylation reaction catalyst; (F) a white pigment; (G) a nonspherical silica or a glass fiber; and (H) a spherical silica, exhibits an excellent moldability and forms a cured product that exhibits little heat- and/or light-induced discoloration, little heat- and/or light-induced decline in mechanical strength, a high light reflectance, and an excellent dimensional stability.

指定代表圖：

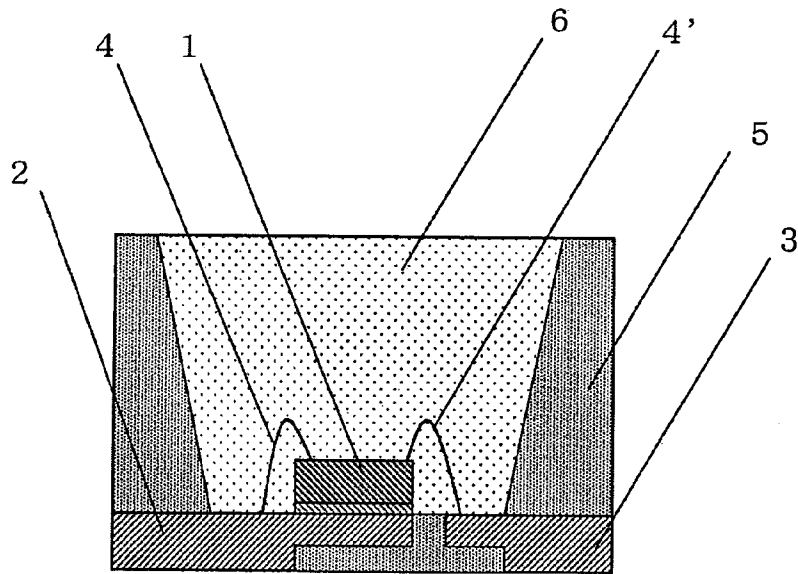


圖 1

符號簡單說明：

1 . . . 光半導體元件

2 . . . 引線框架

3 . . . 引線框架

4 . . . 接線

4' . . . 接線

5 . . . 包含矽酮硬化
產品之光反射材料

6 . . . 密封劑

發明專利說明書

(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：101133856

※申請日：101.9.14

※IPC 分類：C08L^{83/06} (2006.01)

C08K^{3/36} (2006.01)

7/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

硬化性矽酮組合物、其硬化產品及光半導體裝置 H^{11C33/60} (2006.01)

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

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種硬化性矽酮組合物，其包含：(A)由平均單元化學式表示之有機聚矽氧烷；(B)具有不超過10個矽原子之有機聚矽氧烷，其中，該有機聚矽氧烷中所有與矽鍵結之有機基團之30至60莫耳%為C₂₋₆烯基；(C)由通式表示之有機聚矽氧烷；(D)一分子中具有至少2個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷，其中，該有機聚矽氧烷中所有與矽鍵結之有機基團之20至70莫耳%為苯基；(E)矽氫化反應觸媒；(F)白色顏料；(G)非球形二氧化矽或玻璃纖維；及(H)球形二氧化矽，該組合物顯示極佳的造模性，及形成展現小的熱-及/或光-感應變色作用、小的機械強度之熱-及/或光-感應衰減、高光反射率及極佳尺寸穩定性的硬化產品。

三、英文發明摘要：

A curable silicone composition which comprises: (A) an organopolysiloxane represented by an average unit formula; (B) an organopolysiloxane that has not more than 10 silicon atoms wherein from 30 to 60 mole% of all silicon-bonded organic groups therein are C₂₋₆ alkenyl groups; (C) an organopolysiloxane represented by a general formula; (D) an organopolysiloxane that has at least two silicon-bonded hydrogen atoms in one molecule wherein from 20 to 70 mole% of all silicon-bonded organic groups therein are phenyl groups; (E) a hydrosilylation reaction catalyst; (F) a white pigment; (G) a nonspherical silica or a glass fiber; and (H) a spherical silica, exhibits an excellent moldability and forms a cured product that exhibits little heat- and/or light-induced discoloration, little heat- and/or light-induced decline in mechanical strength, a high light reflectance, and an excellent dimensional stability.

四、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：

- | | |
|----|-----------------------------|
| 1 | 光 半 導 體 元 件 |
| 2 | 引 線 框 架 |
| 3 | 引 線 框 架 |
| 4 | 接 線 |
| 4' | 接 線 |
| 5 | 包 含 矽 酮 硬 化 產 品 之 光 反 射 材 料 |
| 6 | 密 封 劑 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種硬化性矽酮組合物、其硬化產品及使用該硬化產品作為光反射材料之光半導體裝置。

本發明主張分別申請於2011年9月16日及2012年2月2日之日本專利申請案編號2011-203542及2012-021278之優先權，其內容以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

藉以矽氫化反應來硬化之硬化性矽酮組合物經使用作為(例如)保護劑、塗布劑、鏡片模製材料及光反射材料用於光半導體裝置，例如，光耦合器、發光二極體及固態成像裝置。彼等當中，用為光反射材料之組合物可為(例如)：用於安裝封裝併入光半導體元件之樹脂組合物，其中該樹脂組合物包含白色顏料、作為硬化觸媒之鉑類觸媒及具有乙烯基或烯丙基及氫原子與矽原子直接鍵結之結構之熱固性加成反應型矽酮樹脂(參考日本未審查專利申請公開案(後文中稱之為「Kokai」) 2009-21394)；及加成硬化矽酮樹脂組合物，其硬化後具有至少80%之平均可見光反射率及包含具有至少30,000之重量平均分子量(Mw)之具有乙烯基官能基之有機聚矽氧烷、一分子中具有至少2個矽鍵結氫原子之有機氫聚矽氧烷、白色顏料、不同於白色顏料之無機填充物、鉑金屬類觸媒及反應抑制劑(參考Kokai 2011-140550)。

該等組合物於轉移模製、射出模製或壓縮模製期間呈現

下述問題：充模性能低、容易產生孔隙及毛邊(flashing)及/或可脫模性不良；再者，硬化速度慢及模製操作中可加工性不良。另外，藉由使該等組合物硬化所提供同時給予熱-及/或光-感應變色作用小之優點之硬化產品會遇到在高溫下線性熱膨脹係數大及/或機械強度低之問題，以及光反射率不當及機械強度之熱-及/或光-感應衰減大之問題。

本發明之一目標係提供一種硬化性矽酮組合物，其顯示造模性極佳，及形成顯示小熱-及/或光-感應變色作用、小機械強度之熱-及/或光-感應衰減、高光反射率及極佳尺寸穩定性之硬化產品。

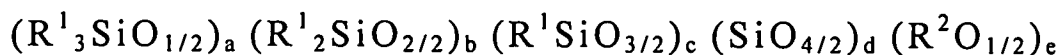
本發明之另一目標係提供一種硬化產品，其顯示小熱-及/或光-感應變色作用、小機械強度之熱-及/或光-感應衰減及高光發射率。

本發明之又一目標係提供一種使用該固化產品作為光反射材料之光半導體裝置。

【發明內容】

本發明硬化性矽酮組合物之特徵在於包含以下：

(A) 100質量份之有機聚矽氧烷，由以下平均單元化學式表示：

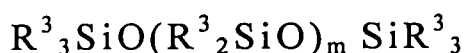


其中 R^1 各自獨立地為苯基、 C_{1-6} 烷基或 C_{2-6} 烯基；然而，由 R^1 表示之所有基團之30至80莫耳%為苯基及由 R^1 表示之所有基團之5至20莫耳%為烯基； R^2 為氫原子或 C_{1-6} 烷基；及「a」、「b」、「c」、「d」及「e」為各自滿足以下之

數 值 : $0 \leq a \leq 0.3$, $0 \leq b \leq 0.7$, $0.3 \leq c \leq 0.9$, $0 \leq d \leq 0.1$,
 $0 \leq e \leq 0.1$, 且 $a+b+c+d=1$;

(B) 5至50質量份之有機聚矽氧烷，其所含矽原子不超過10個，其中所有與矽鍵結之有機基團之30至60莫耳%為C₂₋₆烯基；

(C) 0至40質量份之有機聚矽氧烷，由以下通式表示：



其中R³各自獨立地表示苯基、C₁₋₆烷基或C₂₋₆烯基；然而，由R³表示之所有基團之30至70莫耳%為苯基及由R³表示之所有基團中之至少一者為烯基；及「m」為10至100之整數；

(D) 有機聚矽氧烷，一分子中具有至少2個矽鍵結氫原子，其中所有與矽鍵結之有機基團之20至70莫耳%為苯基，其量為對每1莫耳組份(A)、(B)及(C)中烯基總量於組份中提供0.5至2莫耳矽鍵結氫原子；

(E) 矽氫化反應觸媒，其量足以加速使組份(A)、(B)及(C)中之烯基與組份(D)中之矽鍵結氫原子間發生矽氫化反應；

(F) 白色顏料，相對組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)總量每100質量份，其量為至少25質量份；

(G) 非球形二氧化矽或玻璃纖維，相對組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)總量每100質量份，其量為至少20質量份；及

(H) 球形二氧化矽，相對組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)

總量每100質量份，其量為至少20質量份，

其中，相對組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)總量每100質量份，組份(F)、(G)及(H)總體含量不超過300質量份。

本發明硬化產品之特徵在於藉由使上述硬化性矽酮組合物硬化來提供。

本發明光半導體裝置之特徵在於該光半導體裝置中之光反射材料藉由以上所指明硬化產品形成。

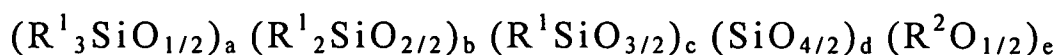
本發明之效果

本發明硬化性矽酮組合物之特徵為造模性極佳及在硬化時特徵性地形成顯示小機械強度之熱-及/或光感應衰減、小熱-及/或光-感應變色作用、高光反射率及極佳尺寸穩定性之硬化產品。另外，本發明硬化產品之特徵在於顯示小機械強度之熱-及/或光-感應衰減、小熱-及/或光-感應變色作用及高光反射率。此外，本發明光半導體裝置之特徵在於顯示其光反射材料之熱劣化或光降解很小。

【實施方式】

首先詳細論述本發明之硬化性矽酮組合物。

組份(A)為本發明組合物之基礎組份，及為有機聚矽氧烷，由以下平均單元化學式表示：



化學式中 R^1 各自獨立地為苯基、 C_{1-6} 烷基或 C_{2-6} 烯基。由 R^1 表示之烷基可為(例如)甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。由 R^1 表示之烯基可為(例如)乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。化學式中由

R^1 表示之所有基團之苯基含量在30至80莫耳%範圍及較佳在40至70莫耳%範圍。基於此之原因如下：所得硬化產品在苯基含量至少大如前述範圍下限時具有極佳的機械強度，同時，所得硬化產品在苯基含量不超過前述範圍上限時，於高溫下具有極佳的硬度。另外，化學式中由 R^1 表示之所有基團之烯基含量在5至20莫耳%範圍。基於此之原因如下：所得硬化產品在烯基含量至少大如前述範圍下限時，於室溫下具有極佳的硬度，同時，所得硬化產品在烯基含量不超過前述範圍上限時顯示機械強度極佳。

化學式中 R^2 為氫原子或 C_{1-6} 烷基。由 R^2 表示之烷基可為(例如)甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。

另外，化學式中「a」為表示具有通式： $R^1_3SiO_{1/2}$ 矽氧烷單位之比例之數值，及為滿足 $0 \leq a \leq 0.3$ 及較佳 $0 \leq a \leq 0.25$ 之數值。基於此之原因如下：所得硬化產品在「a」小於或等於所指出的範圍上限時，於室溫下具有極佳的硬度。化學式中「b」為表示具有通式： $R^1_2SiO_{2/2}$ 矽氧烷單位之比例之數值且為滿足 $0 \leq b \leq 0.7$ 及較佳 $0 \leq b \leq 0.6$ 之數值。基於此之原因如下：所得硬化產品在「b」小於或等於所指出的範圍上限時於室溫下具有極佳的硬度。「c」為表示具有通式： $R^1SiO_{3/2}$ 之矽氧烷單位之比例之數值，及為滿足 $0.3 \leq c \leq 0.9$ 及較佳 $0.35 \leq c \leq 0.85$ 之數值。基於此之原因如下：所得硬化產品在「c」至少大如所指出的範圍下限時，於室溫下具有極佳的硬度，同時，所得硬化產品在「c」小於或等於所指出的範圍上限時具有極佳的機械強

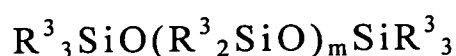
度。「d」為表示具有通式： $\text{SiO}_{4/2}$ 矽氧烷單位之比例之數值，及為滿足 $0 \leq d \leq 0.1$ 之數值。基於此之原因如下：所得硬化產品在「d」小於或等於所指出的範圍上限時具有極佳的機械強度。「e」為表示具有通式： $\text{R}^2\text{O}_{1/2}$ 單位之比例之數值，及為滿足 $0 \leq e \leq 0.1$ 之數值。基於此之原因如下：所得硬化產品在「e」小於或等於所指出的範圍上限時，於室溫下具有極佳的硬度。化學式中「a」、「b」、「c」及「d」之總和為1。

組份(B)為改良本發明組合物之處理特性及調整所得硬化產品之硬度之組份，及為其所含矽原子不超過10個之有機聚矽氧烷，其中所有與矽鍵結之有機基團之30至60莫耳%為 C_{2-6} 烯基。組份(B)中之烯基可為(例如)乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。對組份(B)中除烯基外之與矽鍵結之有機基團無特殊限制及可為(例如)甲基及苯基，其中甲基為較佳。所有與矽鍵結之有機基團之30至60莫耳%為 C_{2-6} 烯基。基於此之原因如下：所得硬化產品在烯基含量至少大如所指明範圍的下限時具有極佳的硬度，同時，所得硬化產品在烯基含量小於或等於所指明範圍的上限時具有極佳的機械強度。矽原子數不超過10個，及基於此之原因為組合物在矽原子數不超過10個時顯示黏度極佳。

該組份(B)可為(例如)1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、肆(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷、甲基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷及苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷。

本發明組合物中組份(B)之含量為以每100質量份組份(A)表示的量，該量在5至50質量份範圍，及較佳為在5至40質量份範圍的量。基於此之原因如下：組合物在組份(B)含量至少大如所指明範圍的下限時顯示黏度極佳。同時，所得硬化產品在組份(B)含量小於或等於所指明範圍的上限時顯示機械強度極佳。

組份(C)為用於調整本發明組合物之黏度及所得硬化產品之硬度及機械強度之可選組份，及為由以下通式表示之有機聚矽氧烷：



化學式中 R^3 各自獨立地為苯基、 C_{1-6} 烷基或 C_{2-6} 烯基。由 R^3 表示之烷基可為(例如)甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。由 R^3 表示之烯基可為(例如)乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。化學式中由 R^3 表示之所有基團之苯基含量在30至70莫耳%範圍及較佳在40至60莫耳%範圍。基於此之原因如下：所得硬化產品在苯基含量至少大如所指明範圍的下限時具有極佳的機械強度，同時，所得硬化產品在苯基含量小於或等於所指明範圍的上限時顯示硬度極佳。此外，化學式中由 R^3 表示之所有基團中之至少一者為烯基，因為烯基之存在可使得該組份藉由硬化反應而併入之故。

化學式中「m」為10至100之整數及較佳為10至50之整數。基於此之原因如下：所得硬化產品在「m」至少大如所指明範圍的下限時顯示機械強度極佳，同時，所得組合

物在「m」小於或等於所指明範圍的上限時顯示處理特性極佳。

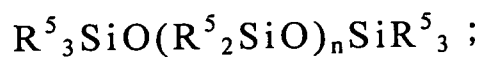
本發明組合物中組份(C)之含量為以每100質量份組份(A)表示的量，在0至40質量份範圍及較佳在0至20質量份範圍。基於此之原因如下：所得硬化產品在組份(C)含量小於或等於所指明範圍的上限時顯示硬度極佳。

組份(D)為用於本發明組合物之交聯劑，及為一分子中具有至少2個矽鍵結氫原子之有機聚矽氧烷，其中所有與矽鍵結之有機基團之20至70莫耳%為苯基。每分子的組份(D)含有至少2個矽鍵結氫原子，因為彼等可給予滿意的硬化誘導交聯且得到具有極佳硬度之硬化產品之故。組份(D)中之與矽鍵結之有機基團可為(例如)不含脂族不飽和鍵之單價烴基，例如，烷基，諸如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、環戊基、環己基及環庚基；芳基，諸如苯基、甲苯基及二甲苯基；及芳烷基，諸如苄基及苯乙基，其中苯基及C₁₋₆烷基為較佳。組份(D)中所有與矽鍵結之有機基團之20至70莫耳%為苯基。基於此之原因如下：所得硬化產品在苯基含量至少大如所指明範圍的下限時，於高溫下具有極佳的機械強度，同時，所得硬化產品在苯基含量小於或等於所指明範圍的上限時具有極佳的機械強度。

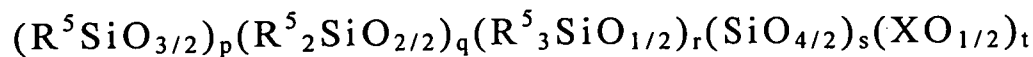
組份(D)可為(例如)有機三矽氧烷，具有以下通式：



直鏈有機聚矽氧烷，具有以下通式：



及支鏈有機聚矽氧烷，具有以下平均單元化學式：



化學式中 R^4 各自獨立地為苯基或 C_{1-6} 烷基。由 R^4 表示之烷基可為(例如)甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。另外，由 R^4 表示之所有基團之苯基含量在30至70莫耳%範圍。

化學式中 R^5 各自獨立地為氫原子、苯基或 C_{1-6} 烷基，及化學式中由 R^5 表示之所有基團中之至少兩者為氫原子。由 R^5 表示之烷基可為(例如)甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。由 R^5 表示之所有基團之苯基含量(氫原子除外)在30至70莫耳%範圍。

化學式中「n」為5至1,000之整數。化學式中「p」為正數；「q」為0或正數；「r」為0或正數；「s」為0或正數；「t」為0或正數；「q/p」為範圍在0至10之數值；「r/p」為範圍在0至5之數值；「s/(p+q+r+s)」為範圍在0至0.3之數值；及「t/(p+q+r+s)」為範圍在0至0.4之數值。

該組份(D)之所有或主要部分較佳為具有以下通式之有機三矽氧烷：



且該有機三矽氧烷較佳佔組份(D)之至少50質量%。

本發明組合物中組份(D)之含量為基於組份(A)、(B)及(C)之烯基總量每1莫耳來表示的量，該組份中可提供0.5至2莫耳矽鍵結氫原子及較佳0.5至1.5莫耳矽鍵結氫原子。基

於此之原因如下：所得硬化產品於組份(D)含量在所指明範圍時顯示硬度極佳。

組份(E)為用於加速使組份(A)、(B)及(C)中之烯基與組份(D)中之矽鍵結氫原子間發生矽氫化反應之矽氫化反應觸媒。組份(E)可為(例如)鉑觸媒、銨觸媒及鈀觸媒，且鉑觸媒為較佳，因為鉑觸媒可實質上加速使本發明組合物硬化。該等鉑觸媒可為(例如)經細切之鉑粉末、氯鉑酸、氯鉑酸之醇溶液、鉑-烯基矽氧烷錯合物、鉑-烯烴錯合物及鉑-羰基錯合物，且鉑-烯基矽氧烷錯合物為特佳。烯基矽氧烷可為(例如)1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、藉由以(例如)乙基或苯基置換前述烯基矽氧烷中之一部分甲基所得到的烯基矽氧烷及藉由以(例如)烯丙基或己烯基置換前述烯基矽氧烷中之乙烯基所得到的烯基矽氧烷。1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷為特佳，因為對應之鉑-烯基矽氧烷錯合物具有極佳的穩定性。此外，該鉑-烯基矽氧烷錯合物之穩定性可藉由對該錯合物添加烯基矽氧烷而增強，諸如1,3-二乙烯基-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、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷等，或添加有機矽氧烷寡聚物而增強，諸如二甲基矽氧烷寡聚物等，因此該添加為較佳；添加烯基矽氧烷為特佳。

本發明組合物中組份(E)之含量為足以加速組份(A)、(B)

及(C)中之烯基與組份(D)中之矽鍵結氫原子間之矽氫化反應的量，但沒有另外特定限制。參照本發明組合物表示之本發明組合物中組份(E)之含量較佳為於該組份中提供0.01至500質量-ppm金屬原子的量，更佳為於該組份中提供0.01至100質量-ppm金屬原子的量，及特佳為於該組份中提供0.01至50質量-ppm金屬原子的量。基於此之原因如下：所得組合物在組份(E)含量至少大如所指明範圍的下限時顯示極佳硬化，同時，所得硬化產品色彩之產生在組份(E)含量小於或等於所指明範圍的上限時受到抑制。

組份(F)為用於賦予白色給本發明組合物及硬化產品因而提高光反射率之白色顏料。組份(F)可為(例如)金屬氧化物，諸如氧化鈦、氧化鋁、氧化鋅、氧化鋯及氧化鎂，及硫酸鋇及硫酸鋅，其中氧化鈦及氧化鋅為特佳。

雖然對組份(F)之平均粒度或形狀並無限制，但平均粒度較佳在0.05至10.0 μm 範圍及更佳在0.1至5.0 μm 範圍。可使用已接受(例如)矽烷偶聯劑、二氧化矽或氧化鋁表面處理，以增強與樹脂或無機填充物之相容性及分散性之白色顏料。

基於組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)總量每100質量份表示之本發明組合物中組份(F)之含量為至少25質量份及較佳為至少30質量份。基於此之原因如下：所得硬化產品在組份(F)含量至少大如前述下限時顯示光反射率極佳。

組份(G)為非球形二氧化矽或玻璃纖維及其之添加係為使得本發明硬化產品之線性熱膨脹係數最小化因而改良

尺寸穩定性。組份(G)所包含之非球形二氧化矽可為(例如)石英粉及玻璃珠，其中石英粉為較佳。玻璃纖維可為(例如)切碎玻璃纖維及研磨玻璃纖維，其中研磨玻璃纖維為較佳。

雖然對組份(G)所包含之非球形二氧化矽之平均粒度並無限制，但平均粒度較佳在0.1至20 μm 範圍及更佳在0.5至10 μm 範圍。雖然對組份(G)所包含之玻璃纖維之形狀並無限制，但纖維直徑較佳在1至50 μm 範圍及更佳在5至20 μm 範圍及纖維長度較佳在5至500 μm 範圍及更佳在10至300 μm 範圍。

基於組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)總量每100質量份表示之本發明組合物中組份(G)之含量為至少20質量份及較佳為至少25質量份。基於此之原因如下：所得硬化產品在組份(G)含量至少大如前述下限時具有低的線性熱膨脹係數及極佳的尺寸穩定性。

組份(H)為球形二氧化矽，其目的係改善因本發明組合物之黏度增加所引起的可加工性之減小。組份(H)可為(例如)用於乾式法之二氧化矽、用於溼式法之二氧化矽、熔融二氧化矽及用於爆燃法之二氧化矽，其中熔融二氧化矽為較佳，因為其展現填入本發明組合物能力極佳。

雖然對組份(H)之粒度並無限制，但平均粒度較佳在0.1至50 μm 範圍及更佳在0.5至20 μm 範圍。

基於組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)總量每100質量份表示之本發明組合物中組份(H)之含量為至少20質量份及較

佳為至少30質量份。基於此之原因為所得組合物在組份(H)含量至少大如所指明下限時顯示黏度極佳。

基於組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)總量每100質量份表示之本發明組合物中組份(F)、(G)及(H)之總體含量不超過300質量份及較佳不超過250質量份。所得組合物在組份(F)、(G)及(H)之總體含量不超過所指明上限時具有極佳的黏度。

本發明組合物包含已在前面所述之組份(A)至(H)，然可包含另一選用組份反應抑制劑，例如：炔醇，諸如1-乙炔基-1-環己醇、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；烯炔化合物，諸如3-甲基-3-戊烯-1-炔及3,5-二甲基-3-己烯-1-炔；以及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷及苯并三唑。雖然對該反應抑制劑之含量並無限制，但其含量較佳相對本發明組合物在1至5,000質量-ppm範圍內。

本發明之組合物較佳亦包含黏著促進劑，以在使該組合物硬化期間額外改善對該組合物所接觸之基板之黏著性。該黏著促進劑可為(例如)具有約4至20個矽原子及直鏈結構、支鏈結構或環狀結構之有機矽烷或有機矽氧烷寡聚物，其中任一結構均含有三烷氧基矽氧基(例如，三甲氧基矽氧基或三乙氧基矽氧基)或三烷氧基甲矽烷基烷基(例如，三甲氧基甲矽烷基乙基或三乙氧基甲矽烷基乙基)及氫矽烷基或烯基(例如，乙烷基或烯丙基)；具有約4至20個

矽原子及直鏈結構、支鏈結構或環狀結構之有機矽烷或有機矽氧烷寡聚物，其中任一結構均含有三烷氧基矽氧基或三烷氧基甲矽烷基烷基及甲基丙烯醯氧烷基(例如，3-甲基丙烯醯氧丙基)；具有約4至20個矽原子及直鏈結構、支鏈結構或環狀結構之有機矽烷或有機矽氧烷寡聚物，其中任一結構均含有三烷氧基矽氧基或三烷氧基甲矽烷基烷基及具有環氧官能基之烷基(例如，3-縮水甘油醚氧基丙基、4-縮水甘油醚氧基丁基、2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-(3,4-環氧基環己基)丙基)；胺基烷基三烷氧基矽烷與具有環氧官能基之烷基三烷氧基矽烷之反應產物；及具有環氧官能基之聚矽酸乙酯。明確言之，黏著促進劑可為(例如)乙烯基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、氫三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油醚氧丙基三乙氧基矽烷與3-胺基丙基三乙氧基矽烷之反應產物、矽醇基封端之甲基乙烯基矽氧烷寡聚物與3-縮水甘油醚氧丙基三甲氧基矽烷之縮合反應產物、矽醇基封端之甲基乙烯基矽氧烷寡聚物與3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷之縮合反應產物及參(3-三甲氧基甲矽烷基丙基)異氰尿酸酯。

於不損害本發明標的之範圍內，本發明組合物亦可包含作為其他可選組份者，(例如)以下：除了非球形二氧化

矽、玻璃纖維及球形二氧化矽之外之無機填充物；有機樹脂(諸如聚甲基丙烯酸酯樹脂、矽酮樹脂等)之經細切粉末；脫模劑，諸如棕櫚蠟、金屬硬脂酸鹽或甲基矽酮油；熱穩定劑；阻燃劑；溶劑等。

雖然對本發明組合物於25℃下之黏度並無特殊限制，但該黏度較佳在5至200 Pa·s範圍，更佳在5至120 Pa·s範圍，及特佳在10至80 Pa·s範圍。基於此之原因如下：在黏度至少大如所指明範圍的下限時，在所實施之模製操作中產生毛邊之情況受抑制，同時，所得組合物在黏度小於或等於所指明範圍的上限時顯示處理特性極佳。

雖然對本發明組合物所得硬化產品之硬度並無特殊限制，但JIS K 7215-1986，「Testing methods for durometer hardness of plastics」中所指明的D型硬度計硬度較佳為至少60，更佳為至少65，及特佳為至少70。基於此之原因如下：在硬度至少大如所指明下限時，硬化產品之尺寸穩定性改良及硬化產品出現變形之情況受抑制。另外，儘管對本發明組合物之硬化產品之彎曲強度並無特殊限制，但JIS K 6911-1995，「Testing methods for thermosetting plastics」中所指明的彎曲強度較佳為至少5 MPa，更佳為至少7 MPa，及特佳為至少10 MPa。基於此之原因如下：在撓曲強度至少大如以上所指明下限時，硬化產品具有較佳的機械強度及出現(例如)裂紋之情況受抑制。

雖然對得自本發明組合物之硬化產品之反射率並無特殊限制，但依據JIS K 7375：2008，「Plastics -- Determination

of total luminous transmittance and reflectance」中所指明方法而測得之總光反射係數較佳為至少80%及特佳為至少90%。雖然對得自本發明組合物之硬化產品之線性熱膨脹係數亦無特殊限制，依據JIS K 7197-1991，「Testing method for linear thermal expansion coefficient of plastics by thermomechanical analysis」中所指明方法而測得之線性熱膨脹係數較佳不超過200 ppm/°C，該值表示在25至200°C溫度範圍之平均值，及特佳不超過150 ppm/°C，該值為在25至200°C溫度範圍之平均值。

本發明組合物之硬化反應會在室溫或於加熱下進行，但較佳進行加熱以實現快速硬化。此加熱溫度較佳在50至200°C範圍及更佳在100至150°C範圍。本發明組合物之模製方法可為(例如)轉移模製、射出模製或壓縮模製。

現欲明確論述本發明之硬化產品。

藉由使上文所述組合物硬化來提供本發明之硬化產品。本發明之硬化產品較佳具有如上文所述的特性。

現欲詳細論述本發明之光半導體裝置。

本發明光半導體裝置之特徵在於該光半導體裝置中之光反射材料係藉由使上文所述組合物硬化所獲得的硬化產品來形成的。此種光半導體裝置可為(例如)發光二極體(LED)。該光半導體裝置中之光反射材料亦可作用為供光半導體裝置用之框架材料(封裝材料)。

圖1提供本發明光半導體裝置一實例之表面安裝式LED之橫截面視圖。於圖1所示之LED中，光半導體元件1藉晶

粒接合材料晶粒接合至一引線框架2上及該光半導體元件1為藉接合線4、4'線接合至該引線框架2、3上。光反射材料5包含自上文所述硬化性矽酮組合物形成之硬化產品，除其上部之外皆處在該光半導體元件1之周邊上，及該光半導體元件1藉由密封劑6密封位於該光反射材料5中。

下述方法為產製圖1所示表面安裝式LED之方法之一實例：(1)藉由對硬化性矽酮組合物進行轉移模製或壓縮模製，將光反射材料5形成為具有引線框架2及3之單一物件之步驟；(2)利用晶粒接合材料使光半導體元件1晶粒接合於該引線框架2上之步驟；(3)利用接合線4及4'將該光半導體元件1線接合至該等引線框架2及3之步驟；及(4)藉由密封劑6密封該光半導體元件1之步驟。

實例

將藉由實例來詳細論述硬化性矽酮組合物、其硬化產品及本發明之光半導體裝置。黏度為於25°C之值。於化學式中，Me、Ph及Vi分別表示甲基、苯基及乙烯基。硬化產品之硬度藉由JIS K 7215-1986，「Testing methods for durometer hardness of plastics」中所指明的D型硬度計測得。硬化產品之彎曲強度依據JIS K 6911-1995，「Testing methods for thermosetting plastics」中所指明的方法測得。硬化產品之總光反射係數依據JIS K 7375:2008，「Plastics -- Determination of total luminous transmittance and reflectance」中所指明的方法測得。對於硬化產品之線性熱膨脹係數，依據JIS K 7197-1991，「Testing

method for linear thermal expansion coefficient of plastics by thermomechanical analysis」中所指明的方法測得在25至200°C範圍之平均線性熱膨脹係數。

[實例1]

具有39 Pa·s之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100質量份之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：

$(\text{MeViSiO}_{2/2})_{0.15} (\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.15} (\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_{0.30} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.40} (\text{HO}_{1/2})_{0.04}$ ；
25質量份之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷，其具有以下化學式：

$(\text{MeViSiO})_4$ ；
55.6質量份之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：

$(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$ ，
其量為對每1莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供0.9莫耳矽鍵結氫原子；鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供3.5質量-ppm鉑金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供200質量-ppm；100質量份具有0.2 μm之平均初級粒度之氧化鈦(SX-3103，來自Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)；135質量份具有5 μm之平均粒度之碾碎石英粉(Crystalite VX-52，來自Tatsumori Ltd.)；及110質量份具有15 μm之平均

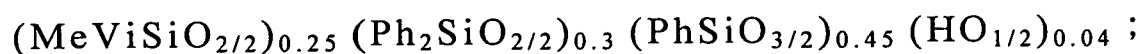
粒度之球形二氧化矽(HS-202，來自Nippon Steel Materials Co., Ltd., Micron Co.)。

藉由在150°C將該組合物加熱2小時形成硬化產品。該硬化產品具有75之D型硬度計硬度、7.0 MPa之彎曲強度、94.5%之總光反射係數及121 ppm/°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。於該加熱之後，硬化產品具有78之D型硬度計硬度及94.2%之總光反射係數。

爲了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於120°C下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時達成極佳之模製，不含毛邊及孔隙。

[實例2]

具有9.4 Pa·s之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100質量份之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



37.5質量份之苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷，其具有以下化學式：

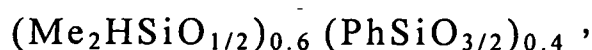


87質量份之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：



其量為對每1莫耳甲基乙炔基苯基聚矽氧烷及苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量於該組份中提供1.0

莫耳矽鍵結氫原子；10質量份之含SiH之甲基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均化學式單元：



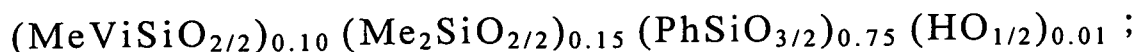
其量為對每1莫耳甲基乙炔基苯基聚矽氧烷及苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量於該組份中提供0.1莫耳矽鍵結氫原子；鉑/1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供3.5質量-ppm鉑；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供200質量-ppm；80質量份具有0.24 μm 之平均初級粒度之氧化鈦(Tipaque R-630，來自Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.)；65質量份具有5 μm 之平均粒度之碾碎石英粉(MIN-U-SIL#5，來自Hayashi-Kasei Co., Ltd.)；及135質量份具有30 μm 之平均粒度之球形二氧化矽(FB-570，來自Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)。

硬化產品藉由在150°C將該組合物加熱2小時形成。該硬化產品具有80之D型硬度計硬度、21 MPa之彎曲強度、94.5%之總光反射係數及94 ppm/°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。於該加熱之後，硬化產品具有81之D型硬度計硬度及94.4%之總光反射係數。

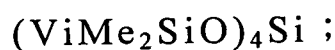
爲了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於120°C下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時達成極佳之模製，不含毛邊及孔隙。

[實例 3]

具有 130 Pa·s 之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100 質量份之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



37.5 質量份之肆(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷，其具有以下化學式：



92 質量份之 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙炔基苯基聚矽氧烷及肆(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量於該組份中提供 1.1 莫耳矽鍵結氫原子；鉍 / 1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之 1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供 3.5 質量 -ppm 鉍金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供 200 質量 -ppm；80 質量份具有 0.24 μm 之平均初級粒度之氧化鈦 (Tioxide R-630，來自 Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.)；65 質量份具有 20 μm 之平均切割長度及 3 μm 之平均纖維直徑之研磨玻璃纖維 (MF03JB1-20，來自 Asahi Fiber Glass Co., Ltd.)；及 135 質量份具有 15 μm 之平均粒度之球形二氧化矽 (HS-202，來自 Nippon Steel Materials Co., Ltd., Micron Co.)。

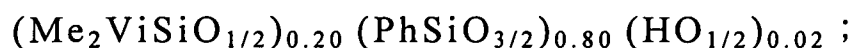
硬化產品藉由在 150°C 將該組合物加熱 2 小時形成。該硬

化產品具有82之D型硬度計硬度、16 MPa之彎曲強度、93.3%之總光反射係數及97 ppm /°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。於該加熱之後，硬化產品具有85之D型硬度計硬度及92.0%之總光反射係數。

爲了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於120°C下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時達成極佳之模製，不含毛邊及孔隙。

[實例4]

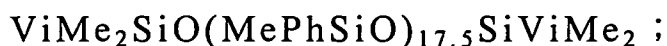
具有100 Pa·s之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下組分混合而製得：100質量份之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



8質量份之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧基，其具有以下化學式：



20質量份之具有二甲基乙炔基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷，其具有以下化學式：

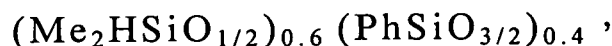


35質量份之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：



其量為對每1莫耳甲基乙炔基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷及具有二甲基乙炔基矽氧

基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量時於該組份中提供0.8莫耳矽鍵結氫原子；7.5質量份之含SiH之甲基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



其量為對每1莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供0.2莫耳矽鍵結氫原子；鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量為相對本發明組合物提供5質量-ppm鉑金屬；1-乙炔基-1-環己醇，其量為相對本發明組合物提供250質量-ppm；110質量份具有0.2 μm 之平均初級粒度之氧化鈦(SX-3103，來自Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)；100質量份具有5 μm 之平均粒度之碾磨石英粉(Silicic SAB-500，來自Yamamori Tsuchimoto Mining Co., Ltd.)；及180質量份具有15 μm 之平均粒度之球形二氧化矽(HS-202，來自Nippon Steel Materials Co., Ltd., Micron Co.)。

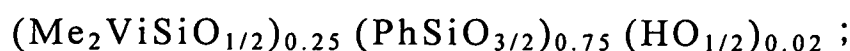
硬化產品藉由在150°C將該組合物加熱2小時形成。該硬化產品具有84之D型硬度計硬度、19 MPa之彎曲強度、95.3%之總光反射係數及76 ppm/°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。於該加熱之後，硬化產品具有86之D型硬度計硬度及94.6%之總光反射係數。

為了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於

120°C 下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時達成極佳之模製，不含毛邊及孔隙。

[實例 5]

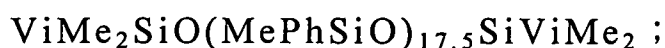
具有 62 Pa·s 之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100 質量份之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



12 質量份之 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷，其具有以下化學式：



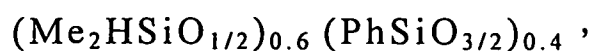
15 質量份之具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷，其具有以下化學式：



55 質量份之 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供 0.9 莫耳矽鍵結氫原子；4.5 質量份之含 SiH 之甲基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及具有二甲基乙烯基矽

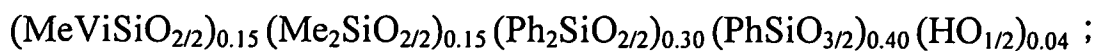
氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供0.1莫耳矽鍵結氫原子；鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供5質量-ppm鉑金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供250質量-ppm；120質量份具有0.2 μm 之平均初級粒度之氧化鈦(SX-3103，來自 Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)；120質量份具有5 μm 之平均粒度之碾磨石英粉(Silicic SAB-500，來自 Yamamori Tsuchimoto Mining Co., Ltd.)；及120質量份具有30 μm 之平均粒度之球形二氧化矽(FB-570，來自 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)。

硬化產品藉由在150°C將該組合物加熱2小時形成。該硬化產品具有81之D型硬度計硬度、14 MPa之彎曲強度、94.2%之總光反射係數及103 ppm/°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。於該加熱之後，硬化產品具有83之D型硬度計硬度及94.2%之總光反射係數。

爲了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於120°C下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時達成極佳之模製，不含毛邊及孔隙。

[比較例1]

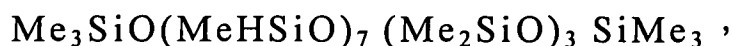
具有34 Pa·s之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100質量份之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



25質量份之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷，其具有以下化學式：



48質量份之具有三甲基矽氧基末端之甲基氫矽氧烷/二甲基矽氧烷共聚物，其具有以下化學式：



其量為對每1莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供0.9莫耳矽鍵結氫原子；鉕/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供3.5質量-ppm鉕金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供200質量-ppm；100質量份具有0.2 μm 之平均初級粒度之氧化鈦(SX-3103，來自Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)；135質量份具有5 μm 之平均粒度之碾磨石英粉(Crystalite VX-52，來自Tatsumori Ltd.)；及110質量份具有15 μm 之平均粒度之球形二氧化矽(HS-202，來自Nippon Steel Materials Co., Ltd., Micron Co.)。

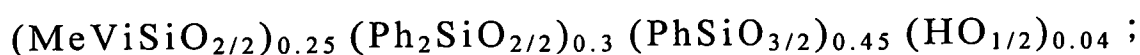
硬化產品藉由在150°C將該組合物加熱2小時形成。該硬化產品具有78之D型硬度計硬度、3.1 MPa之彎曲強度、92.5%之總光反射係數及117 ppm/°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。於該加熱之後，硬化產品具有88之D型硬度計硬度及83.5%之總光反射

係數。

爲了製得圖 1 所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於 120°C 下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時，光反射材料中產生許多裂紋。

[比較例 2]

具有 260 Pa·s 之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100 質量份之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



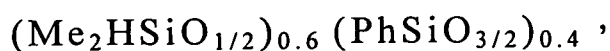
3 質量份之苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷，其具有以下化學式：



34.8 質量份之 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷及苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷中之乙烯基總量於該組份中提供 1.0 莫耳矽鍵結氫原子；4 質量份之含 SiH 之甲基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷及苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷中之乙烯基總量於該組份中提供 0.1 莫耳矽鍵結氫原子；鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相

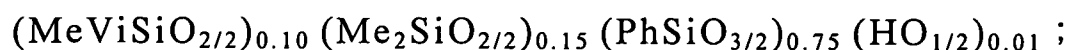
對本發明組合物其量可提供3.5質量-ppm鉍金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供200質量-ppm；80質量份具有0.24 μm 之平均初級粒度之氧化鈦(Tipaque R-630，來自Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.)；65質量份具有5 μm 之平均粒度之研磨石英粉(MIN-U-SIL#5，來自Hayashi-Kasei Co., Ltd.)；及135質量份具有30 μm 之平均粒度之球形二氧化矽(FB-570，來自Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha)。

因該組合物之黏度過高而極難達成均勻模製。

另外，爲了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於120°C下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時，光反射材料之內部產生許多孔隙。

[比較例3]

具有12 Pa·s之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100質量份之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均化學式單元：



55質量份之肆(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷，其具有以下化學式：



120質量份之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：



其量為對每1莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷及肆(二甲基乙

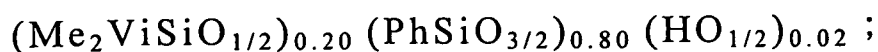
烯基矽氧基)矽烷中之乙烯基總量於該組份中提供1.1莫耳矽鍵結氫原子；鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供3.5質量-ppm鉑金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供200質量-ppm；80質量份具有0.24 μm 之平均初級粒度之氧化鈦(Tipaque R-630，來自Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.)；65質量份具有20 μm 之平均切割長度及3 μm 之平均纖維直徑之研磨玻璃纖維(MF03JB1-20，來自Asahi Fiber Glass Co., Ltd.)；及135質量份具有15 μm 之平均粒度之球形二氧化矽(HS-202，來自Nippon Steel Materials Co., Ltd., Micron Co.)。

硬化產品藉由在150°C將該組合物加熱2小時形成。該硬化產品具有89之D型硬度計硬度、2.2 MPa之彎曲強度、93.8%之總光反射係數及84 ppm/°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。藉由加熱，於該硬化產品中產生許多裂紋。

爲了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於120°C下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時，光反射材料中產生許多裂紋。

[比較例4]

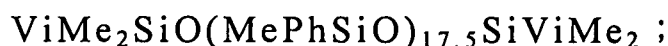
具有100 Pa·s之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100質量份之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



8 質量份之 1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷，其具有以下化學式：

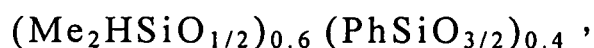


20 質量份之具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷，其具有以下化學式：



35 質量份之 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式： $(\text{HMe}_2\text{SiO})_2\text{SiPh}_2$ ，

其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供 0.8 莫耳矽鍵結氫原子；7.5 質量份之含 SiH 之甲基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供 0.2 莫耳矽鍵結氫原子；鉑/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供 5 質量 -ppm 鉑金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供 250 質量 -ppm；40 質量份具有 0.2 μm 之平均初級粒度之氧化鈦 (SX-3103，來自 Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)；170 質量份具有 5 μm 之平均粒度之碾磨石英粉 (Silicic SAB-500，來自

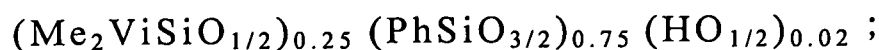
Yamamori Tsuchimoto Mining Co., Ltd.)；及250質量份具有15 μm 之平均粒度之球形二氧化矽(HS-202，來自Nippon Steel Materials Co., Ltd., Micron Co.)。

硬化產品藉由在150°C將該組合物加熱2小時形成。該硬化產品具有76之D型硬度計硬度、11 MPa之彎曲強度、78.2%之總光反射係數及76 ppm/°C之線性熱膨脹係數。再於200°C下將該硬化產品加熱1,000小時。於該加熱之後，硬化產品具有81之D型硬度計硬度及43.5%之總光反射係數。

爲了製得圖1所示之光半導體裝置，使用轉移模製機於120°C下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；雖然在此完成時達成極佳之模製，但光反射材料並非具有滿意的白度。

[比較例5]

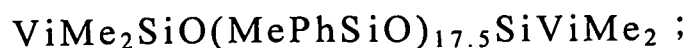
具有450 Pa·s之黏度之硬化性矽酮組合物藉由將以下混合製得：100質量份之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



12質量份之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷，其具有以下化學式：



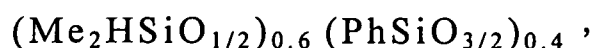
15質量份之具有二甲基乙炔基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷，其具有以下化學式：



55 質量份之 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷，其具有以下化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供 0.9 莫耳矽鍵結氫原子；4.5 質量份之含 SiH 之甲基苯基聚矽氧烷，其具有以下平均單元化學式：



其量為對每 1 莫耳甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及具有二甲基乙烯基矽氧基末端之聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量於該組份中提供 0.1 莫耳矽鍵結氫原子；鉬/1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷之 1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，相對本發明組合物其量可提供 5 質量 -ppm 鉬金屬；1-乙炔基-1-環己醇，相對本發明組合物其量可提供 250 質量 -ppm；120 質量份具有 0.2 μm 之平均初級粒度之氧化鈦 (SX-3103，來自 Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)；240 質量份具有 5 μm 之平均粒度之碾磨石英粉 (Silicic SAB-500，來自 Yamamori Tsuchimoto Mining Co., Ltd.)；及 240 質量份具有 15 μm 之平均粒度之球形二氧化矽 (HS-202，來自 Nippon Steel Materials Co., Ltd., Micron Co.)。

因該組合物之黏度過高而極難達成均勻模製。

另外，為了製得圖 1 所示之光半導體裝置，使用轉移模

製機於120℃下將該組合物模製成具有引線框架之單一物件；在此完成時，光反射材料之內部產生許多孔隙。

工業適用範圍

本發明之硬化性矽酮組合物具有極佳的造模性及在硬化時防止出現熱-及/或光-感應所致之機械強度衰減及熱-及/或光-感應變色作用，及基於此等原因，極其適用於作為用於模製供發光二極體用白色框架之材料之應用。

【圖式簡單說明】

圖1為本發明光半導體裝置之實例LED之橫截面視圖。

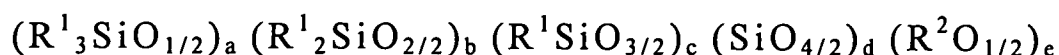
【主要元件符號說明】

- | | |
|----|----------------|
| 1 | 光半導體元件 |
| 2 | 引線框架 |
| 3 | 引線框架 |
| 4 | 接線 |
| 4' | 接線 |
| 5 | 包含矽酮硬化產品之光反射材料 |
| 6 | 密封劑 |

七、申請專利範圍：

1. 一種硬化性矽酮組合物，其包含：

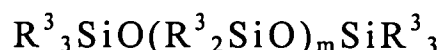
(A) 100質量份之有機聚矽氧烷，其由以下平均單元化學式表示：



其中 R^1 各自獨立地為苯基、 C_{1-6} 烷基或 C_{2-6} 烯基；然而，由 R^1 表示之所有基團之30至80莫耳%為苯基及由 R^1 表示之所有基團之5至20莫耳%為烯基； R^2 為氫原子或 C_{1-6} 烷基；及「a」、「b」、「c」、「d」及「e」為各自滿足以下之數值： $0 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq b \leq 0.7$ ， $0.3 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ ，且 $a+b+c+d=1$ ；

(B) 5至50質量份之有機聚矽氧烷，其所含矽原子不超過10個，其中所有與矽鍵結之有機基團之30至60莫耳%為 C_{2-6} 烯基；

(C) 0至40質量份之有機聚矽氧烷，其由以下通式表示：



其中 R^3 各自獨立地表示苯基、 C_{1-6} 烷基或 C_{2-6} 烯基；然而，由 R^3 表示之所有基團之30至70莫耳%為苯基及由 R^3 表示之所有基團中之至少一者為烯基；及「m」為10至100之整數；

(D) 有機聚矽氧烷，其一分子中具有至少2個矽鍵結氫原子，其中所有與矽鍵結之有機基團之20至70莫耳%為苯基，其量為對每1莫耳組份(A)、(B)及(C)中之烯基

總量於該組份中提供0.5至2莫耳矽鍵結氫原子；

(E) 矽氫化反應觸媒，其量足以加速組份(A)、(B)及(C)中之烯基與組份(D)中之矽鍵結氫原子之間之矽氫化反應；

(F) 白色顏料，其量為相對每100質量份組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)之總量至少25質量份；

(G) 非球形二氧化矽或玻璃纖維，其量為相對每100質量份組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)之總量至少20質量份；及

(H) 球形二氧化矽，其量為相對每100質量份組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)之總量至少20質量份，

其中，相對每100質量份組份(A)、(B)、(C)、(D)及(E)之總量，組份(F)、(G)及(H)之總體含量不超過300質量份。

2. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其具有25°C時為5至200 Pa·s之黏度。
3. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其經硬化形成具有至少60之D型硬度計硬度及至少5 MPa之彎曲強度之硬化產品。
4. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其經硬化形成具有至少80%之總光反射係數之硬化產品。
5. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其經硬化形成在25至200°C範圍內具有不超過200 ppm/°C之平均線性熱膨脹係數之硬化產品。

6. 一種硬化產品，其係藉由使如請求項1至5中任一項之硬化性矽酮組合物硬化來提供。
7. 一種光半導體裝置，其特徵係具有由自如請求項1至5中任一項之硬化性矽酮組合物之硬化產品所形成之光反射材料。

八、圖式：

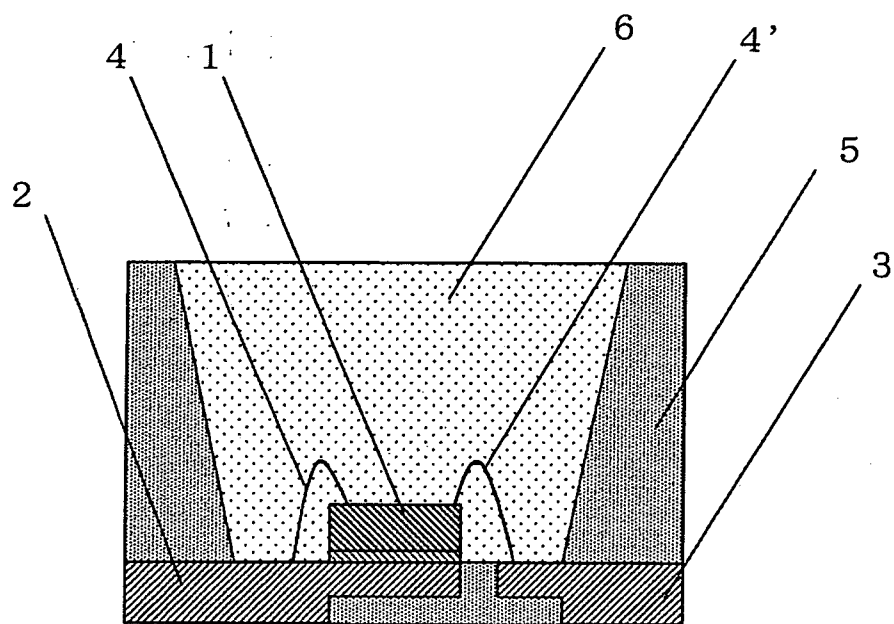


圖 1