



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201333119 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102104073

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/04 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K7/18 (2006.01)

H01L33/60 (2010.01)

(30)優先權：2012/02/02 日本

2012-021280

(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：吉武誠 YOSHITAKE, MAKOTO (JP)；山崎亮介 YAMAZAKI, RYOSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 38 頁

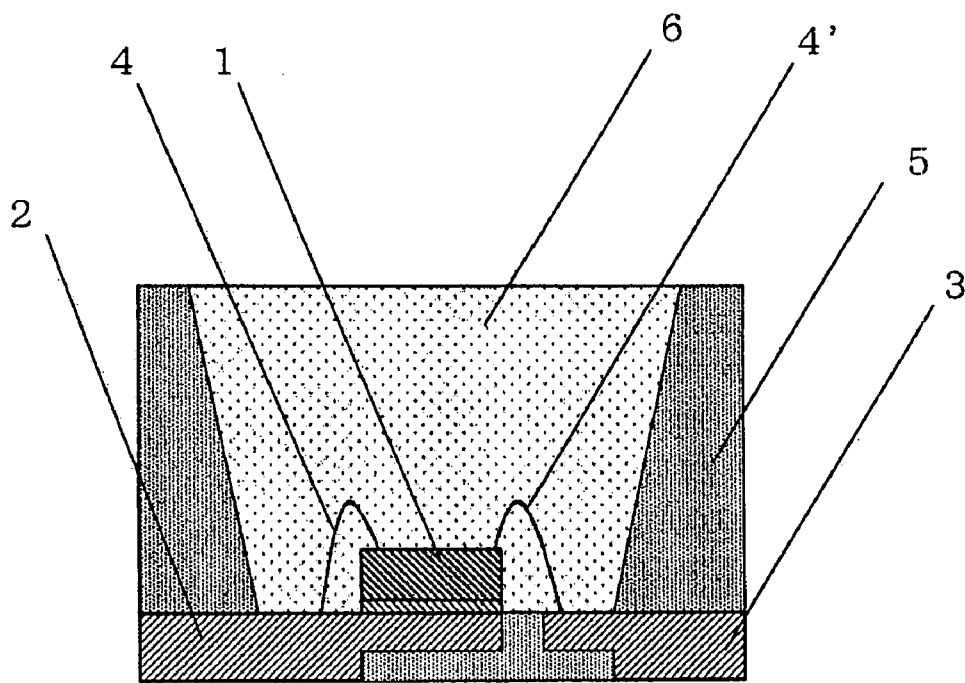
(54)名稱

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

本發明係關於硬化性矽酮組合物，其包含：(A)由平均單元式代表之有機聚矽氧烷；(B)具有 10 個或更少矽原子之有機聚矽氧烷，其中所有結合矽原子之有機基團之 30 莫耳%至 60 莫耳%係具有 2 個至 6 個碳之烯基；(C)由通式代表之有機聚矽氧烷；(D)在一分子中具有至少 2 個結合矽原子之氫原子之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團中之苯基含量係 20 莫耳%至 70 莫耳%；(E)由平均單元式代表之有機聚矽氧烷；(F)矽氫化反應觸媒；(G)白色顏料；及(H)除白色顏料以外之無機填料，該硬化性矽酮組合物具有形成硬化產品之極佳可成形性，該硬化產品幾乎不會因熱及光而導致變色及機械強度降低，具有高光反射比，具有極佳尺寸穩定性，且能夠藉由用於光半導體裝置之密封劑良好附著。



1：光半導體元件

2：引線框

3：引線框

4：打線

4'：打線

5：由硬化矽酮構成之
光反射材料

6：密封劑



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201333119 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102104073

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/04 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

C08K3/36 (2006.01)

C08K7/18 (2006.01)

H01L33/60 (2010.01)

(30)優先權：2012/02/02

日本

2012-021280

(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：吉武誠 YOSHITAKE, MAKOTO (JP)；山崎亮介 YAMAZAKI, RYOSUKE (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：1 共 38 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

本發明係關於硬化性矽酮組合物，其包含：(A)由平均單元式代表之有機聚矽氧烷；(B)具有 10 個或更少矽原子之有機聚矽氧烷，其中所有結合矽原子之有機基團之 30 莫耳%至 60 莫耳%係具有 2 個至 6 個碳之烯基；(C)由通式代表之有機聚矽氧烷；(D)在一分子中具有至少 2 個結合矽原子之氫原子之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團中之苯基含量係 20 莫耳%至 70 莫耳%；(E)由平均單元式代表之有機聚矽氧烷；(F)矽氫化反應觸媒；(G)白色顏料；及(H)除白色顏料以外之無機填料，該硬化性矽酮組合物具有形成硬化產品之極佳可成形性，該硬化產品幾乎不會因熱及光而導致變色及機械強度降低，具有高光反射比，具有極佳尺寸穩定性，且能夠藉由用於光半導體裝置之密封劑良好附著。

發明摘要

※ 申請案號：102104073

※ 申請日：102.2.1

※IPC 分類：

C08L83/04 (2006.01)

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08K3/22 (2006.01)

3/36 (2006.01)

7/18 (2006.01)

H01L31/06 (2006.01)

【發明名稱】

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

【中文】

本發明係關於硬化性矽酮組合物，其包含：(A)由平均單元式代表之有機聚矽氧烷；(B)具有10個或更少矽原子之有機聚矽氧烷，其中所有結合矽原子之有機基團之30莫耳%至60莫耳%係具有2個至6個碳之烯基；(C)由通式代表之有機聚矽氧烷；(D)在一分子中具有至少2個結合矽原子之氫原子之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團中之苯基含量係20莫耳%至70莫耳%；(E)由平均單元式代表之有機聚矽氧烷；(F)矽氫化反應觸媒；(G)白色顏料；及(H)除白色顏料以外之無機填料，該硬化性矽酮組合物具有形成硬化產品之極佳可成形性，該硬化產品幾乎不會因熱及光而導致變色及機械強度降低，具有高光反射比，具有極佳尺寸穩定性，且能夠藉由用於光半導體裝置之密封劑良好附著。

【英文】

A curable silicone composition comprises: (A) an organopolysiloxane represented by an average unit formula; (B) an organopolysiloxane having 10 or less silicon atoms, wherein 30 to 60 mole% of all silicon atom-bonded organic groups are alkenyl groups having from 2 to 6 carbons; (C) an organopolysiloxane represented by a general formula; (D) an organopolysiloxane having at least 2 silicon atom-bonded hydrogen atoms in a molecule, wherein the content of phenyl groups in all silicon atom-bonded organic groups in this component is 20 to 70 mole%; (E) an organopolysiloxane represented by an average unit formula; (F) a hydrosilylation reaction catalyst; (G) a white pigment; and (H) an inorganic filler other than a white pigment, has excellent formability for forming a cured product that has little discoloration and lowering of mechanical strength by heat and light, has high light reflectance, has excellent dimensional stability, and is capable of good attachment by a sealing agent used for an optical semiconductor device.

【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 |
| 3 | 引線框 |
| 4 | 打線 |
| 4' | 打線 |
| 5 | 由硬化矽酮構成之光反射材料 |
| 6 | 密封劑 |

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

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

【技術領域】

本發明涉及硬化性矽酮組合物、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。

本發明主張對於2012年2月2日提出申請之日本專利申請案第2012-021280號之優先權，其內容以引用方式併入本文中。

【先前技術】

藉由矽氫化反應硬化之硬化性矽酮組合物在光半導體裝置中之光半導體元件(例如光電耦合器、發光二極體、固態成像裝置或諸如此類)中用作保護劑、塗佈劑、透鏡模製材料、光反射材料或諸如此類。其中，用作光反射材料之組合物可例示為用於納入光半導體元件之安裝封裝之樹脂組合物，該樹脂組合物包含能進行加成反應之熱固型矽酮樹脂(其具有乙烯基或烯丙基及氫原子直接結合至矽原子之結構)、作為硬化觸媒之鉑型觸媒及白色顏料(參照日本未審查專利申請公開案第2009-21394號)；且例示為另一硬化性矽酮樹脂組合物，其包含重量平均分子量(Mw)大於或等於30,000之帶有乙烯基官能基之有機聚矽氧烷、在一分子中具有至少兩個結合矽原子之氫原子之有機氫聚矽氧烷、白色顏料、除白色顏料以外之無機填料、鉑金屬型觸媒及反應抑制劑，其中其硬化產品之可見光平均反射比大於或等於80% (參照日本未審查專利申請公開案第2011-140550號)。

該等組合物在轉移模製、射出模製或壓縮模製中具有以下問題：低模具填充、易產生空隙及溢邊(flash)及/或模具釋放性差；以及硬化速率緩慢及模製操作中之可加工性差。另外，儘管藉由使該等組合物硬化獲得之硬化產品具有幾乎不會因熱及光而導致變色之優點，但硬化產品具有高線性膨脹係數及/或低高溫機械強度之問題，以及光反射比不足及因熱或光而導致機械強度顯著降低之問題。當使用此一組合物形成光半導體裝置中與引線框接觸之光反射材料時，與引線框之黏合性較差。

本發明之一目標係提供具有極佳可成形性且形成硬化產品之硬化性矽酮組合物，該硬化產品幾乎不會因熱及光而導致變色及機械強度降低，具有高光反射比且具有極佳尺寸穩定性。本發明之另一目標係提供幾乎不會因熱及光而導致變色及機械強度降低且具有高光反射比之硬化產品。本發明之另一目標係提供具有容易結合至引線框之光反應器材料之光半導體裝置。

【發明內容】

本發明之硬化性矽酮組合物特徵性地包含：

(A) 100質量份數由以下平均單元式代表之有機聚矽氧烷：

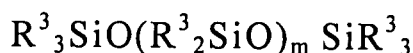


其中 R^1 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基或具有2個至6個碳之烯基，前提為所有 R^1 之30莫耳%至80莫耳%係苯基，且所有 R^1 之5莫耳%至20莫耳%係烯基； R^2 係氫原子或具有1個至6個碳之烷基；且「a」、「b」、「c」、「d」及「e」係分別滿足以下條件之數字： $0 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq b \leq 0.7$ ， $0.3 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ ，且 $a + b + c + d = 1$ ；

(B) 5質量份數至50質量份數具有10個或更少矽原子且不具有縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基之有機聚矽氧烷，其中此組份中所

有結合矽原子之有機基團之30莫耳%至60莫耳%係具有2個至6個碳之烯基；

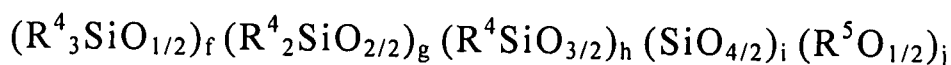
(C) 0至40質量份數由以下通式代表之有機聚矽氧烷：



其中 R^3 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基或具有2個至6個碳之烯基，前提為所有 R^3 之30莫耳%至70莫耳%係苯基，且至少一個 R^3 係烯基；且「m」係在10至100範圍中之整數；

(D)在一分子中具有至少2個結合矽原子之氫原子之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團中之20 mol%至70 mol%係苯基，此組份之量對於每1莫耳在組份(A)至(C)及組份(E)中之烯基總量提供0.5莫耳至2.0莫耳在此組份中之該等結合矽原子之氫原子；

(E)由以下平均單元式代表之有機聚矽氧烷：



其中 R^4 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基、具有2個至6個碳之烯基、縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基，前提為所有 R^4 之15莫耳%至60莫耳%係苯基，所有 R^4 之3莫耳%至30莫耳%係烯基，且所有 R^4 之5莫耳%至30莫耳%係縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基； R^5 係氫原子或具有1個至6個碳之烷基；且「f」、「g」、「h」、「i」及「j」係分別滿足以下條件之數字： $0 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g \leq 0.9$ ， $0 \leq h \leq 0.7$ ， $0 \leq i \leq 0.3$ ， $0 \leq j \leq 0.02$ 且 $f + g + h + i = 1$ ，此組份之量為每100質量份數之組份(A)至(D)之總量0.5質量份數至5.0質量份數；

(F)矽氫化反應觸媒，其量足以加速組份(A)至(C)及組份(E)中之烯基與組份(D)中結合矽原子之氫原子之間之矽氫化反應；

(G)白色顏料，其量為每100質量份數之組份(A)至(F)之總量至少25質量份數；及

(H)除白色顏料以外之無機填料，其量為每100質量份數之組份(A)至(F)之總量至少40質量份數，

其中組份(G)及(H)之總量之含量不超過每100質量份數之組份(A)至(F)之總量300質量份數。

此外，本發明硬化產品特徵性地係藉由使上述硬化性矽酮組合物硬化來提供。

此外，本發明之光半導體裝置之特徵在於包含：光半導體元件；引線框，其電連接至該元件；及光反射材料，其接觸該引線框，用於反射自該元件發射之光；其中該光反射材料係由硬化性矽酮組合物之硬化產品形成。

發明效應

本發明之硬化性矽酮組合物具有極佳可成形性且在硬化後特徵性地形成硬化產品，該硬化產品幾乎不會展現因熱或光而導致之變色或機械強度降低，且具有高光反射比及極佳尺寸穩定性。此外，本發明之硬化產品幾乎不會因熱或光而導致變色或機械強度降低且具有高光反射比。此外，在本發明之光半導體裝置中，光反射材料充分黏合至引線框。

【圖式簡單說明】

圖1係作為本發明光半導體裝置之一個實例之LED的剖視圖。

【實施方式】

首先，將詳細地解釋本發明之硬化性矽酮組合物。

組份(A)係本發明組合物之主要組份且係由以下平均單元式代表之有機聚矽氧烷：



在該式中， R^1 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基或具有2個至6個碳之烯基。 R^1 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁

基、戊基、己基、環戊基及環己基。 R^1 之烯基之實例包括乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。在該式中，所有 R^1 中之苯基含量係在30莫耳%至80莫耳%範圍中，且較佳係在40莫耳%至70莫耳%範圍中。當苯基含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。另一方面，當苯基含量小於或等於上述上限時，所得硬化產品在高溫下之硬度係優良的。此外，該式中所有 R^1 之烯基之含量係在5莫耳%至20莫耳%範圍中。當烯基之含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品在室溫下之硬度係優良的。另一方面，當烯基之含量小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。

此外，該式中之 R^2 係氫原子或具有1個至6個碳之烷基。 R^2 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及己基。

此外，在該式中，「a」係指示由通式 $R^1_3SiO_{1/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq a \leq 0.3$ 且較佳 $0 \leq a \leq 0.25$ 之數字。當「a」之值小於或等於上述上限時，所得硬化產品在室溫下之硬度係優良的。此外，「b」係指示由通式 $R^1_2SiO_{2/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq b \leq 0.7$ 且較佳 $0 \leq a \leq 0.6$ 之數字。當「b」之值小於或等於上述上限時，所得硬化產品在室溫下之硬度係優良的。此外，「c」係指示由通式 $R^1SiO_{3/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0.3 \leq c \leq 0.9$ 且較佳 $0.35 \leq c \leq 0.85$ 之數字。當「c」之值大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品在室溫下之硬度係優良的。另一方面，當「c」之值小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。此外，「d」係指示由通式 $SiO_{4/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq d \leq 0.1$ 之數字。當「d」之值小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。此外，「e」係指示由通式 $R^2O_{1/2}$ 代表之單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq e \leq$

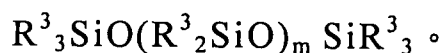
0.1之數字。當「e」之值小於或等於上述上限時，所得硬化產品在室溫下之硬度係優良的。此外，該式中「a」、「b」、「c」及「d」之總和係1。

組份(B)係用於改良本發明組合物之處置及加工性及調節所得硬化產品之硬度之組份。組份(B)係具有10個或更少矽原子且不具有縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團之30莫耳%至60莫耳%係具有2個至6個碳之烯基。組份(B)中之烯基之實例包括乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。儘管對組份(B)中除烯基以外之結合矽之有機基團無特別限制，但此基團例示為甲基及苯基，且較佳係甲基。組份(B)中所有結合矽原子之有機基團之30莫耳%至60莫耳%係具有2個至6個碳之烯基。當烯基之含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品之硬度係優良的。另一方面，當烯基之含量小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。此外，矽原子數小於或等於10。此乃因組合物之黏度在矽原子數小於或等於10時係優良的。

組份(B)之實例包括1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷、四(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。

對於每100質量份數組份(A)而言，本發明組合物中組份(B)之含量係在5質量份數至50質量份數範圍中，且較佳係在5質量份數至40質量份數範圍中。當組份(B)之含量大於或等於上述範圍之下限時，組合物之黏度係優良的。另一方面，當組份(B)之含量小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。

組份(C)係用於調節本發明組合物之黏度及用於調節所得硬化產品之硬度及機械強度的可選組份。組份(C)係由以下通式代表之有機聚矽氧烷：



在該式中， R^3 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基或具有2個至6個碳之烯基。 R^3 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。 R^3 之烯基之實例包括乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。在該式中，所有 R^3 中之苯基含量係在30莫耳%至70莫耳%範圍中，且較佳係在40莫耳%至60莫耳%範圍中。當苯基含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。另一方面，當苯基含量大於或等於上述上限時，所得硬化產品之硬度係優良的。此外，至少一個 R^3 係烯基。當此組份具有至少一個烯基時，此組份參與硬化反應。

在該式中，「 m 」係在10至100範圍中之整數，且較佳係在10至50範圍中之整數。當「 m 」大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。另一方面，當「 m 」小於或等於上述範圍之上限時，所得組合物之處置及加工性係優良的。

對於每100質量份數組份(A)而言，本發明組合物中組份(C)之含量係在0至40質量份數範圍中，且較佳係在0至20質量份數範圍中。當組份(C)之含量小於或等於上述上限時，所得硬化產品之硬度係優良的。

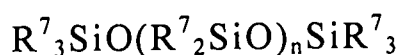
組份(D)係本發明組合物之交聯劑，且係在一分子中具有至少2個結合矽原子之氫原子的有機聚矽氧烷，其中組份(D)中所有結合矽原子之有機基團之20莫耳%至70莫耳%係苯基。組份(D)中結合矽原子之氫原子在一分子中之數目大於或等於2。若存在此數目之結合矽原子之氫原子，則用於硬化之交聯足夠，且所得硬化產品之硬度係優良的。組份(D)中結合矽之有機基團之實例包括不具有不飽和脂肪族鍵之單價烴基，如由以下基團所例示：烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、環戊基、環己基、環庚基及諸如此類；芳

基，例如苯基、甲苯基、二甲苯基及諸如此類；及芳烷基，例如苯甲基、苯乙基及諸如此類。其中，苯基及具有1個至6個碳之烷基較佳。在組份(D)中，所有結合矽原子之有機基團之20莫耳%至70莫耳%係苯基。當苯基含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品在高溫下之機械強度係優良的。另一方面，當苯基含量小於或等於上述上限時，所得硬化產品之機械強度係優良的。

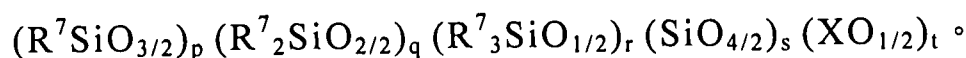
組份(D)之實例包括由以下通式代表之有機三矽氧烷：



由以下通式代表之直鏈有機聚矽氧烷：



及由以下平均單元式代表之具支鏈有機聚矽氧烷：

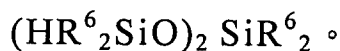


在該式中， R^6 相同或不同，且係苯基或具有1個至6個碳之烷基。 R^6 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。所有 R^6 中之苯基含量係在30莫耳%至70莫耳%範圍中。

在該式中， R^7 相同或不同，且係氫原子、苯基或具有1個至6個碳之烷基。該式中至少兩個 R^7 係氫原子。 R^7 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。所有 R^7 (除氫原子以外)中之苯基含量係在30莫耳%至70莫耳%範圍中。

在該式中，「n」係在5至1,000範圍中之整數。在該式中，「p」係正數，「q」係0或正數，「r」係0或正數，「s」係0或正數，且「t」係0或正數。此外，比率「q / p」係在0至10範圍中之數。比率「r / p」係在0至5範圍中之數。比率「s / (p + q + r + s)」係在0至0.3範圍中之數。比率「t / (p + q + r + s)」係在0至0.4範圍中之數。

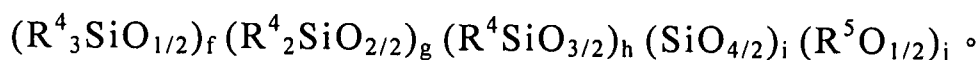
所有組份(D)或組份(D)之主要組份較佳係由以下通式代表之有機三矽氧烷：



組份(D)中此有機三矽氧烷之含量較佳係至少50質量%。

本發明組合物中組份(D)之含量係達成以下目的之量：對於每1莫耳在組份(A)至(C)及組份(E)中之烯基總量而言，組份(D)中結合矽原子之氫原子之量係0.5莫耳至2.0莫耳，且較佳係0.5莫耳至1.5莫耳。當組份(D)之含量係在上述範圍內時，所得硬化產品之硬度係優良的。

組份(E)係本發明組合物之黏合促進劑且係由平均單元式代表之有機聚矽氧烷：



在該式中， R^4 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基、具有2個至6個碳之烯基、縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基。 R^4 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。 R^4 之烯基之實例包括乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。 R^4 之縮水甘油氧基烷基之實例包括3-縮水甘油氧基丙基及4-縮水甘油氧基丁基。 R^4 之環氧環己基烷基之實例包括2-(3,4-環氧環己基)乙基及3-(3,4-環氧環己基)丙基。在該式中，所有 R^4 中之苯基含量係在15莫耳%至60莫耳%範圍中，且較佳係在20莫耳%至50莫耳%範圍中。當苯基含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品之黏合性及反射比係優良的。當苯基含量小於或等於上述上限時，所得硬化產品之黏合性及耐熱性質係優良的。在該式中，所有 R^4 中之烯基之含量係在3莫耳%至30莫耳%範圍中，且較佳係在5莫耳%至20莫耳%範圍中。當烯基之含量係在上述範圍內時，所得硬化產品之黏合性係優良的。此外，所有 R^4 中之縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基之含量係在5莫耳%至30莫耳%範圍中，且較佳係在10莫耳%至20莫耳%範圍中。當含環氧基之有機基團之含量大於或等於上述範圍之下限時，所

得硬化產品與金屬之黏合性係優良的。當含環氧基之有機基團之含量小於或等於上述上限時，耐熱性質係優良的。

此外，該式中之 R^5 係氫原子或具有1個至6個碳之烷基。 R^5 之烷基之實例包括甲基、乙基、丁基、戊基及己基。

此外，在該式中，「f」係指示由通式 $R^4_3SiO_{1/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq f \leq 0.5$ 且較佳 $0 \leq f \leq 0.4$ 之數字。當「f」小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之黏合性係優良的。此外，在該式中，「g」係指示由通式 $R^4_2SiO_{2/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq g \leq 0.9$ 且較佳 $0 \leq g \leq 0.8$ 之數字。當「g」小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之黏合性係優良的。此外，「h」係指示由通式 $R^4SiO_{3/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq h \leq 0.7$ 且較佳 $0 \leq h \leq 0.6$ 之數字。當「h」小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之黏合性係優良的。此外，「i」係指示由通式 $SiO_{4/2}$ 代表之矽氧烷單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq i \leq 0.3$ 且較佳 $0 \leq i \leq 0.2$ 之數字。當「i」小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之黏合性係優良的。此外，「j」係指示由通式 $R^5O_{1/2}$ 代表之單元之分數的數字，且係滿足 $0 \leq j \leq 0.02$ 之數字。當「j」小於或等於上述範圍之上限時，本發明組合物之儲存穩定性及使用壽命係優良的。此外，該式中「f」、「g」、「h」及「i」之總和係1。

對於每100質量份數組份(A)至(D)之總量而言，本發明組合物中組份(E)之含量係在0.5質量份數至5.0質量份數範圍中，且較佳係在1.0質量份數至3.0質量份數範圍中。當組份(E)之含量小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品之耐熱性質係優良的。當組份(E)之含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品之黏合性係優良的。

組份(F)係用於加速組份(A)至(C)及組份(E)中之烯基與組份(D)中結合矽原子之氫原子之間之矽氫化反應的矽氫化反應觸媒。組份(F)

之實例包括鉑型觸媒、銻型觸媒及鈀型觸媒。鉑型觸媒因具有顯著加速組合物硬化之能力而較佳。鉑型觸媒之實例包括鉑細粉、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。鉑-烯基矽氧烷錯合物尤佳。烯基矽氧烷之實例包括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、該等烯基矽氧烷中部分甲基由乙基、苯基或諸如此類取代之烯基矽氧烷及該等烯基矽氧烷之乙烷基由烯丙基、己烯基或諸如此類取代之烯基矽氧烷。1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷因鉑-烯基矽氧烷錯合物之高穩定而尤佳。因具有改良鉑-烯基矽氧烷錯合物之穩定性之能力，因此推薦鉑-烯基矽氧烷錯合物與諸如以下等有機矽氧烷寡聚物之組合：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或類似烯基矽氧烷或二甲基矽氧烷寡聚物。添加烯基矽氧烷尤佳。

對組合物中組份(F)之含量無特別限制，只要其量足以加速組份(A)至(C)及組份(E)中之烯基與組份(D)中結合矽原子之氫原子間之矽氫化反應即可。然而，在本發明組合物中之此濃度(以質量單位計)、即組份(F)中之金屬原子之含量較佳係0.01 ppm至500 ppm，更佳係0.01 ppm至100 ppm且尤佳係0.01 ppm至50 ppm。當組份(F)之含量大於或等於上述範圍之下限時，所得組合物展現極佳硬化。另一方面，當組份(F)之含量小於或等於上述範圍之上限時，所得硬化產品耐變色。

組份(G)係用於將本發明之硬化產品及組合物染成白色及用於增加光反射比之白色顏料。組份(G)之較佳實例包括金屬氧化物，例如氧化鈦、氧化鋁、氧化鋅、氧化鋯、氧化鎂及諸如此類；硫酸鋇、硫

酸鋅或諸如此類；且氧化鈦及氧化鋅尤佳。

儘管對組份(G)之形狀及平均粒徑無特別限制，但平均粒徑較佳係在0.05 μm 至10.0 μm 範圍中，且更佳係在0.1 μm 至5.0 μm 範圍中。為增加白色顏料與樹脂及無機填料之相容性及分散能力，可使用矽烷偶合劑、二氧化矽、氧化鋁或諸如此類對白色顏料實施表面處理。

對於每100質量份數組份(A)至(F)之總量而言，本發明組合物中之組份(G)之含量大於或等於25質量份數，且較佳大於或等於30質量份數。當組份(G)之含量大於或等於上述範圍之下限時，硬化產品之光反射比係優良的。

組份(H)係用於以下目的之除白色顏料以外之無機填料：降低本發明硬化產品之線性膨脹係數、改良尺寸穩定性及賦予組合物合適黏度。組份(H)之無機填料例示為球形二氧化矽、非球形二氧化矽、玻璃纖維、雲母及碳酸鈣。球形二氧化矽之實例包括乾式製程二氧化矽、沈澱二氧化矽、熔融二氧化矽及熱解二氧化矽。球形二氧化矽之實例包括石英粉末及玻璃珠粒。玻璃纖維之實例包括短切玻璃纖維及磨碎玻璃纖維。

儘管對組份(H)中之無機填料之平均粒徑無特別限制，但在球體之情形下，平均粒徑較佳係在0.1 μm 至20 μm 範圍中，且更佳係在0.5 μm 至10 μm 範圍中。在纖維之情形下，纖維直徑較佳係在1 μm 至50 μm 範圍中，且更佳係在5 μm 至20 μm 範圍中。纖維長度較佳係在5 μm 至500 μm 範圍中，且更佳係在10 μm 至300 μm 範圍中。

對於每100質量份數組份(A)至(F)之總量而言，本發明組合物中組份(H)之含量大於或等於40質量份數，且較佳大於或等於50質量份數。當組份(H)之含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品之線性膨脹係數較低且尺寸穩定性係優良的。

對於每100質量份數組份(A)至(F)之總量而言，本發明組合物中

組份(G)及(H)之總含量小於或等於300質量份數，且較佳小於或等於250質量份數。當組份(G)及(H)之總含量小於或等於上述上限時，所得組合物之黏度係優良的。

儘管上述組份(A)至(H)係本發明組合物之基本組份，但其他可選組份包括反應抑制劑，例如炔醇，例如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、2-苯基-3-丁炔-2-醇及諸如此類；烯炔化合物，例如3-甲基-3-戊烯-1-炔、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔及諸如此類；及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四己烯基環四矽氧烷、苯并三唑及諸如此類。儘管對此反應抑制劑之含量無限制，但在本發明組合物中之含量(以質量單位計)較佳係在1 ppm至5,000 ppm範圍中。

只要不損害本發明之目標，則可在本發明組合物中包括其他可選組份。此等其他可選組份包括聚甲基丙烯酸酯樹脂之有機樹脂粉末、矽酮樹脂或諸如此類；巴西棕櫚蠟(carnauba wax)、金屬硬脂酸鹽、甲基矽酮油或類似模具釋放劑；及熱穩定劑、阻燃劑、溶劑或諸如此類。

儘管對本發明組合物在25℃下之黏度無特別限制，但黏度較佳係在2 Pa·s至200 Pa·s範圍中，更佳係在3 Pa·s至120 Pa·s範圍中，且尤佳係在5 Pa·s至80 Pa·s範圍中。當黏度大於或等於上述範圍之下限時，抑制所得模製物件中出現溢邊。當黏度小於或等於上述範圍之上限時，所得組合物之處置及加工性係優良的。

儘管對本發明硬化產品之硬度無特別限制，但由JIS K 7215-1986「Testing Methods for Durometer Hardness of Plastics」規定之D型硬度計硬度較佳大於或等於60，更佳大於或等於65，且尤佳大於或等於70。當硬度大於或等於上述範圍之下限時，硬化產品之尺寸穩定性有所改良且硬化產品之耐變形性有所增加。儘管對本發明組合物之硬化

產品之抗彎強度無特別限制，但由JIS K 6911-1995 「General Testing Methods of Thermosetting Plastics」規定之抗彎強度較佳大於或等於5 MPa，更佳大於或等於7 MPa，且尤佳大於或等於10 MPa。當抗彎強度大於或等於上述範圍之下限時，硬化產品之機械強度係優良的，且硬化產品可耐破裂或諸如此類。

儘管對本發明硬化產品之反射比無特別限制，但如根據JIS K 7375: 2008 「Plastics - Determination of Total Luminous Transmittance and Reflectance」中規定之方法量測之總光反射比較佳大於或等於80%，且尤佳大於或等於90%。儘管對本發明組合物之硬化產品之線性膨脹係數無特別限制，但根據JIS K 7197-1991 「Testing Method for Linear Thermal Expansion Coefficient of Plastics by Thermomechanical Analysis」中規定之方法在25°C至200°C溫度範圍中量測之線性膨脹係數的平均值較佳小於或等於200 ppm/°C，且尤佳小於或等於150 ppm/°C。

儘管本發明組合物之硬化反應在室溫下或因加熱進展，但較佳加熱本發明組合物以引起快速硬化。加熱溫度較佳係在50°C至200°C範圍中，且更佳係在100°C至150°C範圍中。本發明組合物之模製方法例示為轉移模製、射出模製及壓縮模製。

本發明組合物之硬化產品對各種類型之基材展示優良黏合性，且特徵尤其在於對金屬引線框之黏合性較高。如藉由晶粒剪切測試測定之晶粒剪切強度量測之此黏合性(例如)較佳大於或等於5 N/mm²，且尤佳大於或等於8 N/mm²。

接下來將詳細地解釋本發明之硬化產品。

本發明之硬化產品係藉由使上述組合物硬化獲得。本發明之硬化產品較佳具有如上文所述之特徵。

接下來將詳細地解釋本發明之光半導體裝置。

本發明之光半導體裝置之特徵在於包含：光半導體元件；引線框，其電連接至該元件；及光反射材料，其接觸該引線框，用於反射自該元件發射之光；其中該光反射材料係由硬化性矽酮組合物之硬化產品形成。此類光半導體裝置例示為發光二極體(LED)。此光半導體裝置中之引線框之材料例示為銀、鎳、鋁、銅、鍍銀銅或諸如此類。此外，光反射材料用作光半導體裝置之封裝材料。

圖1顯示為本發明半導體裝置之一個實例之表面安裝型LED之剖視圖。在圖1中所示LED中，光半導體元件1係由晶粒結合材料晶粒結合至引線框2，且引線框2、3及此光半導體元件1係藉由打線4、4'進一步打線結合至引線框2、3。在此光半導體元件1之周邊(其上部部分除外)，存在由自上述硬化性矽酮組合物形成之硬化產品構成的光反射材料5。此光反射材料5內之光半導體元件1係由密封劑6密封。

產生圖1中所示表面安裝型LED之方法例示為包括以下步驟之方法：(1)藉由壓縮模製或轉移模製硬化性矽酮組合物形成與引線框2、3整合之光反射材料5，(2)使用晶粒結合材料將光半導體元件1晶粒結合於引線框2上，(3)使用打線4、4'打線結合光半導體元件1與引線框2、3，及(4)使用密封劑6密封該光半導體元件1。

實例

將使用實際實例進一步詳細地解釋本發明之硬化性矽酮組合物、其硬化產品及光半導體裝置。黏度值係25℃下之值。此外，在式中，「Me」、「Ph」、「Vi」及「Ep」分別代表甲基、苯基、乙烯基及3-縮水甘油氧基丙基。硬化產品之特徵係以下文所述方式量測。

[硬度]

硬化產品之硬度係藉由如JIS K 7215-1986 「Testing Methods for Durometer Hardness of Plastics」中規定之D型硬度計量測。

[抗彎強度]

硬化產品之抗彎強度係根據JIS K 6911-1995 「General Testing Methods of Thermosetting Plastics」中規定之方法量測。

[總光反射比]

硬化產品之總光反射比係藉由JIS K 7375:2008 「Plastics - Determination of Total Luminous Transmittance and Reflectance」中規定之方法量測。

[線性膨脹係數]

硬化產品在25℃至200℃溫度範圍中之平均線性膨脹係數係藉由JIS K 7197-1991 「Testing Method for Linear Thermal Expansion Coefficient of Plastics by Thermomechanical Analysis」中規定之方法量測。

[晶粒剪切強度]

使用分配器將硬化性矽酮組合物塗佈於25 mm × 75 mm鋁板之5個位置上，各位置使用約100 mg。將1 mm厚及6 mm見方之鋁晶片置於組合物上，且藉由1 kg板使總成加壓結合。此後，在150℃下將總成加熱2小時，且使硬化性矽酮組合物硬化。在將總成冷卻至室溫後，使用剪切強度量測設備(結合測試機SS-100KP，由Seishin Trading有限公司製造)量測晶粒剪切強度。此外，以上述方式量測鍍銀鋼晶片對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度。

此外，以下列方式評估光反射材料至光半導體裝置之引線框之黏合性。

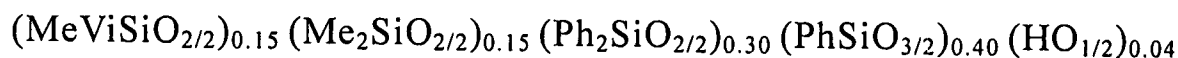
[至引線框之黏合性]

藉由轉移模製硬化性矽酮組合物，產生光反射材料以整合方式模製至鍍銀引線框之光半導體裝置之外殼。目視觀察此外殼之光反射材料與引線框之結合狀態。

[實際實例1]

摻和以下物質以製備黏度為38 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

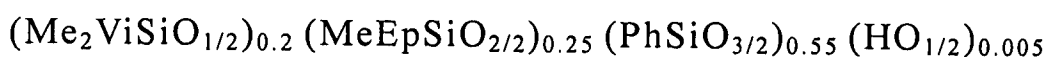
100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷：



25質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷：



2.0質量份數由以下平均單元式代表之含環氧基之聚矽氧烷：



62質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述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含環氧基之聚矽氧烷中之乙烯基總量提供1.0莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；100質量份數平均一次粒徑為0.2 μm之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；135質量份數平均粒徑為5 μm之碎石英粉末(CRYSTALITE VX-52，由Tatsumori有限公司製造)及110質量份數平均粒徑為15 μm之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

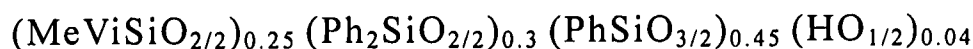
在150℃下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有76之D型硬度計硬度、8.5 MPa之抗彎強度、94.5%之總光反射比及118 ppm/℃之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係9.8 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係8.2 N/mm²。使用轉移模

製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊、空隙及剝離之優良模製產品係藉由在120℃下與引線框一起整合模製獲得。

[實際實例2]

摻和以下物質以製備黏度為10.2 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

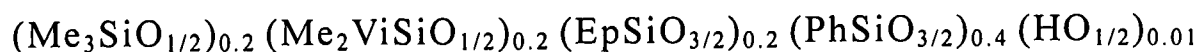
100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷：



37.5質量份數由下式代表之苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷：



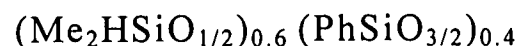
3.0質量份數由以下平均單元式代表之含環氧基之聚矽氧烷：



87質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙烯基總量提供1.0莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；10質量份數由以下平均單元式代表之含結合矽原子之氫原子之甲基苯基聚矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙烯基苯基聚矽氧烷、苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙烯基總量提供0.13莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；80質量份數平均一次粒徑為0.24 μm之氧化鈦(TIPAQUE R-630，由Ishihara Sangyo Kaisha有限公司製造)；65質量份數平均粒徑為5

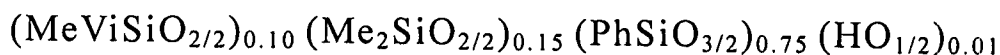
μm 之碎石英粉末(5號MIN-U-SIL，由Hayashi Kasei有限公司製造)及135質量份數平均粒徑為30 μm 之球形二氧化矽(FB-570，由Denki Kagaku Kogyo K.K.製造)。

在150°C下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有81之D型硬度計硬度、20 MPa之抗彎強度、95.3%之總光反射比及96 ppm/°C之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係14 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係12 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊、空隙及剝離之優良模製產品係藉由在120°C下與引線框一起整合模製獲得。

[實際實例3]

摻和以下物質以製備黏度為7.8 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

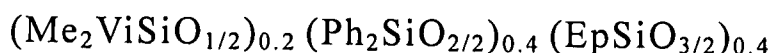
100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷：



37質量份數由下式代表之四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷：



6.0質量份數由以下平均單元式代表之含環氧基之聚矽氧烷：



87質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷、四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供1.1莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；80質量

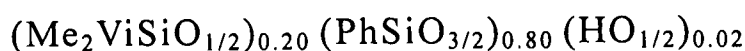
份數平均一次粒徑為0.24 μm 之氧化鈦(TIPAQUE R-630，由Ishihara Sangyo Kaisha有限公司製造)；65質量份數平均粒徑為5 μm 之碎石英粉末(5號MIN-U-SIL，由Hayashi Kasei有限公司製造)及135質量份數平均粒徑為30 μm 之球形二氧化矽(FB-570，由Denki Kagaku Kogyo K.K.製造)。

在150°C下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有83之D型硬度計硬度、17 MPa之抗彎強度、93.4%之總光反射比及89 ppm/°C之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係13 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係11 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊、空隙及剝離之優良模製產品係藉由在120°C下與引線框一起整合模製獲得。

[實際實例4]

摻和以下物質以製備黏度為100 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

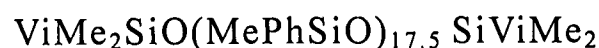
100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙基苯基聚矽氧烷：



8質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙基環四矽氧烷：



20質量份數由下式代表之經二甲基乙基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷：



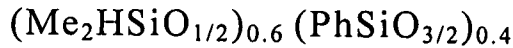
5.0質量份數由以下平均單元式代表之含環氧基之聚矽氧烷：



86.5質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述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、經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供0.78莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；7.5質量份數由以下平均單元式代表之含結合矽原子之氫之甲基苯基聚矽氧烷：



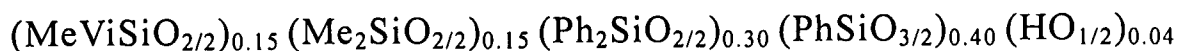
其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷及經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供0.17莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供250 ppm (以質量單位計)；110質量份數平均一次粒徑為0.2 μm之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；100質量份數平均粒徑為5 μm之碎石英粉末(SILICIC SAB-500，由Yamamori Tsuchimoto Mining有限公司製造)及180質量份數平均粒徑為15 μm之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

在150℃下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有84之D型硬度計硬度、19 MPa之抗彎強度、95.3%之總光反射比及76 ppm/℃之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係12 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係10 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊、空隙及剝離之優良模製產品係藉由在120℃下與引線框一起整合模製獲得。

[比較實例1]

摻和以下物質以製備黏度為39 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷：



25質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷：



56質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



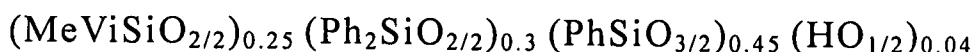
其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷及1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷中之乙炔基總量提供0.9莫耳在此組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；100質量份數平均一次粒徑為0.2 μm 之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；135質量份數平均粒徑為5 μm 之碎石英粉末(CRYSTALITE VX-52，由Tatsumori有限公司製造)及110質量份數平均粒徑為15 μm 之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

在150°C下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有75之D型硬度計硬度、7.0 MPa之抗彎強度、94.5%之總光反射比及121 ppm/°C之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係3.4 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係2.2 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊及空隙之模製產品係藉由在120°C下與引線框一起整合模製獲得，但在引線框與光反射材料之接觸部分觀察到剝離。

[比較實例2]

摻和以下物質以製備黏度為9.8 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷：



37.5質量份數由下式代表之苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷：



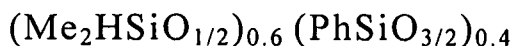
3.0質量份數由以下平均單元式代表之含環氧基之聚矽氧烷：



85質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷、苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供1.0莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；10質量份數由以下平均單元式代表之含結合矽原子之氫原子之甲基苯基聚矽氧烷：



其量使得相對於1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷、苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷及含環氧基之聚矽氧烷乙炔基總量有0.1莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；80質量份數平均一次粒徑為0.24 μm之氧化鈦(TIPAQUE R-630，由Ishihara Sangyo Kaisha有限公司製造)；65質量份數平均粒徑為5 μm之碎石英粉末(5號MIN-U-SIL，由Hayashi Kasei有限公司製造)及135質量份數平均粒徑為30 μm之球形二氧化矽(FB-570，由Denki Kagaku Kogyo

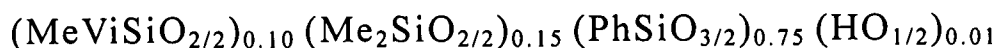
K.K.製造)。

在150°C下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有80之D型硬度計硬度、14 MPa之抗彎強度、95.2%之總光反射比及98 ppm/°C之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係7.0 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係6.2 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊、空隙及剝離之優良模製產品係藉由在120°C下與引線框一起整合模製獲得。然而，在室溫下將組合物擱置24小時且以相同方式實施模製後，獲得在光反射材料中具有多個空隙之模製產品。檢查黏度且發現其已升至極高值，即大於或等於250 Pa·s。

[比較實例3]

摻和以下物質以製備黏度為9.4 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷：



37.5質量份數由下式代表之四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷：



92質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷、四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供1.1莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；80質量份數平均一次粒徑為0.24 μm之氧化鈦(TIPAQUE R-630，由Ishihara

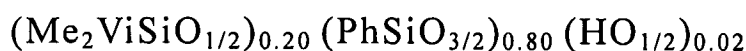
Sangyo Kaisha有限公司製造)；65質量份數平均粒徑為5 μm之碎石英粉末(5號MIN-U-SIL，由Hayashi Kasei有限公司製造)及135質量份數平均粒徑為30 μm之球形二氧化矽(FB-570，由Denki Kagaku Kogyo K.K.製造)。

在150℃下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有82之D型硬度計硬度、16 MPa之抗彎強度、93.3%之總光反射比及85 ppm/℃之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係3.3 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係1.0 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊及空隙之模製產品係藉由在120℃下與引線框一起整合模製獲得，但在引線框與光反射材料之接觸部分觀察到剝離。

[比較實例4]

摻和以下物質以製備黏度為100 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

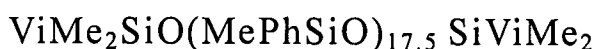
100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙基苯基聚矽氧烷：



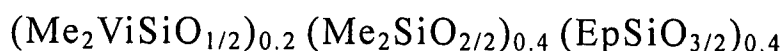
8質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙基環四矽氧烷：



20質量份數由下式代表之經二甲基乙基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷：



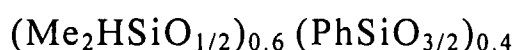
0.5質量份數由以下平均單元式代表之含環氧基之聚矽氧烷：



35質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述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、經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供0.77莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；7.5質量份數由以下平均單元式代表之含結合矽原子之氫之甲基苯基聚矽氧烷：



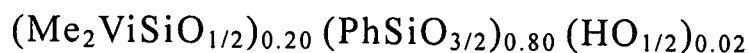
其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷及經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供0.18莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供250 ppm (以質量單位計)；110質量份數平均一次粒徑為0.2 μm之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；100質量份數平均粒徑為5 μm之碎石英粉末(SILICIC SAB-500，由Yamamori Tsuchimoto Mining有限公司製造)及250質量份數平均粒徑為15 μm之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

在150℃下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有84之D型硬度計硬度、19 MPa之抗彎強度、95.3%之總光反射比及76 ppm/℃之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係5.0 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係2.9 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊、空隙及剝離之優良模製產品係藉由在120℃下與引線框一起整合模製獲得。然而，在引線框與光反射材料間之接觸部分觀察到剝離。

[比較實例5]

摻和以下物質以製備黏度為86 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

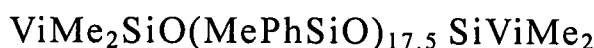
100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙炔基苯基聚矽氧烷：



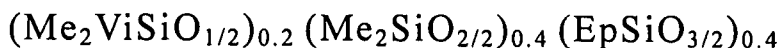
8質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷：



20質量份數由下式代表之經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷：



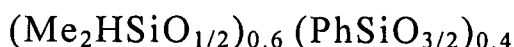
12質量份數由以下平均單元式代表之含環氧基之聚矽氧烷：



38質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述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、經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供0.78莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；8質量份數由以下平均單元式代表之含結合矽原子之氫之甲基苯基聚矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述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經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷及含環氧基之聚矽氧烷中之乙炔基總量提供0.18莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己

醇，其量在本發明組合物中提供250 ppm (以質量單位計)；110質量份數平均一次粒徑為0.2 μm之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；100質量份數平均粒徑為5 μm之碎石英粉末(SILICIC SAB-500，由Yamamori Tsuchimoto Mining有限公司製造)及250質量份數平均粒徑為15 μm之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

在150℃下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有83之D型硬度計硬度、16 MPa之抗彎強度、95.2%之總光反射比及78 ppm/℃之線性膨脹係數。針對鋁板之晶粒剪切強度係6.5 N/mm²，且針對鍍銀鋼板之晶粒剪切強度係4.1 N/mm²。使用轉移模製機及此組合物來產生圖1中所示光半導體裝置。無溢邊、空隙及剝離之優良模製產品係藉由在120℃下與引線框一起整合模製獲得。然而，在引線框與光反射材料間之接觸部分觀察到剝離。

工業適用性

本發明之硬化性矽酮組合物具有優良可形成性，且硬化產品與用於引線框中之金屬具有優良黏合性。因此，本發明之硬化性矽酮組合物適宜作為用於發光二極體之白色外殼材料之材料。

【符號說明】

- 1 光半導體元件
- 2 引線框
- 3 引線框
- 4 打線
- 4' 打線
- 5 由硬化矽酮構成之光反射材料
- 6 密封劑



申請專利範圍

1. 一種硬化性矽酮組合物，其包含：

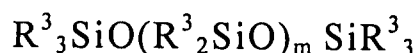
(A) 100質量份數由以下平均單元式代表之有機聚矽氧烷：



其中 R^1 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基或具有2個至6個碳之烯基，前提為所有 R^1 之30莫耳%至80莫耳%係苯基，且所有 R^1 之5莫耳%至20莫耳%係烯基； R^2 係氫原子或具有1個至6個碳之烷基；且「a」、「b」、「c」、「d」及「e」係分別滿足以下條件之數字： $0 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq b \leq 0.7$ ， $0.3 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ ，且 $a + b + c + d = 1$ ；

(B) 5質量份數至50質量份數具有10個或更少矽原子且不具有縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團之30莫耳%至60莫耳%係具有2個至6個碳之烯基；

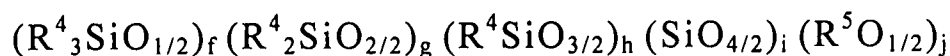
(C) 0至40質量份數由以下通式代表之有機聚矽氧烷：



其中 R^3 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基或具有2個至6個碳之烯基，前提為所有 R^3 之30莫耳%至70莫耳%係苯基，且至少一個 R^3 係烯基；且「m」係在10至100範圍中之整數；

(D)在一分子中具有至少2個結合矽原子之氫原子之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團之20莫耳%至70莫耳%係苯基，此組份之量對於每1莫耳在組份(A)至(C)及組份(E)中之烯基總量提供0.5莫耳至2.0莫耳在此組份中之該等結合矽原子之氫原子；

(E)由以下平均單元式代表之有機聚矽氧烷：



其中 R^4 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基、具有2個至6個碳之烯基、縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基，前提為所有 R^4 之15莫耳%至60莫耳%係苯基，所有 R^4 之3莫耳%至30莫耳%係烯基，且所有 R^4 之5莫耳%至30莫耳%係縮水甘油氧基烷基或環氧環己基烷基； R^5 係氫原子或具有1個至6個碳之烷基；且「f」、「g」、「h」、「i」及「j」係分別滿足以下條件之數字： $0 \leq f \leq 0.5$ ， $0 \leq g \leq 0.9$ ， $0 \leq h \leq 0.7$ ， $0 \leq i \leq 0.3$ ， $0 \leq j \leq 0.02$ 且 $f + g + h + i = 1$ ，此組份之量為每100質量份數之組份(A)至(D)之總量0.5質量份數至5.0質量份數；

(F)矽氫化反應觸媒，其量足以加速組份(A)至(C)及組份(E)中之該等烯基與組份(D)中之該等結合矽原子之氫原子之間之矽氫化反應；

(G)白色顏料，其量為每100質量份數之組份(A)至(F)之總量至少25質量份數；及

(H)除白色顏料以外之無機填料，其量為每100質量份數之組份(A)至(F)之總量至少40質量份數，

其中組份(G)及(H)之總量之含量不超過每100質量份數之組份(A)至(F)之總量300質量份數。

2. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其中25°C下之黏度係5 Pa·s至200 Pa·s。
3. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其中該硬化性矽酮組合物硬化以形成D型硬度計硬度大於或等於60且抗彎強度大於或等於5 MPa之硬化產品。
4. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其中該硬化性矽酮組合物硬化

以形成總光反射比大於或等於80%之硬化產品。

5. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其中該硬化性矽酮組合物硬化以形成在25℃至200℃溫度範圍中之平均線性膨脹係數小於或等於200 ppm/℃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產生。
7. 一種光半導體裝置，其包含：光半導體元件；引線框，其電連接至該元件；及光反射材料，其接觸該引線框，用於反射自該元件發射之光；其中該光反射材料係由如請求項1至5中任一項之硬化性矽酮組合物之硬化產品形成。

圖式

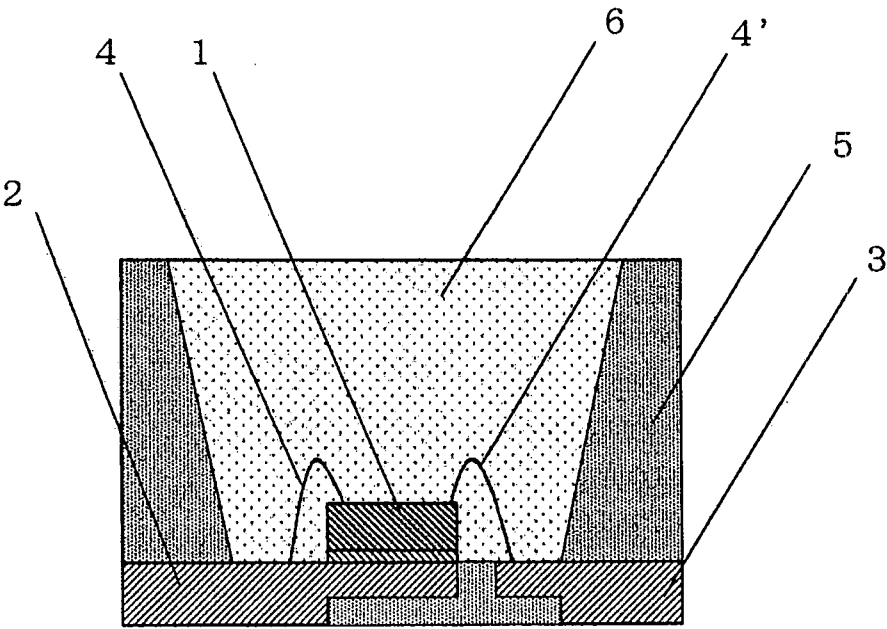


圖 1