



(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 201333118 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102104072

(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

2012-021279

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

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 39 頁

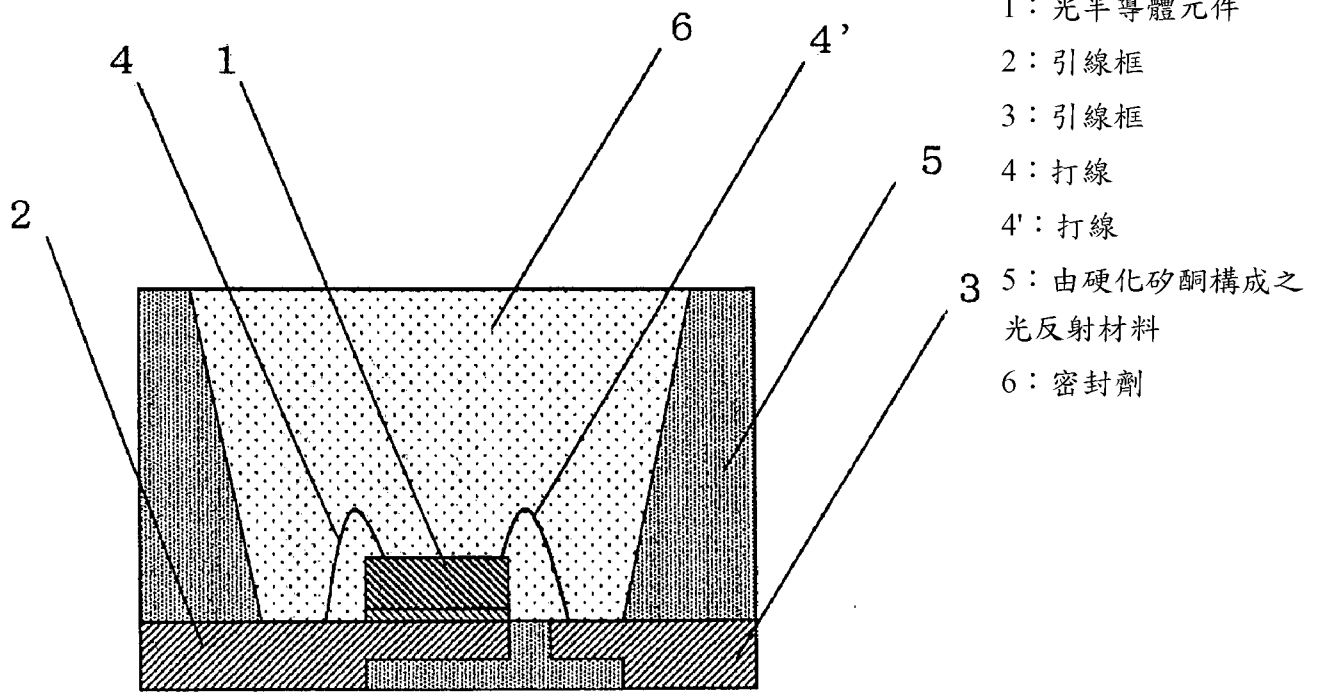
(54)名稱

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至少 20 莫耳%；(E)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小於 20 莫耳%；(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。





(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 201333118 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102104072

(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

2012-021279

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

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：1 共 39 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至少 20 莫耳%；(E)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小於 20 莫耳%；(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：102104072

※ 申請日：102.2.1

※IPC 分類：

C08L 83/07 (2005.01)
 C08L 83/07 (2006.01)
 C08L 83/07 (2006.01)
 C08L 83/07 (2006.01)
 C08L 83/07 (2006.01)
 C08L 83/07 (2006.01)
 C08L 83/07 (2006.01)
 C08L 83/07 (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至少20莫耳%；(E)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小於20莫耳%；(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 at least 20 mole%; (E) 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 less than 20 mole%; (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2012-021279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之光反射材料時，且當密封劑覆蓋光半導體元件時，密封劑與光反射材料之黏合性較差。

本發明之一目標係提供具有極佳可模製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密封劑充分結合至光反射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：

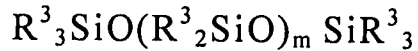


其中 R^1 相同或不同，且係苯基、具有1個至6個碳之烷基或具有2個至6個碳之烯基，前提為所有 R^1 之30莫耳%至80莫耳%係苯基，且所有 R^1 之5莫耳%至20莫耳%係烯基； R^2 係氫原子或具有1個至6個碳之烷基；且「a」、「b」、「c」、「d」及「e」係分別滿足以下條件之數字： $0 \leq a \leq 0.3$ ， $0 \leq b \leq 0.7$ ， $0.3 \leq c \leq 0.9$ ， $0 \leq d \leq 0.1$ ， $0 \leq e \leq 0.1$ ，且 $a + b + c + d = 1$ ；

(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苯基含量係至少20莫耳%，此組份之量對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之烯基總量提供0.3莫耳至1.5莫耳在此組份中之該等結合矽原子之氫原子；

(E) 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小於20莫耳%，此組份之量對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之烯基總量提供0.2莫耳至0.8莫耳在此組份中之該等結合矽原子之氫原子；

(F) 矽氫化反應觸媒，其量足以加速組份(A)至(C)中之烯基與組份(D)及(E)中之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；光反射材料，其用於反射自該元件發射之光；及密封劑，其接觸

該光反射材料，用於密封該元件；其中該光反射材料係由上述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之特徵在於極佳可模製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特徵性地展現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，密封劑易於結合至光反射材料。

【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 中之烯基含量係在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 $0 \leq b \leq 0.6$ 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。

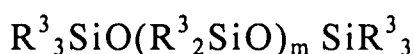
組份(B)係用於改良本發明組合物之處置及加工性及調節所得硬化產品之硬度之組份。組份(B)係具有10個或更少矽原子之有機聚矽氧烷，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團之30莫耳%至60莫耳%係具有2個至6個碳之烯基。組份(B)中之烯基之實例包括乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基及己烯基。儘管對組份(B)中除烯基以外之

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。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-1,3,5,7-四乙炔基環四矽氧烷、四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷、甲基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷及苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)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炔基、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

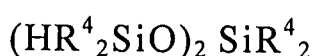
硬化產品之硬度係優良的。此外，至少一個 R^3 係烯基。當此組份具有至少一個烯基時，此組份參與硬化反應。

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。

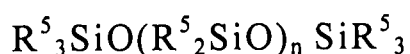
對於每100質量份數組份(A)而言，本發明組合物中組份(C)之含量係在0至40質量份數範圍中，且較佳係在0至20質量份數範圍中。當組份(C)之含量小於或等於上述上限時，所得硬化產品之硬度係優良的。

組份(D)係本發明組合物之第一交聯劑，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，其中所有結合矽原子之有機基團之至少20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。組份(D)中所有結合矽之有機基團中之苯基含量大於或等於20莫耳%，且較佳係20莫耳%至70莫耳%。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。

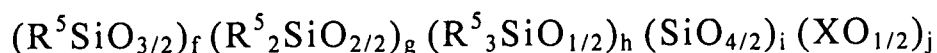
組份(D)之實例包括由以下通式代表之有機三矽氧烷：



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：

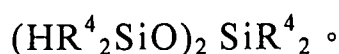


在該式中， R^4 相同或不同，且係苯基或具有1個至6個碳之烷基。 R^4 之烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基及環己基。所有 R^4 中之苯基含量大於或等於20莫耳%，且較佳係在20莫耳%至70莫耳%範圍中。

在該式中， R^5 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^5 係氫原子。 R^5 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^5 (除氫原子以外)中之苯基含量大於或等於20莫耳%，且較佳係在20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，「f」係正數，「g」係0或正數，「h」係0或正數，「i」係0或正數，且「j」係0或正數。此外，比率「g / f」係在0至10範圍中之數。比率「h / f」係在0至5範圍中之數。比率「i / (f + g + h + i)」係在0至0.3範圍中之數。比率「j / (f + g + h + i)」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%。

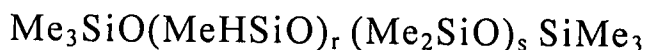
本發明組合物中組份(D)之含量係達成以下目的之量：對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之烯基總量而言，此組份中結合矽原子之氫原子之量係0.3莫耳至1.5莫耳，且較佳係0.5莫耳至1.2莫耳。當組份(D)之含量係在上述範圍內時，所得硬化產品之硬度係優良的。

組份(E)係本發明組合物之第二交聯劑，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，其中此組份中所有結合矽原子之有機基團中之苯基含量小於20莫耳%。組份(E)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(E)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。組份(E)中所有結合矽之有機基團中之苯基含量小於20莫耳%，且較佳小於或等於10莫耳%。尤佳地，組份(E)中所有結合矽原子之有機基團之至少90莫耳%係甲基。當苯基含量小於上述範圍之上限時且尤其當甲基含量大於或等於上述範圍之下限時，所得硬化產品對各種類型基材之黏合性係優良的，且用於光半導體裝置之密封劑與硬化產品之黏合性係優良的。

組份(E)之實例包括由下式代表之環狀有機聚矽氧烷：



其中「Me」係甲基，且「p」係在4至8範圍中之整數；及由以下通式代表之直鏈有機聚矽氧烷：



其中「Me」係甲基；「q」係大於或等於5之整數；「r」及「s」係大於或等於5之各別整數；且「r」等於或大於「s」。

本發明組合物中組份(E)之含量係達成以下目的之量：對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之總烯基而言，此組份中結合矽原子之氫原子之

量係0.2莫耳至0.8莫耳，且較佳係0.3莫耳至0.7莫耳。當組份(E)之含量在上述範圍內時，用於光半導體裝置之密封劑與所得硬化產品之黏合性變得優良。

對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之總烯基而言，本發明組合物中組份(D)及(E)之總含量較佳係在達成以下目的之範圍中：組份(D)及(E)中結合矽原子之總氫原子係在0.5莫耳至2.0莫耳範圍中，且尤佳在0.5莫耳至1.5莫耳範圍中。當組份(D)及組份(E)之總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(F)係用於加速組份(A)至(C)中之烯基與組份(D)及(E)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、銦型觸媒及鈀型觸媒。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烯基由烯丙基、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)中之烯基與組份(D)及(E)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，基於組份(F)中之金屬原子)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、氧化鋇、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；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。

本發明組合物較佳包括黏合促進劑以進一步改良在硬化期間與所接觸基材之黏合性。此黏合促進劑例示為：有機矽烷或有機矽氧烷寡聚物，其具有約4個至20個矽原子及直鏈、具支鏈或環狀結構且具有三烷氧基矽氧基(例如，三甲氧基矽氧基或三乙氧基矽氧基)或三烷氧基矽基烷基(例如，三甲氧基矽基乙基或三乙氧基矽基乙基)及氫矽基(hydrosilyl)或烯基(例如，乙烯基或烯丙基)；有機矽烷或有機矽氧烷

寡聚物，其具有約4個至20個矽原子及直鏈、具支鏈或環狀結構且具有三烷氧基矽氧基或三烷氧矽基烷基及甲基丙烯醯氧基烷基(例如，3-甲基丙烯醯氧基丙基)；有機矽烷或有機矽氧烷寡聚物，其具有約4個至20個矽原子及直鏈、具支鏈或環狀結構且具有三烷氧基矽氧基或三烷氧矽基烷基及結合環氧基之烷基(例如，3-縮水甘油氧基丙基、4-縮水甘油氧基丁基、2-(3,4-環氧環己基)乙基或3-(3,4-環氧環己基)丙基)；及胺基烷基三烷氧基矽烷與結合環氧基之烷基三烷氧基矽烷之間之反應產物以及含環氧基之聚矽酸乙酯。黏合促進劑之具體實例包括：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-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)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-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷與3-胺基丙基三乙氧基矽烷之間之反應產物、經矽醇基鏈封端甲基乙烯基矽氧烷寡聚物與3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷之間之縮合反應產物、經矽醇基鏈封端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間之縮合反應產物及異氰酸參(3-三甲氧基矽基丙基)酯。

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。

儘管對本組合物在25°C下之黏度無特別限制，但黏度較佳係在5 Pa·s至200 Pa·s範圍中，更佳係在5 Pa·s至120 Pa·s範圍中，且尤佳係在10 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，抑制所得模製產品中出現溢邊。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硬度無特別限制，但由JIS K 6911-1995「General Testing Methods of Thermosetting Plastics」規定之抗彎硬度較佳大於或等於5 MPa，更佳大於或等於7 MPa，且尤佳大於或等於10 MPa。當抗彎硬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℃至200℃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/℃，且尤佳小於或等於150 ppm/℃。

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℃至200℃範圍中，且更佳係在100℃至150℃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。

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；光反射材料，其用於反射自該元件發射之光；及密封劑，其接觸該光反射材料，用於密封該元件；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。此密封劑例示為矽酮型及環氧樹脂型密封劑，且此密封劑較佳為矽酮型密封劑。此矽酮型密封劑例示為由Dow Corning Toray有限公司製造之甲基矽酮型密封劑(產品名：OE-6370HF、EG -6301、OE-6351及OE-6336)及由Dow Corning Toray有限公司製造之苯基甲基矽酮型密封劑(產品名：OE-6630、OE-6635、OE-6665及OE-6550)。

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。實例中之黏度值係25℃下之值。此

外，在式中，「Me」、「Ph」及「Vi」分別代表甲基、苯基及乙烯基。
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率係藉由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。

此外，以下列方式評估光半導體裝置中光反射材料之密封劑之黏合性。

[密封劑至光反射材料之黏合性]

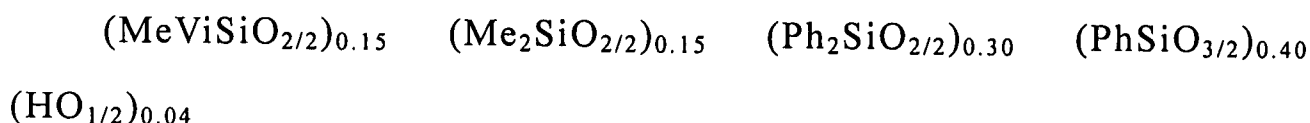
藉由使用硬化性矽酮組合物在120℃下轉移模製，在鍍銀引線框上自光反射材料形成外殼。此後，使用密封劑填充各外殼之空腔，在150℃下將總成加熱並硬化2小時，且產生20個圖1中所示光半導體裝置。使用由Dow Corning Toray有限公司製造之甲基矽酮型密封劑(產品名：OE-6370HF)或由Dow Corning Toray有限公司製造之苯基甲基矽酮型密封劑(產品名：OE-6630)作為密封劑。在使用此光半導體裝

置在260℃下進行30秒回流焊接測試後，藉由紅墨水測試觀察光反射材料之密封劑之結合狀態。亦即，在光半導體裝置於紅墨水溶液 (INK-350-R，由Pilot公司製造)中浸泡24小時後，使用水洗滌光半導體裝置，且目視檢測存在或不存在墨水滲透至光反射材料與密封劑間之接觸界面中。

[實際實例1]

摻和以下物質以製備黏度為32 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：



50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提供0.81莫耳在此組份中之結合矽原子之氫原子；6質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷：



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提供0.25莫耳在此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，

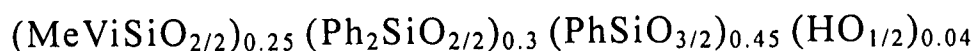
其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；100質量份數平均一次粒徑為0.2 μm 之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；135質量份數平均粒徑為5 μm 之碎石英粉末(CRYSTALITE VX-52，由Tatsumori有限公司製造)及110質量份數平均粒徑為15 μm 之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

在150°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78之D型硬度計硬度、9.3 MPa之抗彎強度、94.7%之總光反射比及115 ppm/°C之線性膨脹係數。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙。在使用OE-6370HF或OE-6630作為密封劑材料之光半導體裝置中未觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

[實際實例2]

摻和以下物質以製備黏度為9.2 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：



80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及苯基參(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷中之乙烯基總量提供0.89莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；10質量份數由下式代表之聚矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙烯基苯基聚矽氧烷及苯基參(二甲

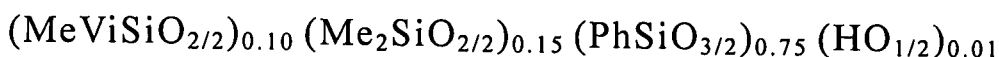
基乙烯基矽氧基)矽烷中之乙烯基總量提供0.37莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；80質量份數平均一次粒徑為0.24 μm 之氧化鈦(TIPAQUE R-630，由Ishihara Sangyo Kaisha有限公司製造)；65質量份數平均粒徑為5 μm 之碎石英粉末(5號MIN-USIL，由Hayashi Kasei有限公司製造)及135質量份數平均粒徑為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、21 MPa之抗彎強度、94.5%之總光反射比及94 ppm/°C之線性膨脹係數。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙。在使用OE-6370HF或OE-6630作為密封劑材料之光半導體裝置中未觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

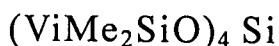
[實際實例3]

摻和以下物質以製備黏度為7.7 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四(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷：

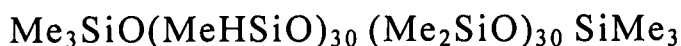


70質量份數由下式代表之1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙烯基苯基聚矽氧烷及四(二甲基乙烯基矽氧基)矽烷中之乙烯基總量提供0.84莫耳在本組份中結合矽原

子之氫原子；15質量份數由下式代表之聚矽氧烷：



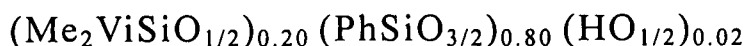
其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷及四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量提供0.31莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；80質量份數平均一次粒徑為0.24 μm 之氧化鈦(TIPAQUE R-630，由Ishihara Sangyo Kaisha有限公司製造)；65質量份數平均切割長度為20 μm 且平均纖維直徑為3 μm 之磨碎玻璃纖維(MF03JB1-20，由Asahi Fiber Glass有限公司製造)及135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77之D型硬度計硬度、8.3 MPa之抗彎強度、94.6%之總光反射比及123 ppm/°C之線性膨脹係數。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙。儘管當使用OE-6370HF作為光半導體裝置之密封劑時未觀察到密封劑自光反射材料之剝離，但當使用OE-6630作為密封劑時，在20個光半導體裝置中之2個中觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

[實際實例4]

摻和以下物質以製備黏度為89 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：

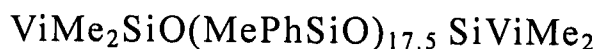


8質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙炔基環四矽

氧烷：



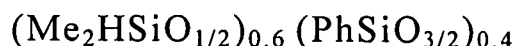
20質量份數由下式代表之經二甲基乙烯基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷：



30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經二甲基乙烯基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量提供0.66莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；2.5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、1,3,5,7-四甲基-1,3,5,7-四乙烯基環四矽氧烷及經二甲基乙烯基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量提供0.06莫耳在此組份中結合矽原子之氫原子；3.5質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷：



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經二甲基乙烯基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量提供0.50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

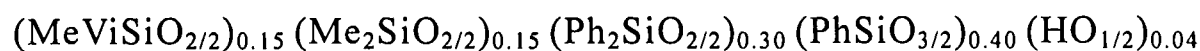
均粒徑為 5 μm 之碎石英粉末 (SILICIC SAB-500, 由 Yamamori Tsuchimoto Mining 有限公司製造) 及 180 質量份數平均粒徑為 15 μm 之球形二氧化矽 (HS-202, 由 Nippon Steel & Sumikin Materials 有限公司製造)。

在 150°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 85 之 D 型硬度計硬度、19 MPa 之抗彎強度、95.6% 之總光反射比及 76 ppm/°C 之線性膨脹係數。圖 1 中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙。在使用 OE-6370HF 或 OE-6630 作為密封劑材料之光半導體裝置中未觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

[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 0.91 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

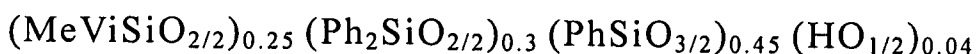
徑為0.2 μm 之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；135質量份數平均粒徑為5 μm 之碎石英粉末(CRYSTALITE VX-52，由Tatsumori有限公司製造)及110質量份數平均粒徑為15 μm 之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

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。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙。在20個藉由使用OE-6370HF作為密封劑產生之光半導體裝置中之5個中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。在全部20個藉由使用OE-6630作為密封劑產生之光半導體裝置中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

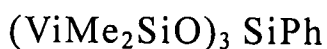
[比較實例2]

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：



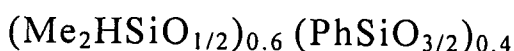
37.5質量份數由下式代表之苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷：



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及苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量提供0.97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：



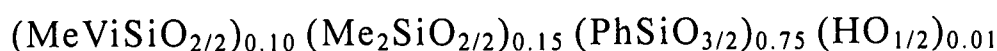
其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷及苯基參(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量提供0.12莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙炔基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本發明組合物中提供3.5 ppm鉑金屬(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本發明組合物中提供200 ppm (以質量單位計)；80質量份數平均一次粒徑為0.24 μm 之氧化鈦(TIPAQUE R-630，由Ishihara Sangyo Kaisha有限公司製造)；65質量份數平均粒徑為5 μm 之碎石英粉末(5號MIN-U-SIL，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、21 MPa之抗彎強度、94.5%之總光反射比及94 ppm/°C之線性膨脹係數。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙。在20個藉由使用OE-6370HF作為密封劑產生之光半導體裝置中之7個中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。在全部20個藉由使用OE-6630作為密封劑產生之光半導體裝置中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

[比較實例3]

摻和以下物質以製備黏度為7.5 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：



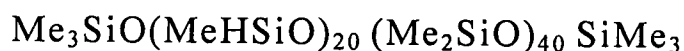
37.5質量份數由下式代表之四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷：



70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四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量提供0.84莫耳在本組份中結合矽原子之氫原子；25質量份數由下式代表之聚矽氧烷：



其量對於每1莫耳在上述甲基乙炔基苯基聚矽氧烷及四(二甲基乙炔基矽氧基)矽烷中之乙炔基總量提供0.32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質量份數平均切割長度為20 μm 且平均纖維直徑為3 μm 之磨碎玻璃纖維(MF03JB1-20，由Asahi Fiber Glass有限公司製造)及135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)。

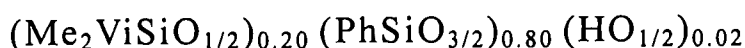
在150°C下將此組合物加熱2小時以形成硬化產品。此硬化產品具有75之D型硬度計硬度、7.6 MPa之抗彎強度、94.5%之總光反射比及120 ppm/°C之線性膨脹係數。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。儘管在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙，但觀察到部分破裂。在20個藉由使用OE-6370HF作為密封劑產生之光半導體裝置中之3個中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。在20個藉由使用OE-6630作為密封劑產生之光半導體裝置中之17個中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

[比較實例4]

摻和以下物質以製備黏度為97 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

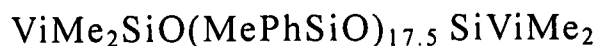
烷：



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：



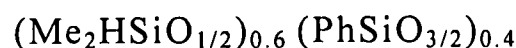
20質量份數由下式代表之經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷：



40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及經二甲基乙炔基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷中之乙炔基總量提供0.88莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；5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中之乙炔基總量提供0.12莫耳在此組份中結合矽原子之氫原子；1.0質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷：



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中之乙炔基總量提供0.14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

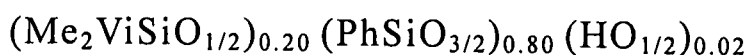
(以質量單位計)；1-乙炔基-1-環己醇，其量在本組合物中提供250 ppm (以質量單位計)；110質量份數平均一次粒徑為0.2 μm 之氧化鈦(SX-3103，由Sakai Chemical Industry有限公司製造)；100質量份數平均粒徑為5 μm 之碎石英粉末(SILICIC SAB-500，由Yamamori Tsuchimoto Mining有限公司製造)及250質量份數平均粒徑為15 μm 之球形二氧化矽(HS-202，由Nippon Steel & Sumikin Materials有限公司製造)。

在150°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85之D型硬度計硬度、19 MPa之抗彎強度、95.5%之總光反射比及75 ppm/°C之線性膨脹係數。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙。在20個藉由使用OE-6370HF作為密封劑產生之光半導體裝置中之7個中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。在全部20個藉由使用OE-6630作為密封劑產生之光半導體裝置中，觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

[比較實例5]

摻和以下物質以製備黏度為80 Pa·s之硬化性矽酮組合物：

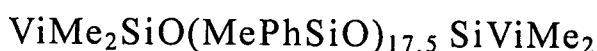
100質量份數由以下平均單元式代表之甲基乙烯基苯基聚矽氧烷：



8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：



20質量份數由下式代表之經二甲基乙烯基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷：



20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-1,3,5,7-四乙基環四矽氧烷及經二甲基乙烯基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量提供0.66莫耳在此組份中結合矽原子之氫原子；6質量份數由下式代表之1,3,5,7-四甲基環四矽氧烷：



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-1,3,5,7-四乙基環四矽氧烷及經二甲基乙烯基矽氧基封端聚甲基苯基矽氧烷中之乙烯基總量提供0.88莫耳在本組份中之結合矽原子之氫原子；1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷鉑錯合物之1,3-二乙基-1,1,3,3-四甲基二矽氧烷溶液，其量在本組合物中提供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°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90之D型硬度計硬度、8.2 MPa之抗彎強度、95.3%之總光反射比及70 ppm/°C之線性膨脹係數。圖1中所示光半導體裝置係使用此組合物產生。儘管在此光半導體裝置中未觀察到溢邊及空隙，但觀察到部分破裂。儘管當使用OE-6370HF作為光半導體裝置之密封劑時未觀察到密封劑自光反射材料之剝離，但當使用OE-6630作為密封劑時，在20個光半導體裝置中之6個中觀察到密封劑自光反射材料之剝離。

工業適用性

本發明之硬化性矽酮組合物具有優良可成形性且形成抵抗出現因熱及光而導致變色及機械強度降低之硬化產品。用於半導體裝置之密封劑與此硬化產品之黏合性係優良的，且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。

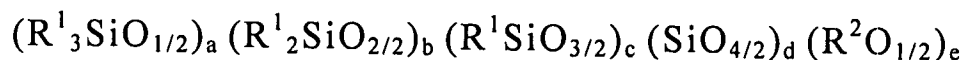
【符號說明】

- | | |
|----|---------------|
| 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：

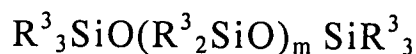
(A) 100質量份數由以下平均單元式代表之有機聚矽氧烷：



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苯基含量係至少20莫耳%，此組份之量對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之烯基總量提供0.3莫耳至1.5莫耳在此組份中之該等結合矽原子之氫原子；

(E)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小於20莫耳%，此組份之量對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之烯基總量提供0.2莫耳至0.8莫耳在此組份中之該等結合矽原子之氫原子；

(F)矽氫化反應觸媒，其量足以加速組份(A)至(C)中之該等烯基與組份(D)及(E)及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，其中組份(D)係所有結合矽原子之有機基團之20莫耳%至70莫耳%係苯基的有機聚矽氧烷。
3. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其中組份(E)係所有結合矽原子之有機基團之90莫耳%或更高係甲基的有機聚矽氧烷。
4. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其中對於每1莫耳在組份(A)至(C)中之該烯基總量而言，組份(D)及(E)中該等結合矽原子之氫原子之總量係0.5莫耳至2.0莫耳。
5. 如請求項1之硬化性矽酮組合物，其中25℃下之黏度係5 Pa·s至200 Pa·s。
6. 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。
7. 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。

8. 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°C至200°C溫度範圍中之平均線性膨脹係數小於或等於200 ppm/°C之硬化產品。
9. 一種硬化產品，其係藉由使如請求項1至8中任一項之硬化性矽酮組合物硬化來提供。
10. 一種光半導體裝置，其包含：光半導體元件；光反射材料，其用於反射自該元件發射之光；及密封劑，其接觸該光反射材料，用於密封該元件；其中該光反射材料係由如請求項1至8中任一項之硬化性矽酮組合物之硬化產品形成。

圖式

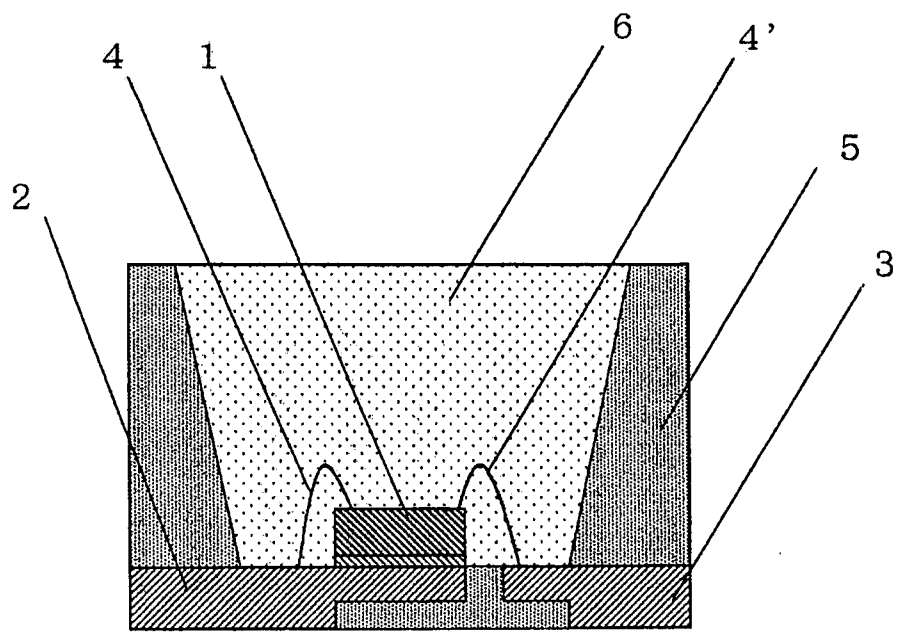


圖 1