



(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 201311807 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101125955

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl. : **C08L63/00 (2006.01)**  
**H01L33/56 (2010.01)**

**C08G59/26 (2006.01)**

(30)優先權：2011/07/20 日本  
2012/01/24 日本

2011-159338  
2012-012311

(71)申請人：大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：鈴木弘世 SUZUKI, HIROSE (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 89 頁

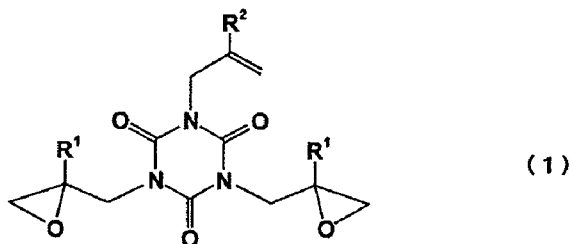
(54)名稱

硬化性環氧樹脂組成物

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)摘要

本發明係提供一種能夠供給兼具優良的透明性、耐熱性、耐光性及耐龜裂性的硬化物之硬化性環氧樹脂組成物。本發明之硬化性環氧樹脂組成物，其係一種特徵在於含有脂環式環氧化合物(A)、以下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(monoally diglycidyl isocyanurate)(B)、在分子內具有 2 個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、硬化劑(E)及硬化促進劑(G)之硬化性環氧樹脂組成物，



[式(1)中，R<sup>1</sup>及 R<sup>2</sup> 係表示氫原子或是碳數 1~8 的烷基]。



(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 201311807 A1

(43)公開日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：101125955

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl. : *C08L63/00 (2006.01)*  
*H01L33/56 (2010.01)*

*C08G59/26 (2006.01)*

(30)優先權：2011/07/20 日本  
2012/01/24 日本

2011-159338  
2012-012311

(71)申請人：大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)  
日本

(72)發明人：鈴木弘世 SUZUKI, HIROSE (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 89 頁

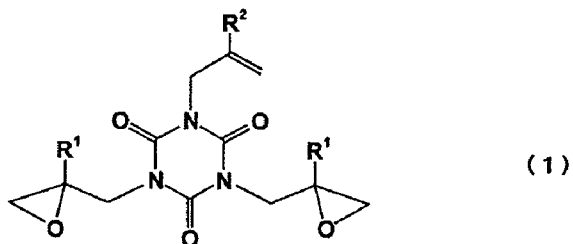
(54)名稱

硬化性環氧樹脂組成物

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)摘要

本發明係提供一種能夠供給兼具優良的透明性、耐熱性、耐光性及耐龜裂性的硬化物之硬化性環氧樹脂組成物。本發明之硬化性環氧樹脂組成物，其係一種特徵在於含有脂環式環氧化合物(A)、以下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(monoally diglycidyl isocyanurate)(B)、在分子內具有 2 個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、硬化劑(E)及硬化促進劑(G)之硬化性環氧樹脂組成物，



[式(1)中，R<sup>1</sup>及 R<sup>2</sup> 係表示氫原子或是碳數 1~8 的烷基]。

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101125955

※申請日：101.7.19

※IPC 分類：C08L 63/00 (2006.01)

C08G 59/26 (2006.01)

H01L 23/56 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

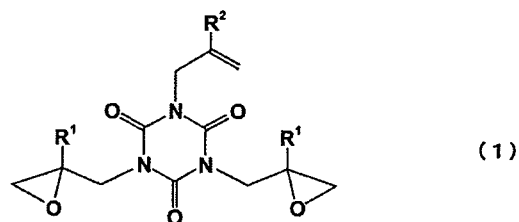
硬化性環氧樹脂組成物

CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種能夠供給兼具優良的透明性、耐熱性、耐光性及耐龜裂性的硬化物之硬化性環氧樹脂組成物。

本發明之硬化性環氧樹脂組成物，其係一種特徵在於含有脂環式環氧化合物(A)、以下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(monoally diglycidyl isocyanurate)(B)、在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、硬化劑(E)及硬化促進劑(G)之硬化性環氧樹脂組成物，

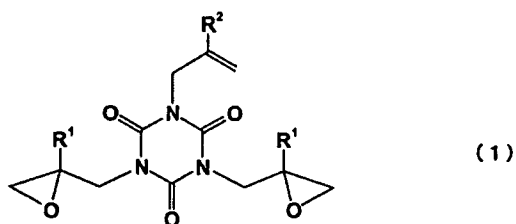


[式(1)中，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>係表示氫原子或是碳數1~8的烷基]。

## 三、英文發明摘要：

The present invention provides a curable epoxy resin composition offering a curable article having excellent transparency, heat resistance and crack resistance.

The curable epoxy resin composition of the present application is characterized by a curable epoxy resin composition containing alicyclic epoxy compound (A), monoally diglycidyl isocyanurate (B) represented by the following formula (1), oxosilane derivate (C) having more than 2 epoxy groups in molecular, alicyclic polyester resin (D), curable agent (E), and curable enhancer (F),



[in formula (1), R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> represent hydrogen atom or alkyl group having carbon number of 1~8].

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

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】

本發明係有關於一種硬化性環氧樹脂組成物、將該硬化性環氧樹脂組成物硬化而成之硬化物、包含該硬化性環氧樹脂組成物之光半導體密封用樹脂組成物、以及使用該光半導體密封用樹脂組成物將光半導體元件密封而成之光半導體裝置。

### 【先前技術】

以LED等的光半導體元件作為光源之光半導體裝置，目前係被使用在各種的屋內或屋外顯示板、影像讀取用光源、交通信號、大型顯示器用組件等各式各樣的用途。此種光半導體裝置係通常具有使用樹脂(密封樹脂)將光半導體元件密封而成之構造。上述密封樹脂係擔任用以保護光半導體元件避免受到水分和衝擊等之任務。

近年來，此種光半導體裝置的高輸出功率化和短波長化係進展中，例如在藍色・白色光半導體裝置，從光半導體元件所發出的光及熱引起密封樹脂產生黃變係成為問題。如此，產生黃變後之密封樹脂，因為會將從光半導體元件發出的光吸收，致使從光半導體裝置所輸出之光線的光度係因經時而低落。

先前，就耐熱性優良之光半導體用的密封樹脂而言，已知含有異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯及雙酚A型環氧樹脂之樹脂組成物的硬化物(參照專利文獻1)。但是，使用上述硬化物作為高輸出功率之藍色・白色光半導體裝置的密封樹脂時，從光半導體元件所發出的光及熱引

起著色進行，本來應被輸出的光線係被吸收，其結果，產生從光半導體裝置所輸出之光線的光度係因經時而低落之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開 2000-344867 號公報

### 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

就具有更高耐熱性及耐光性且不容易產生著色(黃變)之密封樹脂而言，已知 3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯、3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯與  $\epsilon$ -己內酯的加成物、1,2,8,9-二環氧萘烯等具有脂環骨架之液狀的脂環式環氧樹脂。但是，該等的脂環式環氧樹脂的硬化物係禁不起各種應力，被施加如冷熱循環(重複加熱及冷卻)的熱衝擊時，存在有產生龜裂(裂紋)等的問題。

因此，現狀係要求一種透明的密封樹脂，其兼具優良的耐熱性、耐光性、及耐龜裂性，不會使從光半導體裝置(特別是具備高輸出功率、高亮度的光半導體元件之光半導體裝置)所輸出之光線的光度因經時而低落。

因而，本發明之目的，係提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其能夠供給兼具優良的透明性、耐熱性、耐光性、及耐龜裂性之硬化物。

又，本發明之其他目的，係提供一種兼具優良的透明性、耐熱性、耐光性、及耐龜裂性之硬化物，其係將

上述硬化性環氧樹脂組成物硬化。

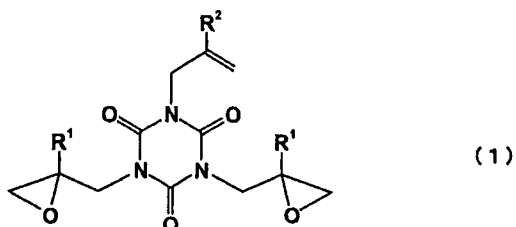
而且，本發明之其他目的，係提供一種包含上述硬化性環氧樹脂組成物之光半導體密封用樹脂組成物，其能夠得到經抑制因經時的光度低落之光半導體裝置。

又，本發明之其他目的，係提供一種經抑制因經時的光度低落之光半導體裝置，其係藉由使用上述光半導體密封用樹脂組成物將光半導體元件密封來得到。

[解決課題之手段]

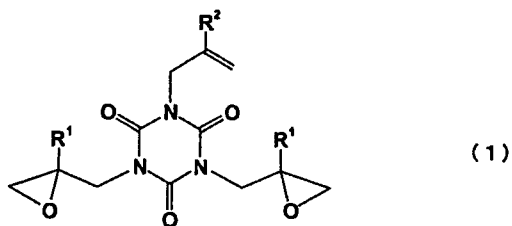
本發明者為了解決上述課題而專心研討之結果，發現將含有脂環式環氧化合物、異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物、在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物、及脂環式聚酯樹脂作為必要成分，而且含有硬化劑及硬化促進劑、或硬化觸媒之硬化性環氧樹脂組成物，係能夠供給兼具優良的透明性、耐熱性、耐光性、及耐龜裂性，而且，使用該硬化物將光半導體元件密封而得到之光半導體裝置，其光線的光度不容易因經時而低落，而完成了本發明。

亦即，本發明係提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵在其係含有脂環式環氧化合物(A)、以下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、硬化劑(E)、及硬化促進劑(G)，



[式中， $R^1$ 及 $R^2$ 係表示氫原子或是碳數1~8的烷基]。

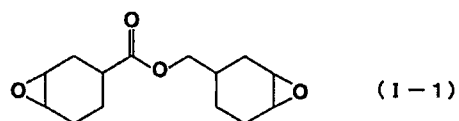
又，本發明係提供一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵在其係含有脂環式環氧化合物(A)、以下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、及硬化觸媒(F)，



[式中， $R^1$ 及 $R^2$ 係表示氫原子或是碳數1~8的烷基]。

而且，提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其中前述脂環式環氧化合物(A)係具有環氧環己烷(cyclohexene oxide)基之脂環式環氧化合物。

又，提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其中前述脂環式環氧化合物(A)係以下述式(I-1)



表示之化合物。

而且，提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其中前述脂環式聚酯樹脂(D)係在主鏈具有脂環之脂環式聚酯樹脂。

提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步含有橡膠粒子。

提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步

含有由包含聚矽氧系調平劑及氟系調平劑之群組中選擇至少1種的調平劑。

提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步含有多元醇化合物。

提供如前述之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步含有丙烯酸嵌段共聚物。

又，本發明係提供一種硬化物，其係將前述的硬化性環氧樹脂組成物硬化而成。

而且，本發明係提供一種光半導體密封用樹脂組成物，其係包含前述的硬化性環氧樹脂組成物。

又，本發明提供一種光半導體裝置，其係使用前述的光半導體密封用樹脂組成物將光半導體元件密封而成。

#### [發明之效果]

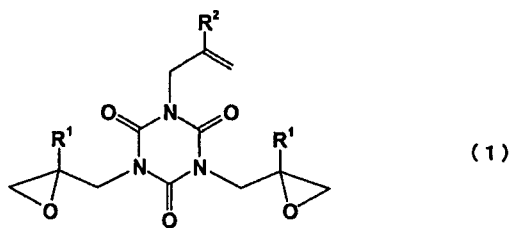
因為本發明之硬化性環氧樹脂組成物係具有上述構成，藉由使該硬化性環氧樹脂組成物硬化而得到之硬化物，能夠得到兼具優良的透明性、耐熱性、耐光性、及耐龜裂性之硬化物。又，使用本發明的硬化性環氧樹脂組成物將光半導體元件密封而得到之光半導體裝置，係光度不容易因經時而低落且可發揮優良的品質及耐久性。特別是本發明的硬化性環氧樹脂組成物係即便使用作為形成具備高輸出功率、高亮度的光半導體元件之光半導體裝置的密封用樹脂(用以形成密封樹脂之樹脂)時，從上述光半導體裝置所發出之光線係不容易產生光度低落。

## 【實施方式】

[實施發明之形態]

&lt;硬化性環氧樹脂組成物&gt;

本發明的硬化性環氧樹脂組成物，其係至少含有脂環式環氧化合物(A)、下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、硬化劑(E)、及硬化促進劑(G)之樹脂組成物，或是至少含有脂環式環氧化合物(A)、下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、及硬化觸媒(F)之樹脂組成物



[式中，R<sup>1</sup>及R<sup>2</sup>係表示氫原子或是碳數1~8的烷基]。

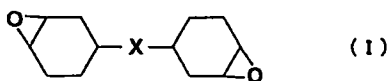
[脂環式環氧化合物(A)]

構成本發明的硬化性環氧樹脂組成物之脂環式環氧化合物(A)係在分子內(1分子內)至少具有脂環(脂肪族環)構造及環氧基之化合物。更具體地，脂環式環氧化合物(A)係例如包含：(i)具有包含構成脂環之鄰接的2個碳原子及氧原子之環氧基(有稱為「脂環環氧基」之情形)之化合物；以及(ii)環氧基係直接以單鍵鍵結在脂環之化合物等。但是，脂環式環氧化合物(A)係設為不包含後述之

在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)。

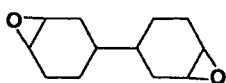
就(i)具有包含構成脂環之鄰接的2個碳原子及氧原子之環氧基(脂環環氧基)之化合物而言，係能夠從眾所周知或常用者之中任意地選擇而使用。尤其是上述化合物係具有包含構成環己烷環之鄰接的2個碳原子及氧原子之環氧基，亦即，以具有環氧環己烷基之化合物為佳。

就(i)具有包含構成脂環之鄰接的2個碳原子及氧原子之環氧基(脂環環氧基)之化合物而言，特別是在透明性、耐熱性、耐光性方面，係以下述式(I)所表示之脂環式環氧化合物(脂環式環氧樹脂)為佳。



式(I)中，X係表示具有單鍵或連結基(具有1個以上的原子之2價的基)。就上述連結基而言，例如可舉出2價的烴基、羰基、醚基(醚鍵)、硫醚基(硫醚鍵)、酯基(酯鍵)、碳酸酯基(碳酸酯鍵)、醯胺基(醯胺鍵)、及該等複數個連結而成之基等。

就式(I)中的X為單鍵之脂環式環氧化合物而言，係可舉出以下述式表示之化合物。就此種脂環式環氧化合物而言，例如亦能夠使用商品名「CELLOXIDE 8000」(DAICEL(股)製)等的市售品。

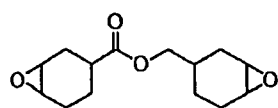


就上述2價的烴基而言，例如可舉出碳數為1~18之直

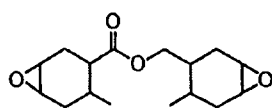
鏈或分枝鏈狀的伸烷基、2價的脂環式烴基等。就碳數為1~18之直鏈或分枝鏈狀的伸烷基而言，例如可舉出亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等。就2價的脂環式烴基而言，例如可舉出1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、環亞戊基、1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、1,4-伸環戊基、環亞己基等的2價的伸環烷基(包含環亞烷基)等。

就上述連結基X而言，尤其是以含有氧原子之連結基為佳，具體上係例如可舉出-CO-(羰基)、-O-CO-O-(碳酸酯基)、-COO-(酯基)、-O-(醚基)、-CONH-(醯胺基)、該等基複數個連結而成基、該等基的1個或2個以上與2價的烴基之1個或2個以上連結而成基等。就2價的烴基而言，例如可舉出在上述所例示者。

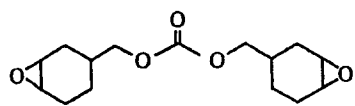
就以上述式(I)表示之脂環式環氧化合物的代表例而言，係可舉出以下述式(I-1)~(I-10)表示之化合物等。就該等的化合物而言，例如能夠使用商品名「CELLOXIDE 2021P」、「CELLOXIDE 2081」(DAICEL(股)製)等的市售品。又，下述式(I-5)、(I-7)中的l、m係各自表示1~30的整數。下述式(I-5)中的R係碳數1~8之伸烷基，可舉出亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基、伸丁基、異伸丁基、第二伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸壬基等的直鏈或分枝鏈狀伸烷基。該等尤其是以亞甲基、伸乙基、伸丙基、異伸丙基等碳數1~3的直鏈或分枝鏈狀伸烷基為佳。又，下述式(I-9)、(I-10)中的n1~n6係各自表示1~30的整數。



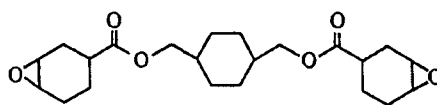
(I-1)



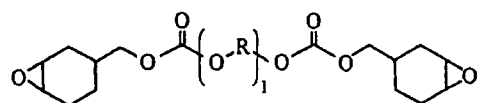
(I-2)



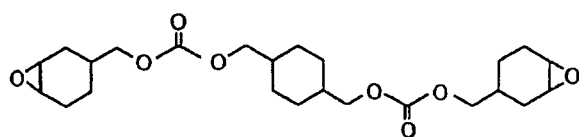
(I-3)



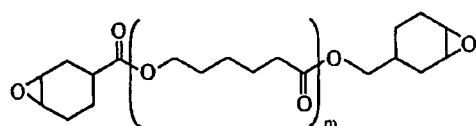
(I-4)



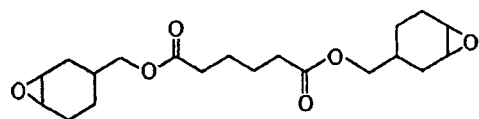
(I-5)



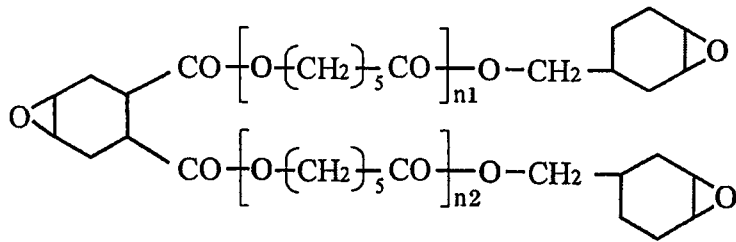
(I-6)



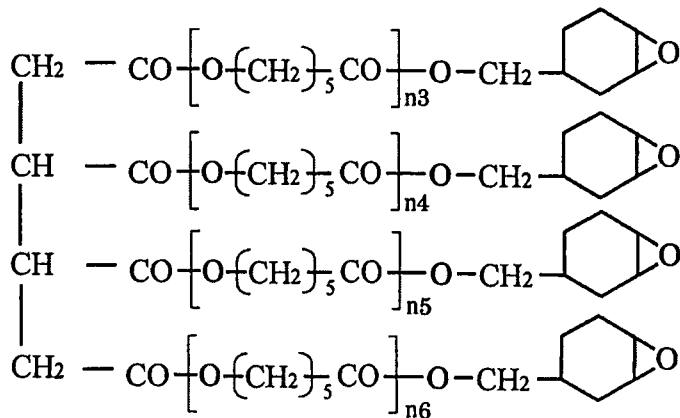
(I-7)



(I-8)

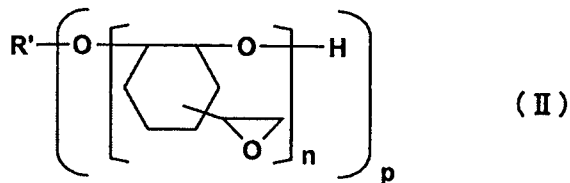


(I-9)



(I-10)

(ii)就環氧基係直接以單鍵鍵結在脂環之化合物而言，例如可舉出以下述式(II)表示之化合物。



(II)

式(II)中、R'係從p價的醇除去p個-OH後之基，p、n係各自表示自然數。p價的醇[R'-(OH)p]而言，可舉出2,2-雙(羥甲基)-1-丁醇等的多元醇等(碳數1~15的醇等)。p係以1~6為佳，n係以1~30為佳。p為2以上時，在各自的( )內(圓括弧內)的基之n係可以相同亦可以不同。就上述化合物而言，具體上可舉出2,2-雙(羥甲基)-1-丁醇的1,2-環氧-4-(2-環氧乙基)環己烷加成物、商品名「EHPE3150」(DAICEL(股)製)等。

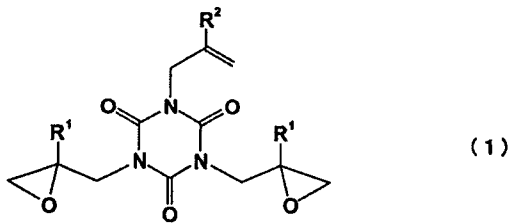
脂環式環氧化合物(A)係能夠單獨或組合2種以上而使用。上述之中，就脂環式環氧化合物(A)而言，係以上述式(I-1)所表示之3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯、商品名「CELLOXIDE 2021P」為特佳。

脂環式環氧化合物(A)的使用量(含量)係沒有特別限定，本發明之硬化性環氧樹脂組成物係含有硬化劑(E)作為必要成分時，相對於硬化性環氧樹脂組成物(100重量%)，以10~90重量%為佳，較佳是15~80重量%，更佳是17~70重量%。另一方面，本發明之硬化性環氧樹脂組成物係含有硬化觸媒(F)作為必要成分時，脂環式環氧化合物(A)的使用量(含量)，係相對於硬化性環氧樹脂組成物(100重量%)，以25~90重量%為佳，較佳是30~85重量%，更佳是35~80重量%。

又，相對於脂環式環氧化合物(A)及異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)的總量(100重量%)，脂環式環氧化合物(A)的使用量(含量)係沒有特別限定，以50~95重量%為佳，較佳是50~95重量%，更佳是60~95重量%，特佳是70~95重量%。脂環式環氧化合物(A)的使用量小於50重量%時，異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)的溶解性係不充分，放置在室溫時有容易析出之情況。另一方面，脂環式環氧化合物(A)的使用量大於95重量%時，硬化物有耐龜裂性低落之情形。

[異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)]

構成本發明的硬化性環氧樹脂組成物之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)，係以下述的通式(1)表示，



上述式(1)中， $R^1$ 及 $R^2$ 係相同或不同且表示氫原子或碳數1~8的烷基。

就碳數1~8的烷基而言，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、戊基、己基、庚基、辛基等的直鏈或分枝鏈狀的烷基。尤其是以甲基、乙基、丙基、異丙基等碳數1~3的直鏈或分枝鏈狀的烷基為佳。上述式(1)中的 $R^1$ 及 $R^2$ 係以氫原子為特佳。

就異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)之代表性例子而言，係可舉出異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯、異三聚氰酸1-烯丙基-3,5-雙(2-甲基環氧丙基)酯、異三聚氰酸1-(2-甲基丙烯基)-3,5-二環氧丙酯、異三聚氰酸1-(2-甲基丙烯基)-3,5-雙(2-甲基環氧丙基)酯等。又，異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)係能夠單獨或組合2種以上而使用。

異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)係在可溶解於上述脂環式環氧化合物(A)之範圍能夠任意地混合，且脂環式環氧化合物(A)與異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)的比例係沒有特別限定，脂環式環氧化合物(A)：異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)係以50：50~95：5(重量比)為佳，較佳是50：50~90：10(重量比)。該範圍外時，異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯

化合物(B)的溶解性係難以得到，或是耐龜裂性有低落之情形。

異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)係亦可以添加醇、酸酐等與環氧基反應之化合物來進行預先改性而使用。

[在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)]

構成本發明的硬化性環氧樹脂組成物之在分子內(一分子中)具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)，係具有矽氧烷骨架且在分子內具有2個以上的環氧基之化合物。在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)係擔任使硬化物的耐熱性、耐光性、耐龜裂性提升且抑制光半導體裝置的光度低落之任務。

就在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)之矽氧烷骨架而言，係沒有特別限定，例如可舉出環狀矽氧烷骨架；直鏈狀的聚矽氧、筐型或梯型的聚倍半矽氧烷(silsesquioxane)等的聚矽氧烷骨架等。尤其是就上述矽氧烷骨架而言，就使硬化物的耐熱性、耐光性提升且抑制光度低落之觀點，以環狀矽氧烷骨架、直鏈狀聚矽氧骨架為佳。亦即，就在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)而言，係以在分子內具有2個以上的環氧基之環狀矽氧烷、在分子內具有2個以上的環氧基之直鏈狀聚矽氧為佳。又，在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)係能夠單獨或組合2種以上而使用。

在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)

，係具有2個以上的環氧基之環狀矽氧烷之情況，形成矽氧烷環之Si-O單元的數目(與形成矽氧烷環之矽原子的數目相等)係沒有特別限定，就使硬化物的耐熱性、耐光性提升之觀點，以2~12為佳，較佳是4~8。

在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)的重量平均分子量，係沒有特別限定，就使硬化物的耐熱性、耐光性之觀點，100~3000為佳，較佳是180~2000。

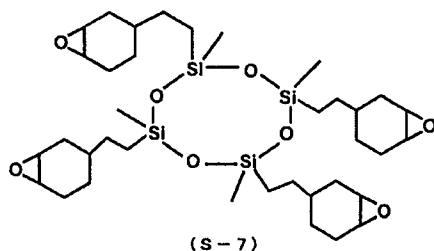
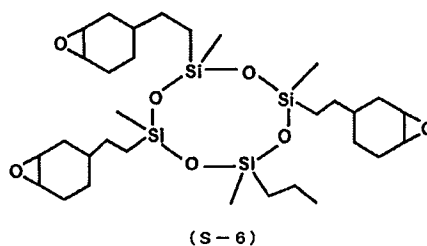
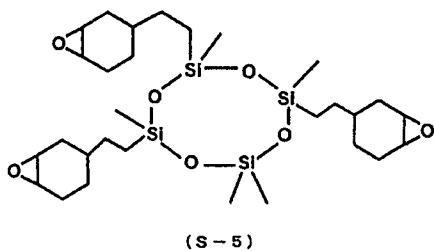
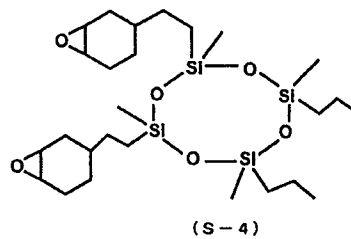
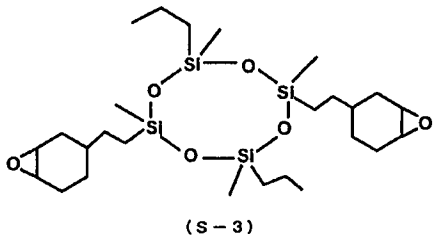
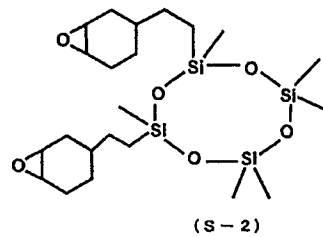
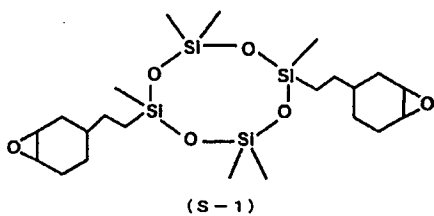
在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)所具有之環氧基的數目(一分子中的環氧基的數目)係只要2個以上，沒有特別限定，就使硬化物的耐熱性、耐光性提升之觀點，係以2~4個為佳。

在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)的環氧當量(依據JIS K7236)，係沒有特別限定，就使硬化物的耐熱性、耐光性提升之觀點，180~400為佳，較佳是240~400，更佳是240~350。

在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)之環氧基，係沒有特別限定，就使硬化物的耐熱性、耐光性提升之觀點，係以包含構成脂肪族環構成之鄰接的2個碳原子及氧原子之環氧基(脂環環氧基)為佳，尤其是以環氧環己烷基為特佳。

就在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)而言，係具體上例如可舉出2,4-二[2-(3-{氧雜雙環[4.1.0]庚基})乙基]-2,4,6,6,8,8-六甲基-環四矽氧烷、4,8-二[2-(3-{氧雜雙環[4.1.0]庚基})乙基]-2,2,4,6,6,8-六甲

基-環四矽氧烷、2,4-二[2-(3-{氧雜雙環[4.1.0]庚基})乙基]-6,8-二丙基-2,4,6,8-四甲基-環四矽氧烷、4,8-二[2-(3-{氧雜雙環[4.1.0]庚基})乙基]-2,6-二丙基-2,4,6,8-四甲基-環四矽氧烷、2,4,8-三[2-(3-{氧雜雙環[4.1.0]庚基})乙基]-2,4,6,6,8-五甲基-環四矽氧烷、2,4,8-三[2-(3-{氧雜雙環[4.1.0]庚基})乙基]-6-丙基-2,4,6,8-四甲基-環四矽氧烷、2,4,6,8-四[2-(3-{氧雜雙環[4.1.0]庚基})乙基]-2,4,6,8-四甲基-環四矽氧烷、具有環氧基之倍半矽氧烷等。更具體地，例如可舉出以下述式(S-1)~(S-7)表示之在一分子中具有2個以上的環氧基之環狀矽氧烷等。



又，在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物

(C)而言，例如亦能夠使用在特開2008-248169號公報所記載之含脂環環氧基的聚矽氧樹脂、在特開2008-19422號公報所記載之在一分子中至少具有2個環氧官能性基之有機聚倍半矽氧烷樹脂等。

就在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)而言，例如亦能夠使用在分子內具有2個以上的環氧基之環狀矽氧烷、商品名「X-40-2678」(信越化學工業(股)製)、商品名「X-40-2670」(信越化學工業(股)製)、商品名「X-40-2720」(信越化學工業(股)製)等的市售品。

在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)的使用量(含量)，係沒有特別限定，相對於成分(A)、成分(B)、及成分(C)的合計量(100重量%)，以5~60重量%為佳，較佳是8~55重量%，更佳是10~50重量%，特佳是15~40重量%。在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)的使用量小於5重量%時，硬化物的耐熱性、耐光性有低落的情形。另一方面，在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)的使用量大於60重量%時，硬化物的耐龜裂性有低落的情形。

相對於具有環氧基的化合物(環氧樹脂)的總量(100重量%)，脂環式環氧化合物(A)、異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、及在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)之總量，係沒有特別限定，就提升耐熱性、耐光性、及耐龜裂性的觀點，以30重量%以上(例如，30~100重量%)為佳，以40重量%以上為特佳。

## [脂環式聚酯樹脂(D)]

構成本發明之硬化性環氧樹脂組成物之脂環式聚酯樹脂(D)，係至少具有脂環構造(脂肪族環構造)之聚酯樹脂。脂環式聚酯樹脂(D)係擔任使硬化物的耐熱性、耐光性、耐龜裂性提升且抑制光半導體裝置的光度低落之任務。特別是就提升硬化物的耐熱性、耐光性、耐龜裂性之觀點，脂環式聚酯樹脂(D)係以在主鏈具有脂環(脂環構造)之脂環式聚酯為較佳。亦即，脂環式聚酯樹脂(D)係以由構成脂環之碳原子的一部分或全部來構成聚合物主鏈之聚酯樹脂為較佳。又，脂環式聚酯樹脂(D)係能夠單獨或組合2種以上而使用。

就在脂環式聚酯樹脂(D)之脂環構造而言，係沒有特別限定，例如可舉出單環烴構造、交聯環烴構造(例如，二環系烴等)等，特別是脂環(構成脂環之碳-碳鍵)係全部由碳-碳單鍵所構成之飽和單環烴構造或飽和交聯環烴構造為佳。又，在上述脂環式聚酯樹脂(D)之脂環構造，係可以是只有被導入由源自二元酸的構成單元及源自二醇的構成單元之任一者、或是雙方同時被導入，沒有特別限定。

脂環式聚酯樹脂(D)係含有源自具有脂環構造的單體成分之構成單元。就具有上述脂環構造的單體而言，係可舉出眾所周知或常用之具有脂環構造的二醇或二元酸，沒有特別限定，例如可舉出1,2-環己烷二元酸、1,3-環己烷二元酸、1,4-環己烷二元酸、4-甲基-1,2-環己烷二元酸、海米克酸(himic acid)、1,4-十氫萘二元酸、1,5-

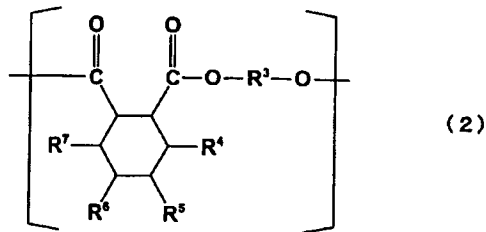
十氫萘二元酸、2,6-十氫萘二元酸、2,7-十氫萘二元酸等具有脂環構造之二元酸(亦包含酸酐等的衍生物)等; 1,2-二環戊二醇、1,3-二環戊二醇、1,2-二環戊二甲醇、1,3-二環戊二甲醇、雙(羥甲基)三環[5.2.1.0]癸烷等的5員環二醇、1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、2,2-雙-(4-羥基環己基)丙烷等的6員環二醇、氫化雙酚A等具有脂環構造之二醇(亦包含該等的衍生物)等。

脂環式聚酯樹脂(D)係亦可以含有源自不具有脂環構造的單體成分之構成單元。就上述不具有脂環構造的單體成分而言, 係沒有特別限定, 例如可舉出對酞酸、異酞酸、酞酸、萘二元酸等的芳香族二元酸(亦包含酸酐等的衍生物); 己二酸、癸二酸、壬二酸、琥珀酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸等的脂肪族二元酸(亦包含酸酐等的衍生物); 乙二醇、丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基戊二醇、二乙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、苯二甲基二醇、雙酚A的環氧乙烷加成物、雙酚A的環氧丙烷加成物等的二醇(亦包含該等的衍生物)等。又, 在不具有脂環構造之單體成分, 亦包含適當的取代基(例如, 烷基、烷氧基、鹵素原子等)鍵結在上述不具有脂環構造的二元酸或二醇而成者。

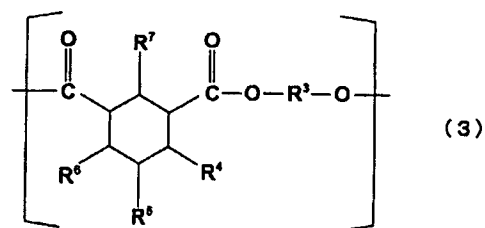
相對於構成脂環式聚酯樹脂(D)之總單體單元(總單

體成分)(100莫耳%)，具有脂環之單體單元的比率係沒有特別限定，以10莫耳%以上(例如，10~80莫耳%)為佳，較佳是25~70莫耳%，更佳是40~60莫耳%。具有脂環之單體單元的比率小於10莫耳%時，硬化物的耐熱性、耐光性、耐龜裂性有低落的情形。

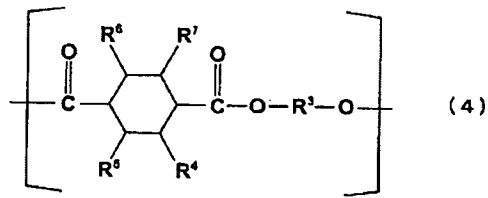
就脂環式聚酯樹脂(D)而言，特別是以含有下述式(2)~(4)所表示的構成單元至少一種以上之脂環式聚酯樹脂為佳。



(式中， $R^3$ 係表示直鏈、分枝鏈、或環狀之碳數2~15的伸烷基。又， $R^4 \sim R^7$ 係各自獨立地表示氫原子或直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~4的烷基，且選自 $R^4 \sim R^7$ 之二個亦可以鍵結而形成環)

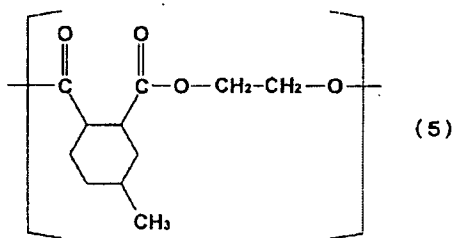


(式中， $R^3$ 係表示直鏈、分枝鏈、或環狀之碳數2~15的伸烷基。又， $R^4 \sim R^7$ 係各自獨立地表示氫原子或直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~4的烷基，且亦可以形成選自 $R^4 \sim R^7$ 之二個所鍵結而成之環)

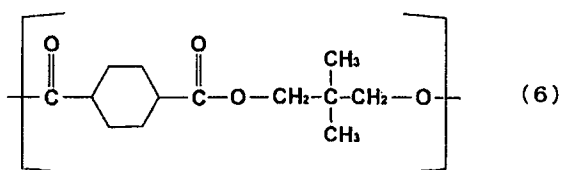


(式中， $R^3$ 係表示直鏈、分枝鏈、或環狀之碳數2~15的伸烷基。又， $R^4 \sim R^7$ 係各自獨立地表示氫原子或直鏈狀或分枝鏈狀之碳數1~4的烷基，且亦可以形成選自 $R^4 \sim R^7$ 之二個所鍵結而成之環)

就以上述式(2)~(4)表示之構成單元的較佳具體例而言，例如可舉出以下述式(5)表示之源自4-甲基-1,2-環己烷二元酸及乙二醇的構成單元。具有該構成單元之脂環式聚酯樹脂(D)，例如能夠藉由將甲基六氫酞酸酐與乙二醇聚縮合來得到。



又，就以上述式(2)~(4)表示之構成單元的其他較佳具體例而言，例如可舉出以下述式(6)表示之源自1,4-環己烷二元酸及新戊二醇的構成單元。具有該構成單元之脂環式聚酯樹脂(D)，例如能夠藉由將1,4-環己烷二元酸與新戊二醇聚縮合來得到。



又，脂環式聚酯樹脂(D)的末端構造係沒有特別限定，可以是羥基、羧基，亦可以是該等羥基或羧基經適當改性之構造(例如，末端的羥基被單羧酸或酸酐酯化之構造、末端的羧基被醇酯化之構造等)。

脂環式聚酯樹脂(D)係具有以上述式(2)~(4)表示的構成單元之情形，該構成單元的含量之合計量(合計含量；構成該構成單元之總單體單元)係沒有特別限定，相對於脂環式聚酯樹脂(D)的總構成單元(100莫耳%；構成脂環式聚酯樹脂(D)之總單體單元)，以20莫耳%以上(例如，20~100莫耳%)為佳，較佳是50~100莫耳%，更佳是80~100莫耳%。以上述式(2)~(4)表示之構成單元的含量小於20莫耳%時，硬化物的耐熱性、耐光性、耐龜裂性有低落的情形。

脂環式聚酯樹脂(D)的數量平均分子量係沒有特別限定，以300~100000為佳，較佳是300~30000。脂環式聚酯樹脂(D)的數量平均分子量小於300時，硬化物的強韌性係不充分而耐龜裂性有低落的情形。另一方面，脂環式聚酯樹脂(D)的數量平均分子量大於100000時，與其他成分(例如，硬化劑(E))的相溶性低落，硬化物的透明性有低落的情形。又，脂環式聚酯樹脂(D)的數量平均分子量，例如能夠藉由GPC(凝膠滲透層析法)法且以標準聚苯乙烯換算的値之方式來測定。

脂環式聚酯樹脂(D)係沒有特別限定，能夠使用眾所周知或常用的方法來製造。更詳細地，例如，脂環式聚酯樹脂(D)係可以藉由使上述的二元酸與二醇藉由常用

的方法聚縮合來得到，亦可以藉由使上述之二元酸的衍生物(酸酐、酯、酸鹵化物等)與二醇藉由常用的方法聚縮合來得到。

在本發明的硬化性環氧樹脂組成物，脂環式聚酯樹脂(D)的調配量(含量)係沒有特別限定，以硬化劑(E)作為必要成分之情形，相對於脂環式聚酯樹脂(D)與硬化劑(E)之合計量(100重量%)，以1~60重量%為佳，較佳是5~30重量%。脂環式聚酯樹脂(D)的調配量小於1重量%時，硬化物的耐龜裂性有低落的情形。另一方面，脂環式聚酯樹脂(D)的調配量大於60重量%時，硬化物的透明性、耐熱性有低落的情形。

另一方面，本發明的硬化性環氧樹脂組成物係以硬化觸媒(F)作為必要成分之情形，脂環式聚酯樹脂(D)的調配量(含量)係沒有特別限定，相對於脂環式聚酯樹脂(D)與硬化觸媒(F)之合計量(100重量%)，以50~99重量%為佳，較佳是65~99重量%。脂環式聚酯樹脂(D)的調配量小於50重量%時，硬化物的耐龜裂性有低落的情形。另一方面，脂環式聚酯樹脂(D)的調配量大於99重量%時，硬化物的透明性、耐熱性有低落的情形。

#### [硬化劑(E)]

構成本發明的硬化性環氧樹脂組成物之硬化劑(E)，係擔任使具有環氧基的化合物硬化之任務。就硬化劑(E)而言，係能夠使用眾所周知或常用的硬化劑作為環氧樹脂用硬化劑。尤其是就硬化劑(E)而言，係以於25℃為液狀的酸酐為佳，更具體地，例如可舉出甲基四氫酞酸

酐、甲基六氫酞酸酐、十二烯基琥珀酸酐、甲基內亞甲基四氫酞酸酐等。又，例如針對酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基環己烯二元酸酐等於常溫(約25°C)為固體狀的酸酐，藉由使其溶解於常溫(約25°C)為液狀的酸酐而成為液狀的混合物，亦能夠適合使用作為硬化劑(E)。又，硬化劑(E)係能夠單獨或組合2種以上而使用。就硬化劑(E)而言，就耐熱性、耐光性、耐龜裂性之觀點，以飽和單環烴二元酸的酐(亦包含烷基等的取代基鍵結於環者)為特佳。

又，在本發明，就硬化劑(E)而言，亦能夠使用商品名「Rikacid MH-700」(新日本理化(股)製)、商品名「HN-5500」(日立化成工業(股)製)等的市售品。

硬化劑(E)的使用量(含量)係沒有特別限定，相對於在硬化性環氧樹脂組成物中所含有之具有環氧基的化合物的總量(100重量份)，以50~200重量份為佳，較佳是100~145重量份。更具體地，係在本發明的硬化性環氧樹脂組成物中所含有之全部具有環氧基的化合物，以該化合物的環氧基每1當量為0.5~1.5當量的比率使用為佳。硬化劑(E)的使用量低於50重量份時，硬化係不充分而硬化物的強韌性有低落之傾向。另一方面，硬化劑(E)的使用量大於200重量份時，硬化物係著色且色相有變差之情形。

#### [硬化促進劑(G)]

在本發明的硬化性環氧樹脂組成物之硬化促進劑(G)，具有環氧基的化合物係藉由硬化劑(E)進行硬化時

，該硬化促進劑(G)係具有促進硬化速度的功能之化合物。就硬化促進劑(G)而言，係能夠使用眾所周知或常用的硬化促進劑，沒有特別限定，例如可舉出1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7(DBU)、及其鹽(例如，酚鹽、辛酸鹽、對甲苯磺酸鹽、甲酸鹽、四苯基硼酸鹽)；1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5(DBN)、及其鹽(例如，酚鹽、辛酸鹽、對甲苯磺酸鹽、甲酸鹽、四苯基硼酸鹽)；苄基二甲胺、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚、N,N-二甲基環己胺等的3級胺；2-乙基-4-甲基咪唑、1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑等的咪唑類；磷酸酯、三苯基磷等的磷類；四苯基磷四(對甲苯基)硼酸鹽等的磷化合物；辛酸錫、辛酸鋅等的有機金屬鹽；金屬鉗合劑等。又，硬化促進劑(G)係能夠單獨或組合2種以上而使用。

又，在本發明，就硬化促進劑(G)而言，亦能夠使用商品名「U-CAT SA 506」、「U-CAT SA 102」、「U-CAT 5003」、「U-CAT 18X」、「12XD(開發品)」(以上，SAN-APRO(股)製)、商品名「TPP-K」、「TPP-MK」(以上，北興化學工業(股)製)、商品名「PX-4ET」(日本化學工業(股)製)等的市售品。

硬化促進劑(G)的使用量(含量)係沒有特別限定，相對於在硬化性環氧樹脂組成物中所含有之具有環氧基的化合物的總量(100重量份)，以0.05~5重量份為佳，較佳是0.1~3重量份，更佳是0.2~3重量份，特佳是0.25~2.5重量份。硬化促進劑(G)的使用量低於0.05重量份時，硬化促進效果有不充分之情況。另一方面，硬化促進劑(G)

的使用量大於5重量份時，硬化物係著色而色相有變差之情形。

#### [硬化觸媒(F)]

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係亦可以含有硬化觸媒(F)來代替上述的硬化劑(E)。與使用硬化劑(E)時同樣地，藉由使用硬化觸媒(F)使具有環氧基的化合物進行硬化反應而能夠得到硬化物。就上述硬化觸媒(F)而言，係沒有特別限定，例如能夠使用陽離子觸媒(陽離子聚合起始劑)，其能夠藉由施行紫外線照射或加熱處理來產生陽離子種而使聚合開始。

就藉由紫外線照射來產生陽離子種之陽離子觸媒而言，例如可舉出六氟銻酸鹽、五氟羥基銻酸鹽、六氟羥基磷酸鹽、六氟砷酸鹽等。該等陽離子觸媒係能夠單獨或組合2種以上而使用。就上述陽離子觸媒而言，係亦能夠使用適合例如商品名「UVACURE1590」(DAICEL·CYTEC(股)製)、商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」(以上，美國SATOMER製)、商品名「IRGACURE 264」(CIBA Japan(股)製)、商品名「CIT-1682」(日本曹達(股)製)等的市售品。

就藉由施行加熱處理來產生陽離子種之陽離子觸媒而言，例如可舉出芳基重氮鎗鹽、芳基碘鎗鹽、芳基銻鹽、丙二烯-離子(allene-ion)錯合物等。該等的陽離子觸媒係能夠單獨或組合2種以上而使用。就上述陽離子觸媒而言，例如能夠適合使用商品名「PP-33」、「CP-66」、「CP-77」(以上，ADEKA(股)製)、商品名「FC-509」

(3M製)、商品名「UVE1014」(G.E.製)、商品名「SANEIDO SI-60L」、「SANEIDO SI-80L」、「SANEIDO SI-100L」、「SANEIDO SI-110L」、「SANEIDO SI-150L」(以上，三新化學工業(股)製)、商品名「CG-24-61」(CIBA Japan(股)製)等的市售品。就上述陽離子觸媒而言，而且亦能夠使用鋁或鈦等的金屬與乙醯乙酸或二酮類之鉗合化合物與三苯基矽烷醇等的矽烷醇之化合物，或是鋁或鈦等的金屬與乙醯乙酸或二酮類之鉗合化合物與雙酚S等的酚類之化合物等。

硬化觸媒(F)的使用量(含量)，係沒有特別限定，相對於在硬化性環氧樹脂組成物中所含有之具有環氧基的化合物的總量(100重量份)，以0.01~15重量份為佳，較佳是0.01~12重量份，更佳是0.05~10重量份，特佳是0.1~10重量份。藉由在上述範圍內使用硬化觸媒(F)，能夠得到耐熱性、耐光性、透明性優良之硬化物。

#### [調平劑]

本發明的硬化性環氧樹脂組成物，係以進一步含有由包含聚矽氧系調平劑(聚矽氧烷系調平劑)及氟系調平劑之群組中選擇至少1種調平劑為佳。本發明的硬化性環氧樹脂組成物係藉由含有上述調平劑，能夠形成顯示更高层次的耐熱性、及耐龜裂性之硬化物，使用該硬化物所製成之光半導體裝置，係更不容易產生因經時引起的光度低落。

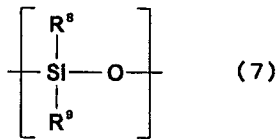
#### (聚矽氧系調平劑)

所謂上述聚矽氧系調平劑，係含有具有聚矽氧烷骨

架的化合物之調平劑。就上述聚矽氧系調平劑而言，係能夠使用眾所周知或常用的聚矽氧系調平劑，沒有特別限定，例如能夠使用商品名「BYK-300」、「BYK-301/302」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-310」、「BYK-315」、「BYK-313」、「BYK-320」、「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-325」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-345/346」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-3550」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」(以上，BYK-Chemie Japan(股)製)、商品名「AC FS 180」、「AC FS 360」、「AC S 20」(以上，Algin Chemie製)、商品名「POLYFLOW KL-400X」、「POLYFLOW KL-400HF」、「POLYFLOW KL-401」、「POLYFLOW KL-402」、「POLYFLOW KL-403」、「POLYFLOW KL-404」(以上，共榮社化學(股)製)、商品名「KP-323」、「KP-326」、「KP-341」、「KP-104」、「KP-110」、「KP-112」(以上，信越化學工業(股)製)、商品名「LP-7001」、「LP-7002」、「8032 ADDITIVE」、「57 ADDITIVE」、「L-7604」、「FZ-2110」、「FZ-2105」、「67 ADDITIVE」、「8618 ADDITIVE」、「3 ADDITIVE」、「56 ADDITIVE」(以上，TORAY·DOWCORNING(股)製)等的市售品。聚矽氧系調平劑可單獨或2種以上組合而使用。

上述具有聚矽氧烷骨架的化合物而言，特別是以至

少具有下述式(7)所表示的構造單元(重複構造單元)之聚矽氧系聚合物(但是,將成分(C)除去)為佳。亦即,上述聚矽氧系調平劑係以至少含有上述聚矽氧系聚合物之調平劑為佳。



上述式(7)中的 $\text{R}^8$ 係表示亦可以具有取代基之直鏈或分枝鏈狀的烷基。就上述直鏈或分枝鏈狀的烷基而言,例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基(正丁基)、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基等碳數1~30之直鏈或分枝鏈狀的烷基。

在上述 $\text{R}^8$ ,就亦可以具有直鏈或分枝鏈狀的烷基之取代基而言,係沒有特別限定,例如,亦可以被保護基保護之羥基[例如,羥基、取代氧基(例如,甲氧基、乙氧基、丙氧基等碳數1~4的烷氧基)等]、亦可以被保護基保護之羧基[例如, $-\text{COOR}^a$ 基等: $\text{R}^a$ 係表示氫原子或烷基,就該烷基而言,例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、己基等碳數1~6之直鏈或分枝鏈狀的烷基]、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、乙烯基、丙烯基、環氧基、環氧丙基等。

上述式(7)中的 $\text{R}^9$ 係表示亦可以具有取代基之直鏈或分枝鏈狀的烷基、亦可以具有取代基之芳氧基、含有聚醚鏈的有機基、或含有聚酯鏈的有機基。就在上述 $\text{R}^9$

之直鏈或分枝鏈狀的烷基而言，係沒有特別限定，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基(正丁基)、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基等碳數1~30之直鏈或分枝鏈狀的烷基。又，就上述芳氧基而言，係沒有特別限定，例如可舉出苜基、甲苜基、苜乙基、甲基苜乙基、苜丙基、苜甲基等。

在上述 $R^9$ ，就亦可以具有直鏈或分枝鏈狀的烷基之取代基、亦可以具有芳氧基之取代基而言，係沒有特別限定，例如可舉出在上述的 $R^8$ 所例示之取代基等。

所謂在上述 $R^9$ 之含有聚醚鏈的有機基，係至少含有聚醚構造之一價的有機基。就在上述含有聚醚鏈的有機基之聚醚構造而言，係具有複數個醚鍵之構造即可，沒有特別限定，例如可舉出聚乙二醇構造(聚環氧乙烷構造)、聚丙二醇構造(聚環氧丙烷構造)、聚丁二醇(聚伸丁二醇(polytetramethylene glycol))構造、複數種的伸烷基二醇(或環氧烷)之聚醚構造(例如，聚(丙二醇/乙二醇)構造等)等的聚氧伸烷基構造。又，在源自複數種的伸烷基二醇的聚醚構造之各自的伸烷基二醇的加成型態係可以是嵌段型(嵌段共聚合型)，亦可以是無規型(無規共聚合型)。

上述含有聚醚鏈的有機基係可以是只包含上述聚醚構造之有機基，亦可以是具有上述聚醚構造之1或2個以上、與1或2個以上的連結基(具有1個以上的原子之二價的基)連結而成的構造之有機基。就在上述含有聚醚鏈的有機基之連結基而言，例如可舉出2價的煙基(特別是直

鏈或分枝鏈狀的伸烷基)、硫醚基(-S-)、酯基(-COO-)、醯胺基(-CONH-)、羰基(-CO-)、碳酸酯基(-OCOO-)、該等2個以上鍵結而成之基等。

又，上述含有聚醚鏈的有機基係亦可以具有在上述的 $R^8$ 所例示的取代基(例如，羥基、羧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、乙烯基、丙烯基等)，例如就含有此種聚醚構造之有機基而言，可舉出在末端(相對於在式(7)之矽原子為相反側的端部)具有上述取代基之有機基等。

所謂在上述 $R^9$ 之含有聚酯鏈的有機基，係至少含有聚酯構造之一價的有機基。就在上述含有聚酯鏈的有機基之聚酯構造而言，係具有複數個酯鍵之構造即可，沒有特別限定，例如可舉出脂肪族聚酯構造、脂環族聚酯構造、芳香族聚酯構造等。

就上述聚酯構造而言，更具體地係例如可舉藉由多元酸(特別是二元酸)與多元醇(特別是二醇)的聚合所形成之聚酯構造。就上述多元酸而言，係沒有特別限定，例如可舉出對酞酸、異酞酸、酞酸、萘二元酸等的芳香族二元酸(亦包含酸酐和酯等的衍生物)；己二酸、癸二酸、壬二酸、琥珀酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸等的脂肪族二元酸(亦包含酸酐和酯等的衍生物)；1,2-環己烷二元酸、1,3-環己烷二元酸、1,4-環己烷二元酸、4-甲基-1,2-環己烷二元酸、海米克酸、1,4-十氫萘二元酸、1,5-十氫萘二元酸、2,6-十氫萘二元酸、2,7-十氫萘二元酸等具有脂環構造之二元酸(亦包含酸酐和酯等的衍生物)等。就

上述多元醇而言，係沒有特別限定，例如可舉出乙二醇、丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇(伸丁二醇)、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、3-甲基戊二醇、二乙二醇、二伸丙二醇、己二醇(2-甲基戊烷-2,4-二醇)、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、2,3,5-三甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,8-辛二醇、1,12-十二烷二醇、苯二甲基二醇、1,3-二羥基丙酮、聚丁二烯二醇、雙酚A的環氧乙烷加成物、雙酚A的環氧丙烷加成物等的二醇(亦包含該等的衍生物)；1,2-二環戊二醇、1,3-二環戊二醇、1,2-二環戊二甲醇、1,3-二環戊二甲醇、雙(羥甲基)三環[5.2.1.0]癸烷等的5員環二醇、1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、1,2-環己烷二甲醇(1,2-二羥甲基環己烷)、1,3-環己烷二甲醇(1,3-二羥甲基環己烷)、1,4-環己烷二甲醇(1,4-二羥甲基環己烷)、2,2-雙-(4-羥基環己基)丙烷等的6員環二醇、氫化雙酚A等具有脂環構造之二醇(亦包含該等的衍生物)、甘油、三羥甲基丙烷、1,2,6-己三醇、雙三羥甲基丙烷、甘露糖醇、山梨糖醇、新戊四醇等具有3個以上的羥基之多元醇(亦包含該等的衍生物)等。上述聚酯構造係可以由各自單獨的多元醇、多元酸來形成，亦可以由各自2種以上的多元醇、多元酸來形成。

又，就上述聚酯構造而言，例如亦可舉出藉由羥基

羧酸的聚合所形成之聚酯構造、藉由該羧基羧酸的環狀酯亦即內酯的聚合(開環聚合)所形成之聚酯構造等。就上述羧基羧酸而言，係沒有特別限定，例如可舉出對羧基苯甲酸、間羧基苯甲酸、鄰羧基苯甲酸(柳酸)、3-甲氧基-4-羧基苯甲酸(香草酸)、4-甲氧基-3-羧基苯甲酸(異香草酸)、3,5-二甲氧基-4-羧基苯甲酸(丁香酸)、2,6-二甲氧基-4-羧基苯甲酸、3-甲基-4-羧基苯甲酸、4-甲基-3-羧基苯甲酸、3-苯基-4-羧基苯甲酸、4-苯基-3-羧基苯甲酸、2-苯基-4-羧基苯甲酸、6-羧基-2-萘甲酸、3,4-二羧基桂皮酸(咖啡酸)、(E)-3-(4-羧基-3-甲氧基-苯基)丙烷-2-烯醇酸(阿魏酸)、3-(4-羧基-苯基)-2-丙烯酸(香豆酸)等的羧基芳香族羧酸；乙醇酸、乳酸、酒石酸、檸檬酸等的羧基脂肪族羧酸等。就上述內酯而言，係沒有特別限定，例如可舉出 $\gamma$ -丁內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\epsilon$ -己內酯、 $\xi$ -庚內酯、 $\eta$ -辛內酯等。上述聚酯構造係可以由各自單獨的羧基羧酸、內酯所形成者，亦可以由各自2種以上的羧基羧酸、內酯所形成者。

又，上述聚酯構造係不被上述例示的構造限定，例如亦可以是藉由上述的多元酸與多元醇的聚合所形成之聚酯構造、藉由羧基羧酸的聚合所形成之聚酯構造、藉由內酯的聚合所形成之聚酯構造的2種以上組合而成之構造。

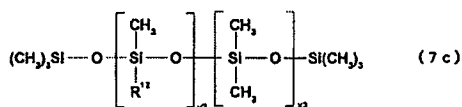
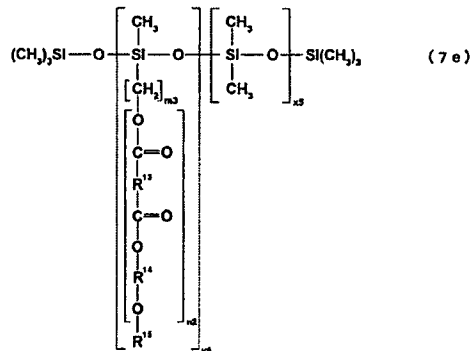
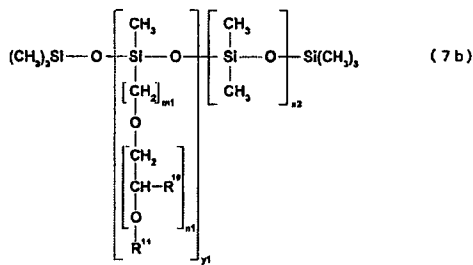
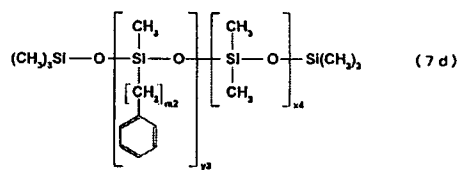
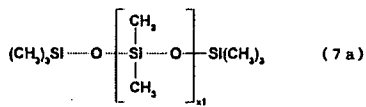
上述含有聚酯鏈的有機基係可以是只包含上述聚酯構造之有機基，亦可以是具有上述聚酯構造的1或2個以上、與1或2個以上的連結基連結而成的構造之有機基。

就在上述含有聚酯鏈的有機基之連結基而言，例如可舉出2價的烴基(特別是直鏈或分枝鏈狀的伸烷基)、硫醚基(-S-)、酯基(-COO-)、醯胺基(-CONH-)、羰基(-CO-)、碳酸酯基(-OCOO-)、該等2個以上鏈結而成之基等。

又，上述含有聚酯鏈的有機基係亦可以具有在上述的R<sup>8</sup>所例示之取代基(例如，烴基、羧基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基、丙烯醯氧基、甲基丙烯醯氧基、乙烯基、丙烯基等)，例如就含有此種聚酯構造之有機基而言，可舉出在末端(相對於在式(7)之矽原子為相反側的端部)具有上述取代基之有機基等。

就重複構造單元而言，上述聚矽氧系聚合物係可以是只具有以式(7)表示的構造單元之聚合物，亦可以是具有以式(7)表示的構造單元以外的構造單元之聚合物。在上述聚矽氧系聚合物之以式(7)表示之構造單元以外的構造單元係沒有特別限定，例如可舉出具有氫矽烷基(Si-H)之構造單元等。又，上述聚矽氧系聚合物係可以是只具有1種以式(7)表示的構造單元之聚合物，亦可以是具有2種以上之以式(7)表示的構造單元之聚合物。又，亦可以是具有2種以上之以式(7)表示的構造單元之聚合物。

就上述聚矽氧系聚合物的具體例而言，例如可舉出以下述式(7a)~(7e)表示之聚合物(聚二甲基矽氧烷或改性聚二甲基矽氧烷)等。



以上述式(7a)表示之聚矽氧系聚合物係聚二甲基矽氧烷。在式(7a)之x1(二甲基矽烷氧基構造單元[-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-]的重複數)係沒有特別限定，以2~3000為佳，較佳是3~1500。

以上述式(7b)表示之聚矽氧系聚合物係在聚二甲基矽氧烷的側鏈導入聚醚構造而成之聚二甲基矽氧烷的聚醚改性體。在式(7b)之R<sup>10</sup>係表示氫原子或甲基。又，R<sup>11</sup>係表示氫原子、或亦可以具有取代基之直鏈或分枝鏈狀的烷基。又，就在R<sup>11</sup>之取代基而言，可舉出在上述的R<sup>8</sup>所例示之取代基。在式(7b)之m1(亞甲基構造單元的重複數)係沒有特別限定，例如，能夠從1~30的範圍適當地選擇。又，n1(氧伸乙基構造單元或氧伸丙基構造單元的重複數)係沒有特別限定，例如，能夠從2~3000的範圍適當地選擇。又，在式(7b)之含有y1(聚醚構造(聚醚側鏈)之構造單元的重複數)係沒有特別限定，以1~3000為佳，較佳是3~1500。而且，x2(二甲基矽烷氧基構造單元的重複

數)係沒有特別限定，以2~3000為佳，較佳是3~1500。又，在以式(7b)表示之聚矽氧系聚合物之具有聚醚構造的構造單元及二甲基矽烷氧基構造單元的加成型態，係可以是嵌段型，亦可以是無規型。又， $y_1$ 係2以上的整數時，被附加有 $y_1$ 之括弧所包圍之具有聚醚構造的構造單元，係各自可以相同亦可以不同。

以上述式(7c)表示之聚矽氧系聚合物係在聚二甲基矽氧烷的側鏈導入比甲基更長鏈的烷基而成之聚二甲基矽氧烷的長鏈烷基改性體(聚甲基烷基矽氧烷)。在式(7c)之 $R^{12}$ 係表示碳數2以上之直鏈或分枝鏈狀的烷基。在式(7c)之 $y_2$ (甲基烷基矽烷基構造單元的重複數)係沒有特別限定，以2~3000為佳，較佳是3~1500。又， $x_3$ (二甲基矽烷氧基構造單元的重複數)係沒有特別限定，以0~3000為佳，較佳是2~1500。又，在以式(7c)表示之聚矽氧系聚合物之甲基烷基矽烷基構造單元及二甲基矽烷氧基構造單元的加成型態係可以是嵌段型，亦可以是無規型。又，被附加有 $y_2$ 之括弧所包圍之甲基烷基矽烷基構造單元係各自可以相同亦可以不同。

以上述式(7d)表示之聚矽氧系聚合物係在聚二甲基矽氧烷的側鏈導入芳氧基而成之聚二甲基矽氧烷的芳烷基改性體。在式(7d)之 $m_2$ (亞甲基構造單元的重複數)係沒有特別限定，例如，能夠從1~30的範圍適當地選擇。又， $y_3$ (甲基芳烷基矽烷基構造單元的重複數)係沒有特別限定，以2~3000為佳，較佳是3~1500。又， $x_4$ (二甲基矽烷氧基構造單元的重複數)係沒有特別限定，以0~3000

為佳，較佳是2~1500。又，在以式(7d)表示之聚矽氧系聚合物之甲基芳烷基矽烷基構造單元及二甲基矽烷氧基構造單元的加成型態係可以是嵌段型，亦可以是無規型。又，被附加有 $y_3$ 之括弧所包圍之甲基芳烷基矽烷基構造單元係各自可以相同亦可以不同。

以上述式(7e)表示之聚矽氧系聚合物係在聚二甲基矽烷的側鏈導入聚酯構造而成之聚二甲基矽烷的聚酯改性體。在式(7e)之 $R^{13}$ 及 $R^{14}$ 係相同或不同且表示2價的有機基(例如，2價的烴基等)。又， $R^{15}$ 係表示氫原子、或是亦可以具有取代基之直鏈或分枝鏈狀的烷基。又，就在 $R^{15}$ 之取代基而言，可舉出在上述的 $R^8$ 所例示的取代基。在式(7e)之 $m_3$ (亞甲基構造單元的重複數)係沒有特別限定，例如能夠從1~30的範圍適當地選擇。又， $n_2$ (多元醇與多元酸的縮合構造之重複數)係沒有特別限定，例如，能夠從2~3000的範圍適當地選擇。又，在式(7e)之 $y_4$ (含有聚酯構造(聚酯側鏈)之構造單元的重複數)係沒有特別限定，以1~3000為佳，較佳是3~1500。而且， $x_5$ (二甲基矽烷氧基構造單元的重複數)係沒有特別限定，以2~3000為佳，較佳是3~1500。又，在以式(7e)表示之聚矽氧系聚合物之具有聚酯構造的構造單元與二甲基矽烷氧基構造單元的加成型態係可以是嵌段型，亦可以是無規型。又， $y_4$ 係2以上的整數時，被附加有 $y_4$ 之括弧所包圍之含有聚酯構造的構造單元，係各自可以相同亦可以不同。

上述聚矽氧系聚合物係能夠藉由眾所周知或常用的

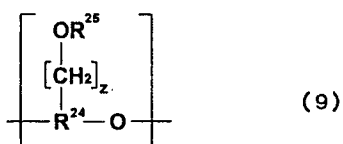
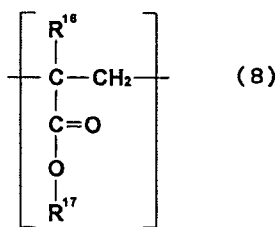
製造方法來得到，其製造方法係沒有特別限定，例如能夠藉由使具有對應以式(7)表示之構造單元的構造之單體進行聚合之方法，使具有預定構造之化合物(例如，具聚醚構造或聚酯構造之化合物)對在側鏈具有反應性基之聚矽氧系聚合物(在側鏈具有反應性基之聚二甲基矽氧烷等)的該反應性基進行反應而鍵結之方法等來製造。又，就上述聚矽氧系聚合物而言，係亦能夠使用市售品。

(氟系調平劑)

上述所謂氟系調平劑，係指含有具有氟化烷基的化合物之調平劑，該氟化烷基係烷基之氫原子的一部分或全部被氟原子取代而成。就上述氟系調平劑而言，能夠使用眾所周知或常用的氟系調平劑，沒有特別限定，例如，亦能夠使用商品名「BYK-340」(BYK-Chemie Japan(股)製)、商品名「AC 110a」、「AC 100a」(以上，Algin Chemie製)、商品名「MEGAFAC F-114」、「MEGAFAC F-410」、「MEGAFAC F-444」、「MEGAFAC EXP TP-2066」、「MEGAFAC F-430」、「MEGAFAC F-472SF」、「MEGAFAC F-477」、「MEGAFAC F-552」、「MEGAFAC F-553」、「MEGAFAC F-554」、「MEGAFAC F-555」、「MEGAFAC R-94」、「MEGAFAC RS-72-K」、「MEGAFAC RS-75」、「MEGAFAC F-556」、「MEGAFAC EXP TF-1367」、「MEGAFAC EXP TF-1437」、「MEGAFAC F-558」、「MEGAFAC EXP TF-1537」(以上，DIC(股)製)、商品名「FC-4430」、「FC-4432」(以上，住友3M(股)製)、商品名「FTERGENT 100」、「FTERGENT 100C」、

「FTERGENT 110」、「FTERGENT 150」、「FTERGENT 150CH」、「FTERGENT A-K」、「FTERGENT 501」、「FTERGENT 250」、「FTERGENT 251」、「FTERGENT 222F」、「FTERGENT 208G」、「FTERGENT 300」、「FTERGENT 310」、「FTERGENT 400SW」(以上，NEOS(股)製)、商品名「PF-136A」、「PF-156A」、「PF-151N」、「PF-636」、「PF-6320」、「PF-656」、「PF-6520」、「PF-651」、「PF-652」(以上，北村化學產業(股)製)等的市售品。氟系調平劑係能夠單獨或是組合2種以上而使用。

就具有上述氟化烷基之化合物而言，係特別是以至少具有以下述式(8)表示的構造單元(重複構造單元)之含氟丙烯酸系聚合物，及至少具有以下述式(9)表示的構造單元(重複構造單元)之含氟聚醚系聚合物為佳。亦即，上述氟系調平劑係以至少含有上述含氟丙烯酸系聚合物之調平劑，或是至少含有上述含氟聚醚系聚合物之調平劑為較佳。



上述式(8)中的 $R^{16}$ 係表示氫原子、氟原子、或氫原子的一部分或全部亦可以被氟原子取代之碳數1~4之直鏈

或分枝鏈狀的烷基。就上述碳數1~4之直鏈或分枝鏈狀的烷基而言，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基、第三丁基等。

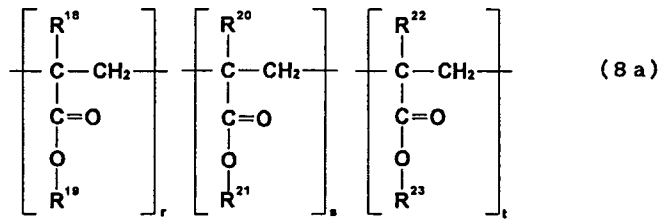
上述式(8)中的 $R^{17}$ 係表示氟化烷基(氫原子的一部分或全部係被氟原子取代之烷基)。就上述氟化烷基而言，係沒有特別限定，例如可舉出二氟甲基、2,2-二氟乙基、2,2,2-三氟乙基、2,2,3,3-四氟丙基、全氟乙基甲基、2,2,3,3,4,4-六氟丁基、1,1-二甲基-2,2,3,3-四氟丙基、1,1-二甲基-2,2,3,3,3-五氟丙基、2-(全氟丙基)乙基、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基、1,1-二甲基-2,2,3,3,4,4-六氟丁基、1,1-二甲基-2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、2-(全氟丁基)乙基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟己基、全氟戊基甲基、1,1-二甲基-2,2,3,3,4,4,5,5-八氟戊基、1,1-二甲基-2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊基、2-(全氟戊基)乙基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟庚基、全氟己基甲基、2-(全氟己基)乙基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-十四氟壬基、全氟庚基甲基、2-(全氟庚基)乙基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-十六氟壬基、全氟辛基甲基、2-(全氟辛基)乙基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十八氟癸基、全氟壬基甲基、2,2,3,4,4,4-六氟丁基、2,2,3,3,4,4,4-七氟丁基、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟己基、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-三(十二)氟壬基等氫原子的一部分係被氟原子取代之碳數1~30之直鏈或分枝鏈狀的烷基；三氟甲基、五氟乙基、七氟-正丙基、七氟異丙基、九氟-正丁基、九氟異丁基、九氟-第二丁基、九氟-第三丁基、全氟戊基、全氟己基、全氟庚

基、全氟壬基、全氟壬基、全氟癸基等碳數1~30之直鏈或分枝鏈狀的全氟烷基等。尤其是就上述R<sup>17</sup>而言，係以全氟烷基為佳。

又，就重複構造單元而言，上述含氟丙烯酸系聚合物係可以是只具有以式(8)表示的構造單元之聚合物，亦可以是具有以式(8)表示的構造單元以外的構造單元之聚合物。又，上述含氟丙烯酸系聚合物係可以是只具有1種以式(8)表示的構造單元之聚合物，亦可以是具有2種以上之以式(8)表示的構造單元之聚合物。又，亦可以是具有2種以上之以式(8)表示的構造單元以外的構造單元之聚合物。

就上述含氟丙烯酸系聚合物亦可以具有之以式(8)表示的構造單元以外的構造單元而言，係沒有特別限定，可舉出作為丙烯酸系聚合物的單體成分(單體成分)之源自眾所周知或常用的單體之構造單元等。就上述單體而言，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸戊酯等的丙烯酸酯類(包含具有羥基和羧基等的官能基者)；甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯等的甲基丙烯酸酯類(包含具有羥基和羧基等的官能基者)；丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺等的丙烯醯胺類；甲基丙烯醯胺等的甲基丙烯醯胺類；烯丙基化合物；芳香族乙烯系化合物、乙烯醚類、乙烯酯類等的乙烯系化合物等。又，聚伸烷基二醇醚與丙烯酸或甲基丙烯酸之酯等係能夠使用作為上述單體。

就上述含氟丙烯酸系聚合物的具體例而言，例如可舉出以下述式(8a)表示之含氟丙烯酸系聚合物等。



在式(8a)之 $R^{18}$ 係表示氫原子或甲基。又， $R^{19}$ 係表示直鏈或分枝鏈狀的烷基。就上述直鏈或分枝鏈狀的烷基而言，係沒有特別限定，例如可舉出甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基(正丁基)、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基等碳數1~30之直鏈或分枝鏈狀的烷基。

在式(8a)之 $R^{20}$ 係表示氫原子或甲基。又， $R^{21}$ 係表示全氟烷基。就上述全氟烷基而言，係沒有特別限定，例如可舉出在上述式(8)作為 $R^{17}$ 所例示之全氟烷基等。

在式(8a)之 $R^{22}$ 係表示氫原子或甲基。又， $R^{23}$ 係表示含有聚醚鏈的有機基。就上述含有聚醚鏈的有機基而言，係沒有特別限定，例如可舉出在上述式(7)作為 $R^9$ 所例示者等。

在式(8a)之 $r$ 、 $s$ 、及 $t$ 係各自表示1~3000的整數。

上述含氟丙烯酸系聚合物係能夠藉由眾所周知或常用的製造方法來得到，其製造方法係沒有特別限定，例如能夠藉由使單體(例如，丙烯酸全氟烷酯和甲基丙烯酸全氟烷酯等)聚合之方法等來製造，其中該單體係能夠藉由聚合來供給以式(8)表示的構造單元。又，就上述含氟丙烯酸系聚合物而言，亦能夠使用市售品。

在上述式(9)之 $R^{24}$ ，係表示3價的直鏈或分枝鏈狀的烴基。就上述3價的直鏈或分枝鏈狀的烴基而言，例如可舉出從甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、異丁烷、正戊烷、正己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、庚烷、2-甲基庚烷、3-甲基庚烷、辛烷、壬烷、癸烷等的直鏈或分枝鏈狀的烷除去3個氫原子後之基(烷-三基)等。尤其是從碳數1~10之直鏈或分枝鏈狀的烷除去3個氫原子後之基為佳。

在上述式(9)之 $R^{25}$ 係表示氟化烷基。就上述氟化烷基而言，係氫原子的一部分或全部係被氟原子取代之烷基即可，沒有特別限定，例如可舉出在上述式(8)作為 $R^{17}$ 所例示者等。尤其是就上述 $R^{25}$ 而言，係以氫原子的一部分被氟原子取代之烷基為佳。

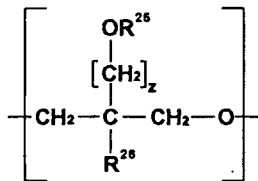
在上述式(9)之 $z$ 係表示1~30的整數，尤其是以1~10的整數為佳。

又，就重複構造單元而言，上述含氟聚醚系聚合物係可以是只具有以式(9)表示的構造單元之聚合物，亦可以是具有以式(9)表示的構造單元以外的構造單元之聚合物。又，上述含氟聚醚系聚合物係可以是只具有1種以式(9)表示的構造單元之聚合物，亦可以是具有2種以上之以式(9)表示之構造單元之聚合物。又，亦可以是具有2種以上之以式(9)表示的構造單元以外的構造單元之聚合物。

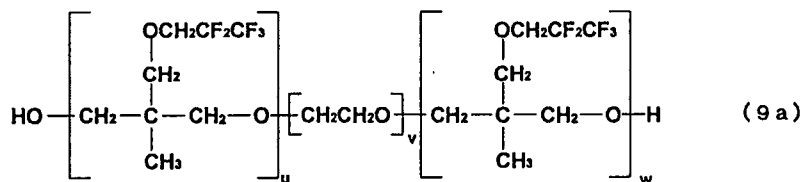
就上述含氟聚醚系聚合物亦可以具有之以式(9)表示的構造單元以外之構造單元而言，係沒有特別限定，例如可舉出氧伸乙基單元 $[-OCH_2CH_2-]$ 、氧伸丙基單元

$[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-]$  等的氧伸烷基構造單元等。

就以上述式(9)表示之構造單元的具體例而言，例如可舉出以下述式表示之構造單元等。在下述式之 $\text{R}^{26}$ 係表示氫原子、或碳數1~4之直鏈或分枝鏈狀的烷基(例如甲基、乙基、丙基、正丁基等)。在下述式之 $\text{R}^{25}$ 、 $z$ 係與前述相同。



就上述含氟聚醚系聚合物的具體例而言，例如可舉出以下述式(9a)表示之含氟聚醚系聚合物等。



在式(9a)之 $u$ 、 $v$ 、及 $w$ ，係各自表示1~50的整數。尤其是 $u$ 與 $w$ 的合計係以2~80的整數為佳，較佳是4~30的整數，更佳是6~14的整數。又， $v$ 係以2~50的整數為佳，較佳是5~20的整數。

上述含氟聚醚系聚合物係能夠藉由眾所周知或常用的製造方法來得到，其製造方法係沒有特別限定，例如能夠藉由使單體(例如，環氧化合物和氧雜環丁烷化合物等的環狀醚化合物等)聚合(例如，開環聚合)之方法等來製造，其中該單體係能夠藉由聚合來供給以式(9)表示之構造單元，就上述含氟聚醚系聚合物而言，亦能夠使用市售品。

在本發明的硬化性環氧樹脂組成物之調平劑的不揮發分的含量(調配量)，係沒有特別限定，相對於在硬化性環氧樹脂組成物中所含有之具有環氧基的化合物的總量(100重量份)，以0.1~10重量份為佳，較佳是0.1~5重量份，更佳是0.1~4重量份。調平劑的含量小於0.1重量份時，硬化物的耐龜裂性有低落的情形。另一方面，調平劑的含量大於10重量份時，硬化物的耐熱性有低落的情形。

特別是在本發明的硬化性環氧樹脂組成物之上述聚矽氧系聚合物、上述含氟丙烯酸系聚合物、及上述含氟聚醚系聚合物的含量(調配量)係沒有特別限定，相對於在硬化性環氧樹脂組成物中所含有之具有環氧基的化合物的總量(100重量份)，以0.1~10重量份為佳，較佳是0.1~5重量份，更佳是0.1~4重量份。上述聚矽氧系聚合物、上述含氟丙烯酸系聚合物、及上述含氟聚醚系聚合物的含量小於0.1重量份時，硬化物的耐龜裂性有低落的情形。另一方面，含量大於10重量份時，硬化物的透明性、耐熱性有低落的情形。又，所謂「聚矽氧系聚合物、含氟丙烯酸系聚合物、及含氟聚醚系聚合物的含量(調配量)」係意味著含有聚矽氧系聚合物、含氟丙烯酸系聚合物、及含氟聚醚系聚合物之中2種以上時，該等的含量之合計(合計含量)。

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係含有上述特定的調平劑時，因為包含上述樹脂組成物的硬化物之反射材，係能夠發揮優異的耐熱性、耐龜裂性，能夠抑制具備

該反射材之光半導體裝置之因經時引起的光度低落(特別是發出高亮度的光線之光半導體裝置的光度低落)。推測此種效果係藉由調平劑的調配,使得本發明的硬化性環氧樹脂組成物(或其硬化物)對密封材(光半導體元件的密封樹脂)等之密著性提升而得到者。

[多元醇化合物]

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係以進一步含有多元醇化合物為佳。本發明的硬化性環氧樹脂組成物係藉由含有上述多元醇化合物,能夠形成顯示更高程度的耐熱性及耐龜裂性之硬化物,使用該硬化物而製成之光半導體裝置,更不容易產生因經時引起的光度低落。所謂上述多元醇化合物,係在分子內(一分子中)具有2個以上的羥基之數量平均分子量為200以上的聚合物(寡聚物或聚合物),例如包含聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇等。又,上述多元醇化合物係能夠單獨或組合2種以上而使用。

上述多元醇化合物所具有之羥基(2個以上的羥基)係可以是醇性羥基,亦可以是酚性羥基。又,上述多元醇化合物所具有之羥基的數目(一分子中的羥基的數目)係2個以上即可,沒有特別限定。

上述多元醇化合物所具有之羥基(2個以上的羥基)的位置係沒有特別限定,就與硬化劑的反應性等之觀點,以至少存在於多元醇的末端(聚合物主鏈的末端)為佳,以至少存在於多元醇的兩末端為特佳。

上述多元醇化合物係與其他成分調配之後,能夠形

成液狀的硬化性環氧樹脂組成物即可，可以是固體，亦可以是液體。

上述多元醇化合物的數量平均分子量係200以上即可，沒有特別限定，以200~100000為佳，較佳是300~50000，更佳是400~40000。數量平均分子量小於200時，在經過焊料回流步驟時，有硬化物剝離或在硬化物中產生龜裂之情形。另一方面，數量平均分子量大於100000時，有從液狀的硬化性環氧樹脂組成物析出、或無法使其溶解之情形。又，上述多元醇化合物的數量平均分子量係意味著藉由凝膠滲透層析法(GPC)所測定之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量。

就上述多元醇化合物而言，例如可舉出在分子內具有酯骨架(聚酯骨架)之聚酯多元醇(包含聚酯多元醇寡聚物)、在分子內具有醚骨架(聚醚骨架)之聚醚多元醇(亦包含聚醚多元醇寡聚物)、在分子內具有碳酸酯骨架(聚碳酸酯骨架)之聚碳酸酯多元醇(亦包含聚碳酸酯多元醇寡聚物)等。上述多元醇化合物係此外亦可以含有例如苯氧基樹脂、環氧當量大於1000g/eq.之雙酚型高分子環氧樹脂、具有羥基之聚丁二烯類、丙烯酸多元醇等。

就上述聚酯多元醇而言，例如可舉出藉由多元醇、多元酸、羥基羧酸的縮合聚合(例如，酯交換反應)而得到之聚酯多元醇、藉由內酯類的開環聚合而得到之聚酯多元醇等。

就作為構成上述聚酯多元醇的單體成分之多元醇而言，例如可舉出乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、2-甲基

-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,3,5-三甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、2,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,2-二羥甲基環己烷、1,3-二羥甲基環己烷、1,4-二羥甲基環己烷、1,12-十二烷二醇、聚丁二烯二醇、新戊二醇、伸丁二醇、丙二醇、二伸丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、1,3-二羥基丙酮、己二醇、1,2,6-己三醇、雙三羥甲基丙烷、甘露糖醇、山梨糖醇、新戊四醇等。就作為構成上述聚酯多元醇的單體成分之多元酸而言，例如可舉出草酸、己二酸、癸二酸、反丁烯二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、壬二酸、檸檬酸、2,6-萘二元酸、對酞酸、異酞酸、酞酸、檸康酸、1,10-癸烷二元酸、甲基六氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、四氫酞酸酐、焦蜜石酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐等。上述羥基羧酸而言，例如可舉出乳酸、蘋果酸、乙醇酸、二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等。就上述內酯類而言，例如可舉出， $\epsilon$ -己內酯、 $\delta$ -戊內酯、 $\gamma$ -丁內酯等。

上述聚酯多元醇係能夠使用眾所周知或常用的製造方法來製造，沒有特別限定，例如能夠藉由上述多元醇與多元酸的縮合聚合、上述羥基羧酸的縮合聚合、上述內酯類的開環聚合等來製造。聚合時的條件亦沒有特別限定，能夠適當地選擇眾所周知或常用的反應條件。又，就上述多元醇、多元酸、羥基羧酸而言，亦能夠使用

眾所周知或常用的衍生物(例如，羥基係被醯基、烷氧基羰基、有機矽烷基、烷氧基烷基、氧雜環烷基等保護之衍生物、羧基被衍生成為烷酯、酸酐、氧化鹵化物等而成之衍生物等)。

就上述聚酯多元醇而言，例如能夠使用商品名「PLACCEL 205」、「PLACCEL 205H」、「PLACCEL 205U」、「PLACCEL 205BA」、「PLACCEL 208」、「PLACCEL 210」、「PLACCEL 210CP」、「PLACCEL 210BA」、「PLACCEL 212」、「PLACCEL 212CP」、「PLACCEL 220」、「PLACCEL 220CPB」、「PLACCEL 220NP1」、「PLACCEL 220BA」、「PLACCEL 220ED」、「PLACCEL 220EB」、「PLACCEL 220EC」、「PLACCEL 230」、「PLACCEL 230CP」、「PLACCEL 240」、「PLACCEL 240CP」、「PLACCEL 210N」、「PLACCEL 220N」、「PLACCEL L205AL」、「PLACCEL L208AL」、「PLACCEL L212AL」、「PLACCEL L220AL」、「PLACCEL L230AL」、「PLACCEL 305」、「PLACCEL 308」、「PLACCEL 312」、「PLACCEL L312AL」、「PLACCEL 320」、「PLACCEL L320AL」、「PLACCEL L330AL」、「PLACCEL 410」、「PLACCEL 410D」、「PLACCEL 610」、「PLACCEL P3403」、「PLACCEL CDE9P」(以上，DAICEL(股)製)等的市售品。

就上述聚醚多元醇而言，例如可舉出藉由環狀醚化合物對多元醇類的加成反應而得到之聚醚多元醇，藉由環氧烷的開環聚合而得到之醚多元醇等。

就上述聚醚多元醇而言，更具體地，例如可舉出乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇(丙二醇)、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇(伸丁二醇)、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,3,5-三甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、2,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,2-二羥甲基環己烷、1,3-二羥甲基環己烷、1,4-二羥甲基環己烷、1,12-十二烷二醇、聚丁二烯二醇、新戊二醇、二伸丙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、1,3-二羥基丙酮、己二醇、1,2,6-己三醇、雙三羥甲基丙烷、甘露糖醇、山梨糖醇、新戊四醇等的多元醇類的聚合物；上述多元醇類與環氧乙烷、環氧丙烷、1,2-環氧丁烷、1,3-環氧丁烷、2,3-環氧丁烷、四氫呋喃、表氯醇等的環氧烷之加成物；四氫呋喃類等的環狀醚的開環聚合物(例如，聚伸丁二醇)等。

上述聚醚多元醇係能夠藉由眾所周知或常用的製造方法來製造，沒有特別限定，例如能夠藉由環狀醚化合物對多元醇類的加成反應(開環付加聚合)、環氧烷的開環聚合(單獨聚合或共聚合)等來製造。聚合時的條件亦沒有特別限定，適當地選擇眾所周知或常用的反應條件。

就上述聚醚多元醇而言，例如能夠使用商品名「PEP-101」(FREUND產業(股)製)、商品名「Adeka pulronic L」、「Adeka pulronic P」、「Adeka pulronic F」、「Adeka pulronic R」、「Adeka pulronic TR」、「Adeka PEG

」(以上，Adeka(股)製)、商品名「PEG#1000」、「PEG#1500」、「PEG#11000」(以上，日油(股)製)、商品名「NEWPOL PE-34」、「NEWPOL PE-61」、「NEWPOL PE-78」、「NEWPOL PE-108」、「PEG-200」、「PEG-600」、「PEG-2000」、「PEG-6000」、「PEG-10000」、「PEG-20000」(以上，三洋化成工業(股)製)、商品名「PTMG1000」、「PTMG1800」、「PTMG2000」(以上，三菱化學(股)製)、「PTMG預聚合物」(三菱樹脂(股)製)等的市售品。

上述所謂聚碳酸酯多元醇，係在分子內具有2個以上的羥基之聚碳酸酯。尤其是就上述聚碳酸酯多元醇而言，係以在分子內具有2個末端羥基之聚碳酸酯二醇為佳。

上述聚碳酸酯多元醇係能夠藉由與通常製造聚碳酸酯多元醇的方法相同之光氣法、或是使用如二烷基碳酸酯或二苯基碳酸酯之碳酸酯交換反應(特開昭62-187725號公報、特開平2-175721號公報、特開平2-49025號公報、特開平3-220233號公報、特開平3-252420號公報等)等來合成。因為在上述聚碳酸酯多元醇之碳酸酯鍵係不容易蒙受熱分解，所以含有聚碳酸酯多元醇之樹脂硬化物係即便在高溫高濕下亦顯示優良的安定性。

就與上述二烷基碳酸酯或二苯基碳酸酯同時在碳酸酯交換反應所使用之多元醇而言，例如可舉出1,6-己二醇、乙二醇、二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,8-辛二醇、1,9-壬烷二醇、1,12-十二烷二醇、丁二烯二醇、新戊二醇、伸丁二醇、丙二醇

、二伸丙二醇等。

就上述聚碳酸酯多元醇而言，例如能夠使用商品名「PLACCEL CD205PL」、「PLACCEL CD205HL」、「PLACCEL CD210PL」、「PLACCEL CD210HL」、「PLACCEL CD220PL」、「PLACCEL CD220HL」(以上，DAICEL(股)製)、商品名「UH-CARB50」、「UH-CARB100」、「UH-CARB300」、「UH-CARB90(1/3)」、「UH-CARB90(1/1)」、「UC-CARB100」(以上，宇部興產(股)製)、商品名「PCDL T4671」、「PCDL T4672」、「PCDL T5650J」、「PCDL T5651」、「PCDL T5652」(以上，旭化成CHEMICALS(股)製)等的市售品。

就上述聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇以外的多元醇化合物而言，例如能夠使用商品名「YP-50」、「YP-50S」、「YP-55U」、「YP-70」、「ZX-1356-2」、「YPB-43C」、「YPB-43M」、「FX-316」、「FX-310T40」、「FX-280S」、「FX-293」、「YPS-007A30」、「TX-1016」(以上，新日鐵化學(股)製)、商品名「jER1256」、「jER4250」、「jER4275」(以上，三菱化學(股)製)等的苯氧基樹脂；商品名「EpoTohto YD-014」、「EpoTohto YD-017」、「EpoTohto YD-019」、「EpoTohto YD-020G」、「EpoTohto YD-904」、「EpoTohto YD-907」、「EpoTohto YD-6020」(以上，新日鐵化學(股)製)、商品名「jER1007」、「jER1009」、「jER1010」、「jER1005F」、「jER1009F」、「jER1006FS」、「jER1007FS」(以上，三菱化學(股)製)等的環氧當量大於1000g/eq.

之雙酚型高分子環氧樹脂；商品名「Poly bd R-45HT」、「Poly bd R-15HT」、「Poly ip」、「KRASOL」(以上，出光興產(股)製)、商品名「 $\alpha$ - $\omega$ 聚丁二烯二醇 G-1000」、「 $\alpha$ - $\omega$ 聚丁二烯二醇 G-2000」、「 $\alpha$ - $\omega$ 聚丁二烯二醇 G-3000」(以上，日本曹達(股)製)等之具有羥基的聚丁二烯類；商品名「Hitaloid 3903」、「Hitaloid 3904」、「Hitaloid 3905」、「Hitaloid 6500」、「Hitaloid 6500B」、「Hitaloid 3018X」(以上，日立化成工業(股)製)、商品名「ACRYDIC DL-1537」、「ACRYDIC BL-616」、「ACRYDIC AL-1157」、「ACRYDIC A-322」、「ACRYDIC A-817」、「ACRYDIC A-870」、「ACRYDIC A-859-B」、「ACRYDIC A-829」、「ACRYDIC A-49-394-IM」(以上，DIC(股)製)、商品名「DIANAL SR-1346」、「DIANAL SR-1237」、「DIANAL AS-1139」(以上，三菱RAYON(股)製)等的丙烯酸多元醇等的市售品。

上述多元醇化合物的使用量(含量)係沒有特別限定，相對於上述成分(A)、成分(B)、及成分(C)的合計量(100重量份)，以1~50重量份為佳，較佳是1.5~40重量份，更佳是5~30重量份。多元醇化合物的含量大於50重量份時，硬化物的Tg係過度低落而因加熱引起的體積變化變大，致使光半導體裝置有產生不點燈等的不良之情形。又，雖然彎曲強度提升，但是有透明性低落之情形。多元醇化合物的含量小於1重量份時，耐回流性低落，因回流步驟的加熱處理，在光半導體裝置有密封樹脂從導線框架剝離或產生龜裂之情形。

## [丙烯酸嵌段共聚物]

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係以進一步含有丙烯酸嵌段共聚物為佳。更詳細地，本發明的硬化性環氧樹脂組成物係含有丙烯酸嵌段共聚物時，使用該硬化性環氧樹脂組成物而製造之光半導體裝置，係特別是即便高亮度・高輸出功率的情況，光度亦不容易有低落之傾向。亦即，藉由使用丙烯酸嵌段共聚物，將本發明的硬化性環氧樹脂組成物硬化得到的硬化物，係能夠發揮更高水準的耐熱性、耐光性、及耐龜裂性。

上述丙烯酸嵌段共聚物係含有以丙烯酸系單體作為必要的單體成分之嵌段共聚物。就上述丙烯酸系單體而言，例如可舉出丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸硬脂酸酯等的(甲基)丙烯酸烷酯；丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸環己酯等具有脂環構造之(甲基)丙烯酸酯；甲基丙烯酸苜酯等具有芳香環之(甲基)丙烯酸酯；甲基丙烯酸2-三氟乙酯等(甲基)丙烯酸的(氟)烷酯；丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、順丁烯二酸酐等在分子中具有羧基之含羧基的丙烯酸單體；丙烯酸2-羥基乙酯、丙烯酸2-羥基丙酯、丙烯酸4-羥基丁酯、甲基丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基丙酯、甲基丙烯酸4-羥基丁酯、甘油的一(甲基)丙烯酸酯等在分子中具有羥基之含羥基的丙烯酸單體；甲基丙烯酸環氧丙酯、甲

基丙烯酸甲基環氧丙酯、甲基丙烯酸3,4-環氧環己基甲酯等在分子中具有環氧基之丙烯酸單體；丙烯酸烯丙酯、甲基丙烯酸烯丙酯等在分子中具有烯丙基之含有烯丙基的丙烯酸單體； $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷等在分子中具有水解性矽烷基之含矽烷基的丙烯酸單體；2-(2'-羥基-5'-甲基丙醯氧基乙基苯酯)-2H-苯并三唑等具有苯并三唑系紫外線吸收性基之紫外線吸收性丙烯酸單體等。

又，上述丙烯酸嵌段共聚物係上述丙烯酸系單體以外的單體亦可以作為單體成分而使用。就上述丙烯酸系單體以外的單體而言，例如可舉出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等的芳香族乙烯系化合物、丁二烯、異戊二烯等的共軛二烯、乙烯、丙烯、異丁烯等之烯烴。

就上述丙烯酸嵌段共聚物而言，係沒有特別限定，例如可舉出包含2個聚合物嵌段之二嵌段共聚物、包含3個聚合物嵌段之三嵌段共聚物、包含4個以上的聚合物嵌段之多嵌段共聚物等。

尤其是就上述丙烯酸嵌段共聚物而言，就耐熱性、耐光性、及耐龜裂性提升的觀點，係以玻璃轉移溫度(Tg)為較低的聚合物嵌段[S](軟嵌段)、與相較於聚合物嵌段[S]具有較高Tg之聚合物嵌段[H](硬嵌段)為交替地排列而成之嵌段共聚物為佳，較佳是在中間具有聚合物嵌段[S]，且在其兩端具有聚合物嵌段[H]之H-S-H構造之三嵌段共聚物為佳。又，構成上述丙烯酸嵌段共聚物的聚合物嵌段[S]之聚合物的Tg係沒有特別限定，以小於30℃為

佳。又，構成聚合物嵌段[H]之聚合物的T<sub>g</sub>係沒有特別限定，30°C以上為佳。上述丙烯酸嵌段共聚物係具有複數個聚合物嵌段[H]之情形，係各自的聚合物嵌段[H]可以具有相同組成，亦可以不同。同樣地，上述丙烯酸嵌段共聚物係具有複數個聚合物嵌段[S]之情形，亦是各自聚合物嵌段[S]可以具有相同組成，亦可以不同。

就在上述丙烯酸嵌段共聚物(上述H-S-H構造的三嵌段共聚物等)之構成聚合物嵌段[H]之單體成分而言，係沒有特別限定，例如可舉出同元聚合物的T<sub>g</sub>為30°C以上之單體，更詳細地，可舉出甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、丙烯醯胺、丙烯腈等。另一方面，就在上述丙烯酸嵌段共聚物之構成聚合物嵌段[S]之單體成分而言，係沒有特別限定，例如可舉出同元聚合物之T<sub>g</sub>為小於30°C之單體，更詳細地，可舉出丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯等的丙烯酸C<sub>2-10</sub>烷酯、丁二烯(1,4-丁二烯)等。

就本發明的硬化性環氧樹脂組成物在之丙烯酸嵌段共聚物的較佳具體例而言，例如上述聚合物嵌段[S]係以丙烯酸丁酯(BA)作為主要單體而構成之聚合物，上述聚合物嵌段[H]係以甲基丙烯酸甲酯(MMA)作為主要單體而構成之聚合物，可舉出聚甲基丙烯酸甲酯-block-聚丙烯酸丁酯-block-聚甲基丙烯酸甲酯三元共聚物(PMMA-b-PBA-b-PMMA)等。在耐熱性、耐光性、及耐龜裂性提升方面，係以上述PMMA-b-PBA-b-PMMA為佳。又，就以提升對成分(A)及成分(B)等之相溶性作為目的而言，上述PMMA-b-PBA-b-PMMA係亦可以是按照必要使具有

親水性基(例如, 羥基、羧基、胺基等)之單體、例如(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸等對PMMA嵌段及/或PBA嵌段進行共聚合而成者。

上述丙烯酸嵌段共聚物的數量平均分子量係沒有特別限定, 3000~500000為佳, 較佳是30000~400000。數量平均分子量小於3000時, 硬化物的強韌性係不充分而耐龜裂性有低落的情形。另一方面, 數量平均分子量大於500000時, 與脂環式環氧化合物(A)的相溶性低落且硬化物的透明性有低落的情形。

上述丙烯酸嵌段共聚物係能夠藉由眾所周知或常用的嵌段共聚物之製造方法來製造。就上述丙烯酸嵌段共聚物的製造方法而言, 係尤其是就控制丙烯酸嵌段共聚物的分子量、分子量分布及末端構造等的容易性之觀點, 以活性聚合(活性自由基聚合、活性陰離子聚合、活性陽離子聚合等)為佳。上述活性聚合係能夠藉由眾所周知或常用的方法來實施。

又, 上述丙烯酸嵌段共聚物而言, 例如亦能夠使用商品名「Nanostrength M52N」、「Nanostrength M22N」、「Nanostrength M51」、「Nanostrength M52」、「Nanostrength M53」(ARKEMA製、PMMA-b-PBA-b-PMMA)、商品名「Nanostrength E21」、「Nanostrength E41」(ARKEMA製、PSt(聚苯乙烯)-b-PBA-b-PMMA)等的市售品。

就上述丙烯酸嵌段共聚物的使用量(含量)而言, 係

沒有特別限定，相對於上述成分(A)、成分(B)、成分(C)的合計量(100重量份)係以1~30重量份為佳，較佳是3~15重量份，更佳是5~10重量份。丙烯酸嵌段共聚物的使用量小於1重量份時，硬化物的強韌性係不充分而耐熱性、耐光性有低落的情形。另一方面，丙烯酸嵌段共聚物的使用量大於30重量份時，與脂環式環氧化合物(A)的相溶性低落且硬化物的透明性有低落的情形。

#### [橡膠粒子]

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係亦可以進一步含有橡膠粒子。就上述橡膠粒子而言，例如可舉出粒子狀NBR(丙烯腈-丁二烯橡膠)、反應性末端羧基NBR(CTBN)、無金屬NBR、粒子狀SBR(苯乙烯-丁二烯橡膠)等的橡膠粒子。就上述橡膠粒子而言，係以具有包含核部分及至少1層的殼層之多層構造(核殼構造)之橡膠粒子為佳，其中該核部分係具有橡膠彈性；而該殼層係被覆該核部分。上述橡膠粒子係特別是以包含聚合物(polymer)且在表面具有羥基及/或羧基(羥基及羧基的任一者或兩者)之橡膠粒子為佳，其中該聚合物係以(甲基)丙烯酸酯作為必要單體成分；而該羥基及/或羧基係作為能夠與脂環式環氧化合物(A)等具有環氧基的化合物反應之官能基。在上述橡膠粒子的表面不存在羥基及/或羧基時，由於冷熱循環之熱衝擊，致使硬化物白濁而透明性低落，乃是不佳。

在上述橡膠粒子之構成具有橡膠彈性的核部分之聚合物，係沒有特別限定，以將(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)

丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等的(甲基)丙烯酸酯作為必要的單體成分為佳。構成上述具有橡膠彈性的核部分之聚合物，此外亦可以將例如苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等的芳香族乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈等的腈、丁二烯、異戊二烯等的共軛二烯、乙烯、丙烯、異丁烯等作為單體成分含有。

尤其是構成上述具有橡膠彈性的核部分之聚合物係就單體成分而言，以含有(甲基)丙烯酸酯，同時組合由包含芳香族乙烯、腈及共軛二烯之群組中選擇1種或2種以上為佳。亦即，就構成上述核部分之聚合物而言，例如可舉出(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯、(甲基)丙烯酸酯/共軛二烯等的二元共聚物；(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯/共軛二烯等的三元共聚物等。又，構成上述核部分之聚合物，係亦可以含有聚二甲基矽氧烷、聚苯基甲基矽氧烷等的聚矽氧、聚胺甲酸酯等。

構成上述核部分之聚合物，係就其他的單體成分而言，亦可以是二乙烯苯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、順丁烯二酸二烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、酞酸二烯丙酯、丁二醇二丙烯酸酯等在1單體(1分子)中含有具有2個以上的反應性官能基之反應性交聯單體。

上述橡膠粒子的核部分，就橡膠粒子折射率容易調整的觀點，尤其是以包含(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯的二元共聚物(特別是丙烯酸丁酯/苯乙烯)之核部分為較佳。

上述橡膠粒子的核部分係能夠藉由通常所使用的方法來製造，例如能夠藉由將上述單體使用乳化聚合法進行聚合之方法等來製造。在乳化聚合法，可以將上述單體的總量成批添加而聚合，亦可以將上述單體的一部分聚合之後，將殘留部分連續或斷續地添加而聚合，而且，亦可以使用晶種粒子之聚合方法。

構成上述橡膠粒子的殼層之聚合物，係以與構成上述核部分的聚合物為異種的聚合物為較佳。又，如上述，上述殼層係以具有能夠作為可與脂環式環氧化合物(A)等的具有環氧基的化合物進行反應的官能基之羥基及/或羧基為佳，藉此，特別是能夠使在與脂環式環氧化合物(A)的界面之接著性提升，對於使含有具有該殼層的橡膠粒子之硬化性環氧樹脂組成物硬化而成之硬化物，能夠使其發揮優良的耐龜裂性。又，亦能夠防止硬化物的玻璃轉移溫度低落。

構成上述殼層之聚合物，係以將(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯等的(甲基)丙烯酸酯作為必要的單體成分而含有為佳。例如，使用丙烯酸丁酯作為在上述核部分之(甲基)丙烯酸酯時，就構成殼層之聚合物的單體成分而言，係以使用丙烯酸丁酯以外的(甲基)丙烯酸酯(例如，(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等)為佳。就在(甲基)丙烯酸酯以外亦可以含有之單體成分而言，例如可舉出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等的芳香族乙烯(芳香族乙烯系化合物)、丙烯腈、甲基丙烯腈等的腈等。在上述橡膠粒子，就

構成殼層之單體成分而言，與(甲基)丙烯酸酯之同時，以將上述單體單獨或組合2種以上而含有為佳，特別是在容易調整上述橡膠粒子的折射率方面，以至少含有芳香族乙烯為佳。

而且，構成上述殼層之聚合物，就單體成分而言，為了形成能夠作為可與脂環式環氧化合物(A)等的具有環氧基的化合物進行反應的官能基之羥基及/或羧基，係以含有(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯等的(甲基)丙烯酸羥基烷酯、(甲基)丙烯酸等的 $\alpha,\beta$ -不飽和酸、順丁烯二酸酐等的 $\alpha,\beta$ -不飽和酸酐等的單體為佳。

構成在上述橡膠粒子的殼層之聚合物，就單體成分而言，與(甲基)丙烯酸酯之同時，以將從上述單體選擇之1種或2種以上而含有為佳。亦即，上述殼層係例如包含(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯/(甲基)丙烯酸羥基烷酯、(甲基)丙烯酸酯/芳香族乙烯/ $\alpha,\beta$ -不飽和酸等的三元共聚物等之殼層為較佳。

又，構成上述殼層之聚合物，就其他的單體成分而言，與核部分同樣地，除了上述單體以外，亦可以在二乙烯苯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、順丁烯二酸二烯丙酯、三聚氰酸三烯丙酯、酞酸二烯丙酯、丁二醇二丙烯酸酯等1單體(1分子)中，含有具有2個以上的反應性官能基之反應性交聯單體。

上述橡膠粒子(具有核殼構造的橡膠粒子)係能夠藉由使用殼層被覆上述核部分而得到。就使用殼層被覆上述核部分之方法而言，例如能夠舉出藉由在使用上述方

法所得到之具有橡膠彈性之核部分的表面，塗布構成殼層的共聚物來進行被覆之方法；及將使用上述方法所得到之具有橡膠彈性的核部分作為幹成分，且將構成殼層的各成分作為枝成分而進行接枝聚合之方法等。

上述橡膠粒子的平均粒徑係沒有特別限定，以10~500nm為佳，較佳是20~400nm。又，上述橡膠粒子的最大粒徑係沒有特別限定，以50~1000nm為佳，較佳是100~800nm。平均粒徑大於500nm時，或是最大粒徑大於1000nm時，在硬化物之橡膠粒子的分散性低落，耐龜裂性有低落的情形。另一方面，平均粒徑低於10nm時，或是最大粒徑低於50nm時，有不容易得到提升硬化物的耐龜裂性的效果之情形。

上述橡膠粒子的折射率係沒有特別限定，1.40~1.60為佳，較佳是1.42~1.58。又，橡膠粒子的折射率、與將含有該橡膠粒子之硬化性環氧樹脂組成物(本發明的硬化性環氧樹脂組成物)硬化而得到之硬化物的折射率之差異係以 $\pm 0.03$ 以內為較佳。折射率的差異大於 $\pm 0.03$ 時，硬化物的透明性低落，有時會產白濁而光半導體裝置的光度有低落之傾向，而且有使光半導體裝置的功能消失掉之情形。

橡膠粒子的折射率係例如藉由將1g橡膠粒子澆鑄至模具且於210°C、4MPa進行壓縮成形，來得到厚度1mm的平板，從所得到的平板切取縱向20mm×橫向6mm的試片，而且在使用一溴萘作為中間液而使稜鏡與該試片密著之狀態下，使用多波長阿貝折射計(商品名「DR-M2」

、ATAGO(股)製)於20℃以鈉D線測定折射率來求取。

本發明的硬化性環氧樹脂組成物之硬化物的折射率，例如藉由從使用下述光半導體裝置的項目所記載之加熱硬化方法所得到的硬化物切取縱向20mm×橫向6mm×厚度1mm的試片，而且在使用一溴萘作為中間液而使稜鏡與該試片密著之狀態下，使用多波長阿貝折射計(商品名「DR-M2」、ATAGO(股)製)於20℃以鈉D線測定折射率來求取。

在本發明的硬化性環氧樹脂組成物之上述橡膠粒子的含量(調配量)，係沒有特別限定，相對於在硬化性環氧樹脂組成物中所含有之具有環氧基的化合物的總量(100重量份)，以0.5~30重量份為佳，較佳是1~20重量份。橡膠粒子的含量低於0.5重量份時，硬化物的耐龜裂性有低落之傾向。另一方面，橡膠粒子的含量大於30重量份時，硬化物的耐熱性有低落之傾向。

#### [添加劑]

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係除了上述以外，在不損害本發明的效果之範圍內能夠使用各種添加劑。就添加劑而言，例如使用具有乙二醇、二乙二醇、丙二醇、甘油等的羥基之化合物(將上述多元醇化合物除去)時，能夠使反應(硬化反應)慢慢地進行。此外，在不會對本發明的效果造成不良影響之範圍內，能夠使用 $\gamma$ -環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷等的矽烷偶合劑、界面活性劑、二氧化矽、氧化鋁等的無機填料、阻燃劑、著色劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、離子吸附體、顏料、螢光

體、脫模劑等的常用的添加劑。

< 硬化性環氧樹脂組成物的調製方法 >

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係含有上述的脂環式環氧化合物(A)、異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、硬化劑(E)及硬化促進劑(G)、或硬化觸媒(F)即可，其調製方法係沒有特別限定。例如能夠藉由各別調製將脂環式環氧化合物(A)、異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、在分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)等的具有環氧基的化合物作為必要成分而含有之 $\alpha$ 劑，及將硬化劑(E)及硬化促進劑(G)、或硬化觸媒(F)作為必要成分而含有之 $\beta$ 劑，且以預定比率將該 $\alpha$ 劑及 $\beta$ 劑攪拌・混合，而且按照必要在真空下進行脫泡之方法來調製。又，脂環式聚酯樹脂(D)係可以作為 $\alpha$ 劑及/或 $\beta$ 劑的構成成分而預先進行混合(調配)，亦可以在將 $\alpha$ 劑與 $\beta$ 劑混合時，作為 $\alpha$ 劑、 $\beta$ 劑以外的第三成分而進行調配。

調製上述 $\alpha$ 劑時之攪拌・混合時的溫度係沒有特別限定，以30~150℃為佳，較佳是35~130℃。又，調製上述 $\beta$ 劑(包含2種以上的成分之情形)時之攪拌・混合時的溫度係沒有特別限定，以30~100℃為佳，較佳是35~80℃。攪拌・混合係能夠使用眾所周知的裝置、例如自轉公轉型混合器、行星齒輪混合機、捏合器、溶解器等。

特別是本發明的硬化性環氧樹脂組成物係含有硬化劑(E)作為必要成分時，就得到均勻的組成物之觀點，以

藉由將脂環式聚酯樹脂(D)及硬化劑(E)預先混合而得到該等的混合物(脂環式聚酯樹脂(D)與硬化劑(E)的混合物)之後，在該混合物調配硬化促進劑(G)或其他的添加劑而調製β劑，接著，將該β劑與α劑進行混合來調製為佳。將脂環式聚酯樹脂(D)與硬化劑(E)混合時的溫度係沒有特別限定，以60~130℃為佳，較佳是90~120℃。混合時間係沒有特別限定，以30~100分鐘為佳，較佳是45~80分鐘。混合係沒有特別限定，以在氮環境下進行為佳。又，混合係能夠使用上述眾所周知的裝置。

在將脂環式聚酯樹脂(D)與硬化劑(E)混合之後，係沒有特別限定，亦可以進一步施行適當的化學處理(例如氫化、脂環式聚酯的末端改性等)等。又，在上述脂環式聚酯樹脂(D)與硬化劑(E)的混合物，硬化劑(E)的一部分亦可以與脂環式聚酯樹脂(D)(例如，脂環式聚酯樹脂(D)的羥基等)進行反應。

就上述的脂環式聚酯樹脂(D)與硬化劑(E)的混合物而言，例如亦能夠使用「HN-7200」(日立化成工業(股)製)、「HN-5700」(日立化成工業(股)製)等的市售品。

< 硬化物 >

藉由使本發明的硬化性環氧樹脂組成物硬化，能夠得到透明性、耐熱性、耐光性、及耐龜裂性等的各種物性優良的硬化物。就硬化時的加熱溫度(硬化溫度)而言，係沒有特別限定，以45~200℃為佳，較佳是100~190℃，更佳是100~180℃。又，就硬化時之加熱時間(硬化時間)而言，係沒有特別限定，以30~600分鐘為佳，較佳是

45~540分鐘，更佳是60~480分鐘。硬化溫度太低時、及/或硬化時間太短時，硬化有不充分的情形。另一方面，硬化溫度太高時，及/或硬化時間太長時，樹脂成分有產生分解之情形。硬化條件係依存於各種的條件，能夠藉由提高硬化溫度時使硬化時間縮短，降低硬化溫度時增長硬化時間等來適當地調整。

#### <光半導體密封用樹脂組成物>

本發明的光半導體密封用樹脂組成物係包含本發明的硬化性環氧樹脂組成物。藉由使用本發明的光半導體密封用樹脂組成物，能夠得到光度不容易因經時而低落之光半導體裝置，該光半導體裝置係使用透明性、耐熱性、耐光性、及耐龜裂性等的各種物性優良的硬化物將光半導體元件密封而成。上述光半導體裝置係特別是即便具備高輸出功率、高亮度的光半導體元件，光度亦不容易因經時而低落。

#### <光半導體裝置>

本發明的光半導體裝置係藉由使用本發明的硬化性環氧樹脂組成物(光半導體密封用樹脂組成物)將光半導體元件密封而得到。光半導體元件的密封係將硬化性環氧樹脂組成物注入預定的成形模具內，且以預定的條件加熱硬化而進行。藉此，能夠得到使用硬化性環氧樹脂組成物將光半導體元件密封而成之光半導體裝置。就密封時的硬化溫度及硬化時間而言，例如能夠採用與形成上述硬化物時同樣的條件。

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係不限定於上述光

半導體元件的密封用途(光半導體密封用)，例如亦能夠適合使用於接著劑、電氣絕緣材、積層板、塗膜、印墨、塗料、密封劑、光阻、複合材料、透明基材、透明薄片、透明薄膜、光學元件、光學透鏡、光學構件、光造型(Stereo lithography)、電子紙、觸控面板、太陽能電池基板、光波導路、導光板、全像術記憶體(holography memory)等的用途。

#### [實施例]

以下，基於實施例而更詳細地說明本發明，本發明係不被該等實施例限定。又，在表2、表3之聚矽氧系調平劑(「BYK-300」、「ACFS 180」)、氟系調平劑(「BYK-340」、「AC 110a」)的調配量係表示就商品而言的量(商品本身的量)。

#### 製造例1

(環氧樹脂的製造：實施例1~12、比較例1~6)

藉由將異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯(商品名「MA-DGIC」、四國化成工業(股))、脂環式環氧化合物(商品名「CELLOXIDE 2021P」、DAICEL(股)製；商品名「EHPE3150」、DAICEL(股)製)、在分子內具有2個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2678」、信越化學工業(股)製)、在分子內具有3個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2720」、信越化學工業(股)製)、在分子內具有4個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2670」、信越化學工業(股)製)，依照在表1所表示的調配處方(調配比率)(單位：重量份)混合(實施例1~12的情況，係藉由於

80℃攪拌1小時而使異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯溶解)，來得到環氧樹脂(環氧樹脂組成物)。又，在表1之「-」係表示不進行該當成分的調配，在表2、表3亦同樣。

製造例2

(至少含有硬化劑之硬化劑組成物(以下、稱為「K劑」)的製造：實施例1~12、比較例1~6)

將硬化劑(酸酐)(商品名「Rikacid MH-700」、日立化成工業(股)製)、硬化劑(酸酐)與脂環式聚酯樹脂的混合物(商品名「HN-7200」、日立化成工業(股)製)、硬化劑(酸酐)與脂環式聚酯樹脂的混合物(商品名「HN-5700」、日立化成工業(股)製)、硬化促進劑(商品名「U-CAT 18X」、SAN-APRO(股)製)、及添加劑(商品名「ETHYLENE GLYCOL」、和光純藥工業(股)製)，依照表1所表示之調配處方(調配比率)，使用自公轉式攪拌裝置(商品名「攪拌脫泡裝置AR-250」、THINKY(股)製)均勻地混合且脫泡而得到K劑。

實施例1~12、比較例1~6

(硬化性環氧樹脂組成物的製造)

如表1所表示之調配處方(單位：重量份)，將製造例1所得之環氧樹脂、製造例2所得之K劑使用自公轉式攪拌裝置(商品名「攪拌脫泡裝置AR-250」、THINKY(股)製)均勻地混合且脫泡而得到硬化性環氧樹脂組成物。

(光半導體裝置的製造)

將在上述所得到的硬化性環氧樹脂組成物，澆鑄在如第1圖所顯示之光半導體的導線框架(InGaN元件、

3.5mm×2.8mm)之後、於120°C的烘箱(樹脂硬化烘箱)加熱5小時，來得到使用經硬化的樹脂(硬化物)將光半導體元件密封而成之光半導體裝置。又，在第1圖，100係表示反射材(光反射用樹脂組成物)，101係表示金屬配線、102係表示光半導體元件，103係表示接合引線，104係表示透明密封樹脂(硬化物)。

### 製造例3

#### (橡膠粒子的製造)

在附加回流冷卻器之1L聚合容器，添加500g離子交換水、及0.68g二辛基磺酸琥珀酸鈉，邊在氮氣流下攪拌、邊升溫至80°C。在此，將用以形成核部分之相當於必要量的5重量%分量之單體混合物(包含9.5g丙烯酸丁酯、2.57g苯乙烯、及0.39g二乙烯苯)成批添加，且攪拌20分鐘使其乳化之後，添加9.5mg過氧二硫酸鉀且攪拌1小時而進行最初的晶種聚合，接著，添加180.5mg過氧二硫酸鉀且攪拌5分鐘。在此，將用以形成核部分之必要量的殘留部分(約95重量%分量)之單體混合物，使0.95g二辛基磺酸琥珀酸鈉溶解於180.5g丙烯酸丁酯、48.89g苯乙烯、7.33g二乙烯苯而成，以2小時連續地添加來進行第2次的晶種聚合，隨後熟成1小時而得到核部分。

其次，添加過氧二硫酸鉀60mg且攪拌5分鐘，在此，將使0.3g二辛基磺酸琥珀酸鈉溶解於60g甲基丙烯酸甲酯、1.5g丙烯酸、及0.3g甲基丙烯酸烯丙酯而成單體混合物，以30分鐘連續地添加來晶種聚合。隨後，熟成1小時，來形成被覆核部分之殼層。

其次，藉由冷卻至室溫(25℃)且使用孔眼開度120 $\mu$ m的塑膠製網進行過濾，而得到含有具有核殼構造的橡膠粒子之乳膠，將得到的乳膠於-30℃進行凍結且使用吸引過濾器進行脫水洗淨之後，於60℃進行送風乾燥一日夜而得到橡膠粒子。所得到之橡膠粒子的平均粒徑為254nm，最大粒徑為486nm。

又，橡膠粒子的平均粒徑、最大粒徑係使用以動態光散射法作為測定原理之「Nanotracer™」形式的NANOTRACK粒度分布測定裝置(商品名「UPA-EX150」、日機裝(股)製)而測定下述試料，在得到的粒度分布曲線，將累積曲線成為50%之時點的粒徑之累積平均徑設作平均粒徑，將粒度分布測定結果的頻率(%)為大於0.00%之時點的最大粒徑設作最大粒徑。又，將使1重量份之在製造例4所得到的橡膠粒子分散環氧化合物分散於20重量份四氫呋喃而成者設作試料而使用。

#### 製造例4

(橡膠粒子分散環氧化合物的製造)

將10重量份製造例3所得到之橡膠粒子在氮氣流下且加溫至60℃之狀態，使用溶解器(1000rpm、60分鐘)使其分散於56重量份CELLOXIDE 2021P(3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯、DAICEL(股)製)，且進行真空脫泡而得到橡膠粒子分散環氧化合物(在25℃的黏度：834mPa·s)。

又，將上述橡膠粒子分散環氧化合物(使10重量份橡膠粒子分散於56重量份CELLOXIDE 2021P(DAICEL(股))

製)而成者)的黏度(在25°C之黏度)係使用數位黏度計(商品名「DVU-EII型」、TOKIMEC(股)製)而測定。

#### 製造例5

(環氧樹脂的製造：實施例13~28)

藉由將異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯(商品名「MA-DGIC」、四國化成工業(股)製)、脂環式環氧化合物(商品名「CELLOXIDE 2021P」、DAICEL(股)製)、在分子內具有2個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2678」、信越化學工業(股)製)、在分子內具有3個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2720」、信越化學工業(股)製)、在分子內具有4個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2670」、信越化學工業(股)製)、聚矽氧系調平劑(商品名「BYK-300」、BYK-Chemie Japan(股)製；商品名「AC FS 180」、Algin Chemie製)、氟系調平劑(商品名「BYK-340」、BYK-Chemie Japan(股)製；商品名「AC 110a」、Algin Chemie製)、聚碳酸酯二醇(商品名「PLACCEL CD220PL」、DAICEL(股)製)、聚四亞甲基醚二醇(商品名「PTMG2000」、三菱化學(股)製)、聚己內酯多元醇(商品名「PLACCEL 308」、DAICEL(股)製)、苯氧基樹脂(商品名「YP-70」、新日鐵化學(股)製)、羥基含有長鏈環氧樹脂(商品名「EpoTohto YD-6020」、新日鐵化學(股)製)、丙烯酸嵌段共聚物(商品名「Nanostrength M52N」、ARKEMA製)、製造例4所得到之橡膠粒子分散環氧化合物，依照在表2所表示之調配處方(調配比率)(單位：重量份)混合，且於80°C攪拌1小時而使異三聚氰酸一烯

丙基二環氧丙酯溶解，來得到環氧樹脂(環氧樹脂組成物)。

#### 製造例 6

(K劑的製造：實施例 13~28)

將硬化劑(酸酐)與脂環式聚酯樹脂的混合物(商品名「HN-7200」、日立化成工業(股)製)、硬化促進劑(商品名「U-CAT 18X」、SAN-APRO(股)製)、添加劑(商品名「ETHYLENE GLYCOL」、和光純藥工業(股)製)依照表 2 所表示之調配處方(調配比率)，使用自公轉式攪拌裝置(商品名「攪拌脫泡裝置 AR-250」、THINKY(股)製)均勻地混合且脫泡而得到 K 劑。

#### 實施例 13~28

(硬化性環氧樹脂組成物的製造)

如表 2 所表示之調配處方(單位：重量份)，將製造例 5 所得到之環氧樹脂、製造例 6 所得到之 K 劑使用自公轉式攪拌裝置(商品名「攪拌脫泡裝置 AR-250」、THINKY(股)製)均勻地混合且脫泡而得到硬化性環氧樹脂組成物。

(光半導體裝置的製造)

將上述所得到的硬化性環氧樹脂組成物，澆鑄至如第 1 圖所顯示之光半導體的導線框架(InGaN 元件、3.5mm×2.8mm)之後，於 120℃ 的烘箱(樹脂硬化烘箱)加熱 5 小時，來得到使用經硬化的樹脂(硬化物)將光半導體元件密封而成之光半導體裝置。

#### 製造例 7

(環氧樹脂的製造：實施例 29~43、比較例 7~11)

將異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯(商品名「MADGIC」、四國化成工業(股))、脂環式環氧化合物(商品名「CELLOXIDE 2021P」、DAICEL(股)製；商品名「EHPE3150」、DAICEL(股)製)、在分子內具有2個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2678」、信越化學工業(股)製)、在分子內具有3個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2720」、信越化學工業(股)製)、在分子內具有4個環氧基之矽氧烷衍生物(商品名「X-40-2670」、信越化學工業(股)製)、聚矽氧系調平劑(商品名「BYK-300」、BYK-Chemie Japan(股)製；商品名「AC FS 180」、Algin Chemie製)、氟系調平劑(商品名「BYK-340」、BYK-Chemie Japan(股)製；商品名「AC 110a」、Algin Chemie製)、聚碳酸酯二醇(商品名「PLACCEL CD220PL」、DAICEL(股)製)、聚四亞甲基醚二醇(商品名「PTMG2000」、三菱化學(股)製)、聚己內酯多元醇(商品名「PLACCEL 308」、DAICEL(股)製)、苯氧基樹脂(商品名「YP-70」、新日鐵化學(股)製)、羥基含有長鏈環氧樹脂(商品名「EpoTohto YD-6020」、新日鐵化學(股)製)、丙烯酸嵌段共聚物(商品名「Nanostrength M52N」、ARKEMA製)、製造例4所得到之橡膠粒子分散環氧化合物，依照表3所表示之調配處方(調配比率)(單位：重量份)混合(實施例29~43的情況係藉由於80℃攪拌1小時而使異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯溶解)，來得到環氧樹脂(環氧樹脂組成物)。

製造例8

(脂環式聚酯樹脂的製造：實施例29~43、比較例9~11)

在具備攪拌機、溫度計及回流冷卻器之反應容器，添加172重量份1,4-環己烷二元酸(東京化成工業(股)製)、208重量份新戊二醇(東京化成工業(股)製)、0.1重量份鈦酸四丁酯(和光純藥工業(股)製)且加熱至160°C，進而以4小時從160°C升溫至250°C。其次，以1小時減壓至5mmHg，進而減壓至0.3mmHg以下之後，於250°C使其反應1小時。來得到脂環式聚酯樹脂。

實施例29~43、比較例7~11

(硬化性環氧樹脂組成物的製造)

如表3所表示之調配處方(單位：重量份)，將製造例7所得到之環氧樹脂、製造例8所得到之脂環式聚酯樹脂、硬化觸媒(商品名「SANEIDO SI-100L」、三新化學工業(股)製)，使用自公轉式攪拌裝置(商品名「攪拌脫泡裝置AR-250」、THINKY(股)製)均勻地混合且脫泡而得到硬化性環氧樹脂組成物。

(光半導體裝置的製造)

將上述所得到的硬化性環氧樹脂組成物，澆鑄至如第1圖所顯示之光半導體的導線框架(InGaN元件、3.5mm×2.8mm)之後，於120°C的烘箱(樹脂硬化烘箱)加熱5小時，來得到使用經硬化的樹脂(硬化物)將光半導體元件密封而成之光半導體裝置。

< 評價 >

針對實施例及比較例所得到之光半導體裝置，使用以下的方法進行評價試驗。

## [通電試驗]

使用總光束測定機測定在實施例及比較例所得到之光半導體裝置的總光束且將它設作「初期(0小時)的總光束(1m)」。而且，測定於85℃的恆溫槽內對上述光半導體裝置繼續流動60mA的電流100小時之後的總光束，將它設作「100小時後的總光束(1m)」。然後，使用下式算出光度保持率。將結果顯示在表1~3之「光度保持率」的欄。

{光度保持率(%)}

$$= \frac{\text{{100小時後的總光束(1m)}}}{\text{{初期(0小時)的總光束(1m)}}} \times 100$$

## [焊料耐熱性試驗]

將實施例及比較例所得到之光半導體裝置(各硬化性環氧樹脂組成物每一者使用2個)於30℃、70%RH的條件下靜置168小時使其吸濕。其次，將上述光半導體裝置放入回流爐且於、下述加熱條件下加熱。隨後，將上述光半導體裝置從室溫環境下取出且放冷之後，再次放入回流爐且於同條件下加熱。亦即，在該焊料耐熱性試驗，對光半導體裝置使用下述加熱條件施行熱經歷二次。

[加熱條件(光半導體裝置的表面溫度基準)]

(1)預加熱：於150~190℃進行60~120秒

(2)預加熱後的正式加熱：於217℃以上進行60~150秒、最高溫度260℃

但是，從預加熱至移轉至正式加熱時的升溫速度係控制最大為3℃/秒。

第2圖係顯示使用回流爐加熱時之光半導體裝置的表面溫度曲線圖(於回流爐內，在二次加熱之中一者的加熱之溫度曲線圖)的一個例子。

隨後，使用數位顯微鏡(VHX-900、KEYENCE(股)製)觀察在光半導體裝置的密封樹脂(硬化性環氧樹脂組成物的硬化物)所產生的龜裂之長度，並且計量光半導體裝置2個之中所具有長度為 $90\mu\text{m}$ 以上的龜裂之光半導體裝置的個數。將結果顯示在表1~3之「焊料耐熱性試驗」的欄。

#### [熱衝擊試驗]

將實施例及比較例所得到之光半導體裝置(各硬化性環氧樹脂組成物每一者使用2個)，於 $-40^{\circ}\text{C}$ 的環境下曝露30分鐘，接著將在 $100^{\circ}\text{C}$ 的環境下曝露30分鐘設作1循環的熱衝擊，使用熱衝擊試驗機施行200循環分。隨後，使用數位顯微鏡(VHX-900、KEYENCE(股)製)觀察在光半導體裝置的密封樹脂(硬化性環氧樹脂組成物的硬化物)所產生的龜裂之長度，並且計量光半導體裝置2個之中所具有長度為 $90\mu\text{m}$ 以上的龜裂之光半導體裝置的個數。將結果顯示在表1~3之「熱衝擊試驗」的欄。

#### [綜合判定]

將在通電試驗之光度保持率為90%以上，且在焊料耐熱性試驗及熱衝擊試驗均是產生長度 $90\mu\text{m}$ 以上的龜裂之半導體裝置的個數為0個者，綜合判定設為○(良好)。除此以外者，綜合判定設為×(不良)。將結果顯示在表1~3之「綜合判定」的欄。

[表 1]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6		
硬化性環氧樹脂 組成物	環氧樹脂 [重量份]	CEL2021P	72	56	56	40	72	56	40	72	56	56	40	100	-	-	-	-	-	-	
		MA-DGIC	18	14	14	10	18	14	14	10	18	14	14	10	-	-	-	-	-	-	-
		EHPE3150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-
		X-40-2678	10	30	30	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-
		X-40-2720	-	-	-	-	10	30	30	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
		X-40-2670	-	-	-	-	-	-	-	-	10	30	30	50	-	-	-	-	-	-	100
	硬化劑組成物 (K劑) [重量份]	MH-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130	130	-	-	-	-	-
		HN-7200	130	130	-	130	130	130	-	130	130	130	-	130	-	-	130	-	130	-	130
		HN-5700	-	-	130	-	-	-	130	-	-	-	130	-	-	-	-	130	-	-	-
		乙二醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		U-CAT 18X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
		光度保持率(%)	92	94	94	96	91	92	94	95	90	90	91	93	93	70	68	86	85	85	86
硬化物 (光半導體裝置)	焊料耐熱性試驗[個數]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0	0	
	熱衝擊試驗[個數]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2	2	
	綜合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	

[表 2]

		實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26	實施例 27	實施例 28	
硬化性環氧樹脂 組成物	環氧樹脂 [重量份]	CEL2021P	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	
		MA-DGIC	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
		X-40-2678	30	-	-	30	30	30	30	-	-	30	30	30	30	30	30	30
		X-40-2720	-	30	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
		X-40-2670	-	-	30	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
		BYK-300	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		ACFS 180	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BYK-340	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		AC 110a	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		PTMG2000	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-	-	-	-
		PLACCEL308	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
		YP-70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
		EpoTohto YD-6020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
		CD220PL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-
		M52N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5
橡膠粒子	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
硬化劑組成物 (K劑) [重量份]	MH-7200	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	
	乙二醇	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	U-CAT 18X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	光度保持率(%)	95	97	96	98	99	100	96	96	95	94	97	97	98	95	98	96	
硬化物 (光半導體裝置)	焊料耐熱性試驗[個數]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	熱衝擊試驗[個數]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	綜合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

[表 3]

硬化性環氧樹脂 組成物	實施例 29	實施例 30	實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34	實施例 35	實施例 36	實施例 37	實施例 38	實施例 39	實施例 40	實施例 41	實施例 42	實施例 43	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
環氧樹脂 [重量份]	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	100	-	-	-	-
	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-
	30	-	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	-	100	-	-
	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	20	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
脂環式聚酯樹脂 [重量份]	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	-	-	20	20	20
硬化觸媒 [重量份]	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
光度保持率(%)	95	93	93	96	96	98	99	96	97	96	97	96	96	98	99	72	71	88	85	86
焊料耐熱性試驗[個數]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0
熱衝擊試驗[個數]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2
綜合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

又，在實施例及比較例所使用的成分係如以下。

[環氧樹脂]

CEL2021P(CELLOXIDE 2021P)：3,4-環氧環己基甲基(3,4-環氧)環己烷羧酸酯、DAICEL(股)製

EHPE3150：2,2-雙(羥甲基)-1-丁醇的1,2-環氧-4-(2-環氧乙基)環己烯加成物、DAICEL(股)製

MA-DGIC：異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯、四國化成工業(股)製

X-40-2678：在分子內具有2個環氧基之矽氧烷衍生物、信越化學工業(股)製

X-40-2720：在分子內具有3個環氧基之矽氧烷衍生物、信越化學工業(股)製

X-40-2670：在分子內具有4個環氧基之矽氧烷衍生物、信越化學工業(股)製

[調平劑]

BYK-300：聚矽氧系調平劑、BYK-Chemie Japan(股)製

AC FS 180：聚矽氧系調平劑、Algin Chemie製

BYK-340：氟系調平劑、BYK-Chemie Japan(股)製

AC 110a：氟系調平劑、Algin Chemie製

[多元醇化合物]

CD220PL(PLACCEL CD220PL)：聚碳酸酯二醇、DAICEL(股)製

PTMG2000：聚四亞甲基醚二醇、三菱化學(股)製

PLACCEL 308：聚己內酯多元醇、DAICEL(股)製

YP-70：苯氧基樹脂、新日鐵化學(股)製

EpoTohto YD-6020：羥基含有長鏈環氧樹脂、新日鐵化學(股)製

[丙烯酸嵌段共聚物]

M52N(Nanostrength M52N)：丙烯酸嵌段共聚物、ARKEMA製

[K劑]

MH-700(Rikacid MH-700)：4-甲基六氫酞酸酐/六氫酞酸酐=70/30、新日本理化(股)製

HN-7200：4-甲基六氫酞酸酐與脂環式聚酯樹脂的混合物、日立化成工業(股)製

HN-5700：4-甲基六氫酞酸酐/3-甲基六氫酞酸酐=70/30與脂環式聚酯樹脂的混合物、日立化成工業(股)製

U-CAT 18X：硬化促進劑、SAN-APRO(股)製

乙二醇：和光純藥工業(股)製

[硬化觸媒]

SANEIDO SI-100L：芳基銻鹽、三新化學工業(股)製  
試驗機器

- 樹脂硬化烘箱

ESPEC(股)製、「GPHH-201」

- 恆溫槽

ESPEC(股)製、「小型高溫處理室 ST-120B1」

- 總光束測定機

美國OPTRONIC LABORATORIES製、「多分光放射測定系統OL771」

- 熱衝擊試驗機

ESPEC(股)製、「小型冷熱衝擊裝置TSE-11-A」

· 回流爐

日本 ANATOM(股)製、「UNI-5016F」

[產業上之可利用性]

本發明的硬化性環氧樹脂組成物係能夠適合使用在上述之光半導體元件的密封用途(光半導體密封用)。本發明的硬化性環氧樹脂組成物係亦能夠使用在其他例如接著劑、電氣絕緣材、積層板、塗膜、印墨、塗料、密封劑、光阻、複合材料、透明基材、透明薄片、透明薄膜、光學元件、光學透鏡、光學構件、光造型、電子紙、觸控面板、太陽能電池基板、光波導路、導光板、全像術記憶體等的用途。

### 【圖式簡單說明】

第1圖係顯示使用本發明的硬化性環氧樹脂組成物將元件(光半導體元件)密封而成之光半導體裝置的一實施形態之概略圖。左側的圖(a)係斜視圖，右側的圖(b)係剖面圖。

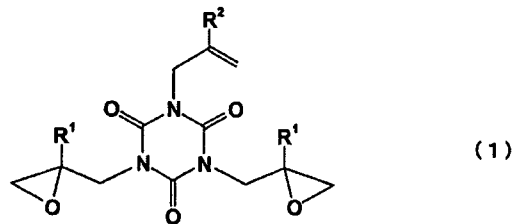
第2圖係在實施例的焊料耐熱性試驗之光半導體裝置的表面溫度曲線圖(於回流爐內，在二次加熱之中一者的加熱之溫度曲線圖)的一個例子。

### 【主要元件符號說明】

- 100 反射材(光反射用樹脂組成物)
- 101 金屬配線
- 102 光半導體元件
- 103 接合引線
- 104 透明密封樹脂

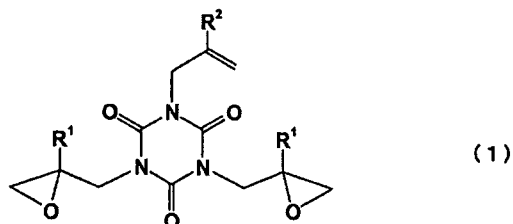
## 七、申請專利範圍：

1. 一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵在其係含有脂環式環氧化合物(A)、以下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、硬化劑(E)、及硬化促進劑(G)，



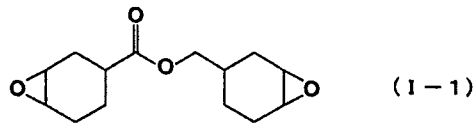
[式中， $R^1$ 及 $R^2$ 係表示氫原子或是碳數1~8的烷基]。

2. 一種硬化性環氧樹脂組成物，其特徵在其係含有脂環式環氧化合物(A)、以下述式(1)表示之異三聚氰酸一烯丙基二環氧丙酯化合物(B)、分子內具有2個以上的環氧基之矽氧烷衍生物(C)、脂環式聚酯樹脂(D)、及硬化觸媒(F)，



[式中， $R^1$ 及 $R^2$ 係表示氫原子或是碳數1~8的烷基]。

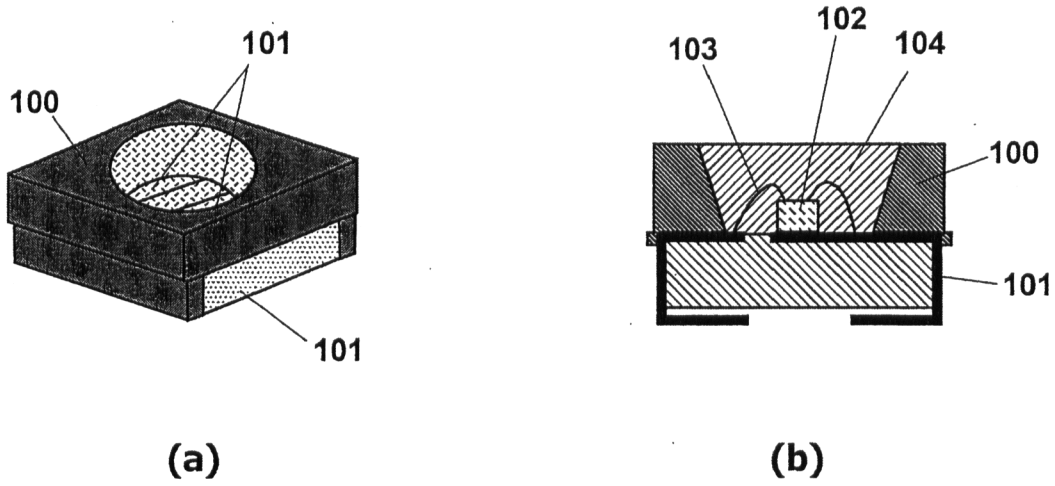
3. 如申請專利範圍第1或2項之硬化性環氧樹脂組成物，其中該脂環式環氧化合物(A)係具有環氧環己烷(cyclohexene oxide)基之脂環式環氧化合物。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物，其中該脂環式環氧化合物(A)係以下述式(I-1)



表示之化合物。

5. 如申請專利範圍第1至4項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物，其中該脂環式聚酯樹脂(D)係在主鏈具有脂環之脂環式聚酯樹脂。
6. 如申請專利範圍第1至5項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步含有橡膠粒子。
7. 如申請專利範圍第1至6項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步含有由包含聚矽氧系調平劑及氟系調平劑之群組中選擇至少1種的調平劑。
8. 如申請專利範圍第1至7項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步含有多元醇化合物。
9. 如申請專利範圍第1至8項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物，其中進一步含有丙烯酸嵌段共聚物。
10. 一種硬化物，其係將如申請專利範圍第1至9項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物硬化而成。
11. 一種光半導體密封用樹脂組成物，其係包含如申請專利範圍第1至9項中任一項之硬化性環氧樹脂組成物。
12. 一種光半導體裝置，其係使用如申請專利範圍第11項之光半導體密封用樹脂組成物將光半導體元件密封而成。

八、圖式：  
第1圖



第2圖

