



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I837235 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：108144136 (22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 03 日

(51)Int. Cl. : **B29C39/10 (2006.01)** **B29C39/24 (2006.01)**
B32B37/26 (2006.01) **B32B27/00 (2006.01)**
C08J7/04 (2020.01) **C09D201/06 (2006.01)**
C09D201/08 (2006.01) **H01L21/301 (2006.01)**

(30)優先權：2018/12/04 日本 2018-227128

(71)申請人：日商播磨化成股份有限公司 (日本) HARIMA CHEMICALS, INCORPORATED
(JP)
日本
日商濱松赫德尼古斯股份有限公司 (日本) HAMAMATSU PHOTONICS K. K. (JP)
日本

(72)發明人：中井亮一 NAKAI, RYOUICHI (JP)；北嶋裕 KITAJIMA, YUTAKA (JP)；杉浦久也 SUGIURA, HISAYA (JP)；池谷行 IKEYA, TAKAYUKI (JP)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

(56)參考文獻：

TW	201120156A1	TW	201829615A
JP	2010-253687A	WO	2018/212228A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：35 項 圖式數：8 共 92 頁

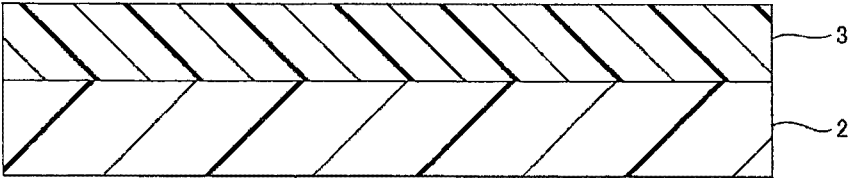
(54)名稱

附有硬塗層之模製樹脂及其製造方法

(57)摘要

本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法中，準備轉印材 5，該轉印材 5 係具備多層片材 1 者，該多層片材 1 具備基材片材 2、及配置於基材片材 2 之一面而用以保護密封材 13 之至少一部分表面之保護層 3，保護層 3 為多層片材 1 之最表層，包含活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線之硬化物或半硬化物，且具有能夠與模製原料 18 及/或模製半硬化物 19 進行熱硬化反應之熱反應性基、及聚矽氧烷鏈；準備模製原料 18 及/或模製半硬化物 19；以保護層 3 露出之方式配置轉印材 5；使模製原料 18 及/或模製半硬化物 19 與保護層 3 接觸並進行加熱而將使保護層 3 熱硬化而成之硬塗層 14 轉印至密封材 13。

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1:多層片材
- 2:基材片材
- 3:保護層

1
圖1

I837235

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

附有硬塗層之模製樹脂及其製造方法

【中文】

本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法中，準備轉印材 5，該轉印材 5 係具備多層片材 1 者，該多層片材 1 具備基材片材 2、及配置於基材片材 2 之一面而用以保護密封材 13 之至少一部分表面之保護層 3，保護層 3 為多層片材 1 之最表層，包含活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線之硬化物或半硬化物，且具有能夠與模製原料 18 及/或模製半硬化物 19 進行熱硬化反應之熱反應性基、及聚矽氧烷鏈；準備模製原料 18 及/或模製半硬化物 19；以保護層 3 露出之方式配置轉印材 5；使模製原料 18 及/或模製半硬化物 19 與保護層 3 接觸並進行加熱而將使保護層 3 熱硬化而成之硬塗層 14 轉印至密封材 13。

【英文】

【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:多層片材

2:基材片材

3:保護層

【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】(中文/英文)

附有硬塗層之模製樹脂及其製造方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種附有硬塗層之模製樹脂及其製造方法，具體而言關於一種附有硬塗層之模製樹脂、及其製造方法。

【先前技術】

【0002】習知要求對模製成形之樹脂成形品(模製樹脂)賦予例如機械物性、耐擦傷性、耐黏連性等各種功能性，已知為了滿足此種要求而以功能層被覆模製樹脂之表面。

【0003】更具體而言，提出有例如於具有脫模性之基材片材上依序積層硬塗層、圖樣層及接著層而成之轉印材。又，亦提出有如下方法：藉由將該轉印材配置於成形模具內並將熔融樹脂射出填充至模具內，而於樹脂成形品上經由接著層積層硬塗層，進而，將基材片材剝離後利用活性能量射線等使硬塗層交聯硬化(例如參照專利文獻 1)。

【0004】藉此可獲得樹脂成形品與硬塗層經由接著層接著之附有硬塗層之樹脂成形品。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

專利文獻 1：日本專利特開 2014-193524 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0006】另一方面，於專利文獻 1 所記載之轉印材中，由於對基材片材依序配置有硬塗層、圖樣層及接著層，故而接著層作為最上層露出。其結果，於將轉印材配置於模具中並將熔融樹脂射出填充至模具內時，存在接著層附著於模具而模具受到污染之情形。

【0007】對此，為了抑制模具之污染，亦對省略接著層之方法進行了研究，但於該情形時，存在無法使硬塗層對樹脂成形品接著之不良情況。

【0008】又，亦對不將轉印材配置於模具中而例如另外準備於模具內硬化之樹脂與轉印材，利用治具進行位置對準，經由接著層將硬塗層轉印之方法進行了研究。

【0009】然而，即便為此種方法，由於接著層與治具接觸，故而亦存在接著層附著於治具而治具受到污染之情形。

【0010】本發明係一種可抑制模具或治具等成形用具之污染之附有硬塗層之模製樹脂的製造方法、及所獲得之附有硬塗層之模製樹脂。

(解決問題之技術手段)

【0011】本發明包含[1]一種附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其具備：轉印材準備步驟，其係準備轉印材，該轉印材係具備多層片材者，該多層片材具備基材片材、及配置於上述基材片材之一面而用以保護模製樹脂表面之至少一部分表面之保護層，上述保護層為上述多層片材之最表層，包含活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線而得之硬化物或半硬化物，且具有能夠與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂進行熱硬化反應之熱反應

性基、及聚矽氧烷鏈；樹脂準備步驟，其係準備未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂；配置步驟，其係以上述保護層露出之方式配置上述轉印材；及轉印步驟，其係使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂與上述保護層接觸並進行加熱，而將使上述保護層硬化而成之硬塗層轉印至上述模製樹脂；且於上述轉印步驟中，使上述保護層與上述模製樹脂進行反應而相互化學鍵結，並且使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂硬化，進而使上述保護層硬化而形成硬塗層。

【0012】本發明包含[2]如上述[1]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟係將未熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使上述模製樹脂與上述保護層化學鍵結。

【0013】本發明包含[3]如上述[1]或[2]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備：第1加熱步驟，其係將未熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層化學鍵結；及第2加熱步驟，其係於上述第1加熱步驟後對半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層進行加熱。

【0014】本發明包含[4]如上述[1]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備如下之轉印步驟：將預先成形之半熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使上述模製樹脂與上述保護層化學鍵結。

【0015】本發明包含[5]如上述[1]或[2]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備：第1加熱步驟，其係將預先成形之半熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層化學鍵結；及第2加熱步驟，其係於上述第1加熱步驟後對半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層進行加熱。

【0016】本發明包含[6]如上述[1]至[5]中任一項記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述轉印步驟中使具備數個上述附有硬塗層之模製樹脂之附有硬塗層之模製樹脂集合體成形，且於轉印步驟後具備將上述附有硬塗層之模製樹脂集合體分割成數個附有硬塗層之模製樹脂之切割步驟。

【0017】本發明包含[7]如上述[6]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中藉由刀片切割獲得數個附有硬塗層之模製樹脂。

【0018】本發明包含[8]如上述[6]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中藉由雷射切割獲得數個附有硬塗層之模製樹脂。

【0019】本發明包含[9]如上述[6]至[8]中任一項記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟後，配置切割帶。

【0020】本發明包含[10]如上述[6]至[8]中任一項記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟前，配置切割帶。

【0021】本發明包含[11]如上述[1]至[10]中任一項記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，將半導體元件密封於上述模製樹脂中。

【0022】本發明包含[12]如上述[11]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述半導體元件為光半導體元件。

【0023】本發明包含[13]如上述[11]或[12]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述模製樹脂為環氧樹脂及/或聚矽氧樹脂。

【0024】本發明包含[14]如上述[13]記載之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述保護層之上述熱反應性基為自羟基、環氧基、羧基及(甲基)丙烯酸基所構成之群組選擇之至少 1 種。

【0025】本發明包含[15]一種附有硬塗層之模製樹脂，其具備模製樹脂、及保護上述模製樹脂表面之至少一部分表面之硬塗層，上述硬塗層係具有能夠與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂進行熱硬化反應之熱反應性基、及聚矽氧烷鏈之活性能量射線硬化性樹脂的硬化物，且上述硬塗層與上述模製樹脂係藉由上述活性能量射線硬化性樹脂之上述熱反應性基及上述模製樹脂之化學鍵結所接合。

【0026】本發明包含[16]如上述[15]記載之附有硬塗層之模製樹脂，其進而具備密封於上述模製樹脂中之半導體元件。

【0027】本發明包含[17]如上述[16]記載之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述半導體元件為光半導體元件。

【0028】本發明包含[18]如上述[17]記載之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述光半導體元件為受光元件。

【0029】本發明包含[19]如上述[17]記載之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述光半導體元件為發光元件。

【0030】本發明包含[20]如上述[17]至[19]中任一項記載之附有硬塗層之模製樹脂，其中，進而具備供上述光半導體元件電性連接之基板；上述基板、上述模製樹脂及上述硬塗層係自一側朝向另一側依序積層；上述模製樹脂具備上述一側之表面、上述另一側之表面、及將其等連結之周側面；且上述硬塗層僅配置於上述模製樹脂之上述另一側之表面，未配置於上述模製樹脂之上述周側面。

【0031】本發明包含[21]如上述[17]至[20]中任一項記載之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述模製樹脂之周側面之表面粗度大於上述硬塗層之表面粗度。

【0032】本發明包含[22]如上述[17]至[21]中任一項記載之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述硬塗層之周側面之表面粗度大於上述硬塗層之表面粗度。

(對照先前技術之功效)

【0033】於本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法中所使用之多層片材及轉印材中，保護層包含活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線之硬化物或半硬化物，且具有能夠對未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂進行熱硬化反應之熱反應性基、及聚矽氧烷鏈。

【0034】因此，藉由使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂與保護層接觸並進行加熱，可使其等相互化學鍵結，進而可使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂硬化而使作為硬化物之模製樹脂成形，並且可使保護層硬化而獲得硬塗層。

【0035】藉此可不設置接著層而將硬塗層與模製樹脂接著。

【0036】又，於本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法中所使用之多層片材及轉印材中，保護層具有聚矽氧烷鏈，因此，即便保護層之表面與模具或治具等成形用具接觸，亦可抑制彼此之接著。因此可抑制成形用具之污染。

【0037】即，本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法可抑制成形用具之污染，高效率地製造模製樹脂與硬塗層之接著性優異之附有硬塗層之模製樹脂。

【0038】進而，附有硬塗層之模製樹脂係抑制成形用具之污染所製造，模製樹脂與硬塗層不經由接著層而接著。

【圖式簡單說明】

【0039】

圖 1 係表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法中所使用之多層片材之一實施形態的概略圖。

圖 2 係表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之一實施形態的概略圖。

圖 3 係表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法之一實施形態的流程圖，圖 3A 表示轉印材準備步驟，圖 3B 表示配置步驟，圖 3C 表示轉印步驟，且圖 3D 表示剝離步驟。

圖 4 係表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法中所使用之多層片材之另一實施形態的概略圖。

圖 5 係表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法之另一實施形態的流程圖；圖 5A 表示於轉印步驟中使未熱硬化狀態之模製樹脂與未熱硬化狀態之保護層接觸並預硬化，並使半熱硬化狀態

之模製樹脂與半熱硬化狀態之保護層化學鍵結之第 1 加熱步驟；圖 5B 表示自半熱硬化狀態之模製樹脂將轉印材剝離之剝離步驟；圖 5C 表示於轉印步驟中使半熱硬化狀態之模製樹脂與半熱硬化狀態之保護層後硬化之第 2 加熱步驟；圖 5D 表示於轉印步驟後將附有硬塗層之模製樹脂集合體分割成數個附有硬塗層之模製樹脂之切割步驟；且圖 5E 表示獲得附有硬塗層之模製樹脂之步驟。

圖 6 係表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法之另一實施形態的流程圖；圖 6A 表示利用模具使模製原料暫時成形之步驟；圖 6B 表示準備預先成形之模製半硬化物之樹脂準備步驟；且圖 6C 表示對模製半硬化物配置轉印材之配置步驟。

圖 7 係繼圖 6 後表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法之另一實施形態的流程圖；圖 7D 表示於轉印步驟中使半熱硬化狀態之模製樹脂與未熱硬化狀態之保護層接觸並進行加熱，而使半熱硬化狀態之模製樹脂與半熱硬化狀態之保護層化學鍵結之第 1 加熱步驟；圖 7E 表示自半熱硬化狀態之模製樹脂將轉印材剝離之剝離步驟；圖 7F 表示於轉印步驟中使半熱硬化狀態之模製樹脂與半熱硬化狀態之保護層後硬化之第 2 加熱步驟；圖 7G 表示於轉印步驟後將附有硬塗層之模製樹脂集合體分割成數個附有硬塗層之模製樹脂之切割步驟；且圖 7H 表示獲得附有硬塗層之模製樹脂之步驟。

圖 8 係表示本發明之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法中所使用之多層片材之另一實施形態的概略俯視圖。

【實施方式】

【0040】於圖 1 中，多層片材 1 於最表面不具備接著層，具備

基材片材 2、及配置於基材片材 2 之一面之保護層 3。

【0041】作為基材片材 2，可列舉：例如聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚-1-丁烯膜、聚-4-甲基-1-戊烯膜、乙烯-丙烯共聚合體膜、乙烯-1-丁烯共聚合體膜、乙烯-乙酸乙烯酯共聚合體膜、乙烯-丙烯酸乙酯共聚合體膜、乙烯-乙烯醇共聚合體膜等烯烴膜；例如聚對苯二甲酸乙二酯膜、聚萘二甲酸乙二酯膜、聚對苯二甲酸丁二酯膜等聚酯膜；例如尼龍 6 膜、尼龍 6,6 膜、部分芳香族聚醯胺膜等聚醯胺膜；例如聚氯乙烯膜、聚偏二氯乙烯膜等氯系膜；例如四氟乙烯-乙烯共聚合體(ETFE)膜等氟系膜；以及例如聚(甲基)丙烯酸酯膜、聚苯乙烯膜、聚碳酸酯膜等塑膠膜等。

【0042】該等基材片材 2 可以例如未延伸膜、例如單軸延伸膜、雙軸延伸膜等延伸膜之形式獲得。

【0043】又，視需要可對該等基材片材 2 實施利用例如聚矽氧系、氟系、長鏈烷基系、脂肪醯胺系等之脫模劑或二氧化矽粉末等之脫模處理、防污處理、酸處理、鹼處理、底塗處理、電暈處理、電漿處理、紫外線處理、電子束處理等易接著處理、例如塗佈型、混練型、蒸鍍型等之防靜電處理等。

【0044】作為基材片材 2，較佳為列舉烯烴膜、氟系膜，更佳為列舉烯烴膜。

【0045】基材片材 2 之厚度例如為 5 μm 以上，較佳為 10 μm 以上，且例如為 300 μm 以下，較佳為 100 μm 以下。

【0046】保護層 3 為多層片材 1 之最表層，如下所述，是為了保護模製樹脂(下述)之至少一部分表面所設置。即，保護層 3 以於多層片材 1 之最表面(圖 1 中之最上面)露出之方式配置以能夠對模

製樹脂(下述)接觸。

【0047】保護層3係由活性能量射線硬化性樹脂所獲得。更具體而言，保護層3包含活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線之硬化物或半硬化物，較佳為由活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線之硬化物或半硬化物(一部分活性能量射線硬化基進行反應所獲得之半硬化物)所構成。

【0048】活性能量射線硬化性樹脂例如為具有能夠對下述未熱硬化狀態之模製樹脂(即模製樹脂之原料組成物)及/或半熱硬化狀態之模製樹脂(即原料組成物半熱硬化而成之成形物)進行熱硬化反應之熱反應性基、聚矽氧烷鏈、及活性能量射線硬化基的樹脂。

【0049】熱反應性基(以下稱作保護層側熱反應性基)係可鍵結於未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂之熱反應性基(以下稱作模製側熱反應性基)的官能基。

【0050】更具體而言，作為保護層側熱反應性基，例如可列舉：羥基(hydroxy)、環氧基(環氧丙基)、羧基、異氰酸基、氧雜環丁烷基、一級胺基、二級胺基等。

【0051】該等保護層側熱反應性基係根據模製側熱反應性基之種類適當地進行選擇。

【0052】例如於模製側熱反應性基(下述)含有環氧基之情形時，作為保護層側熱反應性基，例如可列舉羥基(hydroxy)、環氧基(環氧丙基)、羧基、異氰酸基、氧雜環丁烷基、一級胺基、二級胺基。

【0053】又，例如於模製側熱反應性基(下述)含有羥基之情形時，作為保護層側熱反應性基，例如可列舉羥基(hydroxy)、環氧基

(環氧丙基)、羧基、異氰酸基。

【0054】又，例如於模製側熱反應性基(下述)含有羧基之情形時，作為保護層側熱反應性基，例如可列舉羥基(hydroxy)、環氧基(環氧丙基)。

【0055】又，例如於模製側熱反應性基(下述)含有異氰酸基之情形時，作為保護層側熱反應性基，例如可列舉羥基(hydroxy)、環氧基(環氧丙基)。

【0056】該等保護層側熱反應性基可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0057】再者，活性能量射線硬化性樹脂中之保護層側熱反應性基之平均含有莫耳數係根據目的及用途適當地設定。

【0058】聚矽氧烷鏈被導入至活性能量射線硬化性樹脂中用以確保保護層 3 對成形用具之非接著性(換言之為成形用具之不污染性)。

【0059】更具體而言，聚矽氧烷鏈係二烷基矽氧烷構造 $(-(R_2SiO)-(R: \text{碳數 } 1 \sim 4 \text{ 之烷基}))$ 之重複單位，包含於活性能量射線硬化性樹脂之主鏈及/或側鏈中，較佳為包含於活性能量射線硬化性樹脂之側鏈中。

【0060】換言之，活性能量射線硬化性樹脂較佳為具有聚矽氧烷側鏈。

【0061】聚矽氧烷鏈中之矽氧烷構造 $(-(R_2SiO)-)$ 之重複單位並無特別限制，根據目的及用途適當地設定，例如為 10 以上，較佳為 100 以上，且例如為 300 以下，較佳為 200 以下。

【0062】再者，活性能量射線硬化性樹脂中之聚矽氧烷鏈之平

均含有莫耳數係根據目的及用途適當地設定。

【0063】活性能量射線硬化基係藉由活性能量射線(下述)之照射而進行硬化反應之基，例如可列舉(甲基)丙烯酸鹽基等。

【0064】再者，「(甲基)丙烯酸鹽基」被定義為「丙烯酸鹽基」及/或「甲基丙烯酸鹽基」。

【0065】又，以下記述之「(甲基)丙烯酸基」亦與上述相同，被定義為「丙烯酸基」及/或「甲基丙烯酸基」，「(甲基)丙烯酸酯」亦被定義為「丙烯酸酯」及/或「甲基丙烯酸酯」。

【0066】作為活性能量射線硬化基，較佳為列舉(甲基)丙烯酸鹽基。

【0067】即，活性能量射線硬化性樹脂較佳為含有(甲基)丙烯酸鹽基作為活性能量射線硬化基。換言之，作為活性能量射線硬化性樹脂，較佳為列舉(甲基)丙烯酸系樹脂。

【0068】再者，活性能量射線硬化性樹脂中之活性能量射線硬化基之平均含有莫耳數係根據目的及用途適當地設定。

【0069】作為此種活性能量射線硬化性樹脂，就製造容易性之觀點而言，較佳為列舉具有保護層側熱反應性基、聚矽氧烷鏈(主鏈或側鏈)、及活性能量射線硬化基之(甲基)丙烯酸系樹脂，更佳為列舉具有保護層側熱反應性基、聚矽氧烷側鏈、及活性能量射線硬化基之(甲基)丙烯酸系樹脂。

【0070】為了製造具有保護層側熱反應性基、聚矽氧烷側鏈、及活性能量射線硬化基之(甲基)丙烯酸系樹脂，例如，如下所示，首先製造具有保護層側熱反應性基及聚矽氧烷鏈且不具有活性能量射線硬化基之(甲基)丙烯酸系樹脂(以下稱作中間物聚合物)，其

後向所獲得之中間物聚合物中導入活性能量射線硬化基。

【0071】更具體而言，於該方法中，首先使含有含聚矽氧烷化合物、及含熱反應性基化合物之聚合成分聚合而獲得不具有活性能量射線硬化基之聚合物(中間物聚合物)。

【0072】作為含聚矽氧烷化合物，例如可列舉同時具有聚矽氧烷基及(甲基)丙烯醯基之化合物。

【0073】作為含聚矽氧烷化合物，更具體而言，例如可列舉 3-(甲基)丙烯醯氧基丙基二甲基聚矽氧烷、3-(甲基)丙烯醯氧基丙基苯基甲基聚矽氧烷等含聚矽氧烷基(甲基)丙烯酸系化合物。

【0074】該等含聚矽氧烷化合物可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0075】作為含聚矽氧烷化合物，較佳為列舉 3-(甲基)丙烯醯氧基丙基二甲基聚矽氧烷，更佳為列舉 3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲基聚矽氧烷。

【0076】含聚矽氧烷化合物之含有比率相對於聚合成分之總量例如為 0.05 質量%以上，較佳為 0.1 質量%以上，且例如為 20 質量%以下，較佳為 10 質量%以下。

【0077】作為含熱反應性基化合物，例如可列舉：含羥基聚合性化合物、含環氧基聚合性化合物、含羧基聚合性化合物、含異氰酸基聚合性化合物、含氧雜環丁烷基聚合性化合物、含一級胺基聚合性化合物、含二級胺基聚合性化合物等。

【0078】作為含羥基聚合性化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸羥基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、(甲基)

丙烯酸 4-羥基丁酯等含羥基(甲基)丙烯酸系化合物等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0079】作為含環氧基聚合性化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸環氧丙酯等含環氧基(甲基)丙烯酸系化合物等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0080】作為含羧基聚合性化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸等 α,β -不飽和羧酸或其鹽等。

【0081】該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0082】作為含異氰酸基聚合性化合物，例如可列舉：(甲基)丙烯酸異氰酸基甲酯、(甲基)丙烯酸 2-異氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸 3-異氰酸基丙酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基-2-異氰酸基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-異氰酸基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-異氰酸基丁酯等含異氰酸基(甲基)丙烯酸系化合物等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0083】作為含氧雜環丁烷基聚合性化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲酯等含氧雜環丁烷基(甲基)丙烯酸系化合物等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0084】作為含一級胺基聚合性化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸胺基丙酯等含一級胺基(甲基)丙烯酸系化合物等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0085】作為含二級胺基聚合性化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸單甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸單丁基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸單甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸單丁基胺基丙酯等含二級胺基(甲基)丙烯酸系化合物等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0086】該等含熱反應性基化合物可單獨使用或將 2 種以上

併用。

【0087】作為含熱反應性基化合物，較佳為列舉含羥基聚合性化合物、含環氧基聚合性化合物、含羧基聚合性化合物。

【0088】含熱反應性基化合物之含有比率相對於聚合成分之總量例如為 30 質量%以上，較佳為 50 質量%以上，且例如為 90 質量%以下，較佳為 80 質量%以下。

【0089】又，聚合成分可進而包含不含聚矽氧烷鏈及熱反應性基之任一者之聚合性化合物(以下稱作其他聚合性化合物)。

【0090】作為其他聚合性化合物，例如可列舉(甲基)丙烯酸酯、含芳香環聚合性化合物等。

【0091】作為(甲基)丙烯酸酯，例如可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸新戊酯、(甲基)丙烯酸異戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸異壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸 1-甲基十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯((甲基)丙烯酸硬脂酯)、(甲基)丙烯酸異硬脂酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯((甲基)丙烯酸山萮酯)、(甲基)丙烯酸二十四烷基酯、(甲基)丙烯酸三十烷基酯、(甲基)丙烯酸環己酯等碳數 1~30 之直鏈狀、支鏈狀或環狀烷基之(甲基)丙烯酸酯單體等。該等可單獨使用或將 2

種以上併用。

【0092】作為含芳香環聚合性化合物，可列舉：例如(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基二乙二醇酯、(甲基)丙烯酸鄰苯基苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸苯氧基苄酯等含芳香環(甲基)丙烯酸酯；例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯系單體等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0093】作為其他聚合性化合物，較佳為列舉(甲基)丙烯酸酯。

【0094】其他聚合性化合物之含有比率相對於聚合成分之總量例如為 20 質量%以上，較佳為 30 質量%以上，且例如為 60 質量%以下，較佳為 50 質量%以下。

【0095】並且，為了使聚合成分聚合，例如將上述聚合成分以上述比率於溶劑中混合，並於公知之自由基聚合起始劑(例如偶氮系化合物、過氧化物系化合物等)存在之情況下進行加熱而使之聚合。

【0096】作為溶劑，只要對聚合成分穩定，則無特別限制，可列舉：例如己烷、礦油精等石油系烴溶劑；例如苯、甲苯、二甲苯等芳香族烴系溶劑；例如丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮、環己酮等酮系溶劑；例如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、 γ -丁內酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等酯系溶劑；例如 N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、N-甲基吡咯啉酮、吡啶等非質子性極性溶劑等有機溶劑。

【0097】又，作為溶劑，亦可列舉：例如水；例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等醇系溶劑；例如乙二醇單乙醚、丙二醇單甲醚等二醇醚系溶劑等水系溶劑。

【0098】又，溶劑亦可以市售品之形式獲取，具體而言，作為石油系烴溶劑，例如可列舉 AF Solvent 4~7 號(以上為新日本石油公司製造)等，作為芳香族烴系溶劑，例如可列舉 Ink Solvent 0 號、埃克森化學公司製造之 SOLVESSO 100、150、200(以上為新日本石油公司製造)等。

【0099】該等溶劑可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0100】再者，溶劑之調配比率並無特別限制，根據目的及用途適當地設定。

【0101】聚合條件根據聚合成分之配方或自由基聚合起始劑之種類等不同，例如聚合溫度為 30℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 150℃ 以下，較佳為 120℃ 以下。又，聚合時間例如為 2 小時以上，較佳為 4 小時以上，且例如為 20 小時以下，較佳為 8 小時以下。

【0102】藉此獲得不具有活性能量射線硬化基之(甲基)丙烯酸系樹脂作為中間物聚合物。

【0103】即，中間物聚合物係含有含聚矽氧烷化合物及含熱反應性基化合物且不含有含活性能量射線硬化基化合物之中間原料成分(初級原料成分)之反應產物。

【0104】再者，中間物聚合物較佳為以溶液及/或分散液之形式獲得。

【0105】於此種情形時，於中間物聚合物之溶液及/或分散液中，固形份(非揮發分)濃度例如為 5 質量%以上，較佳為 10 質量%以上，且例如為 60 質量%以下，較佳為 50 質量%以下。

【0106】又，視需要亦可添加或去除溶劑而將中間物聚合物之

固形份(非揮發分)濃度調整為上述範圍，可調整中間物聚合物之溶液及/或分散液之黏度。

【0107】例如，中間物聚合物之 30 質量%溶液之黏度(25℃)例如為 1 mPa·s 以上，較佳為 5 mPa·s 以上，且例如為 800 mPa·s 以下，較佳為 400 mPa·s 以下。

【0108】再者，黏度之測定方法依據下述實施例(以下同樣如此)。

【0109】又，中間物聚合物之重量平均分子量(凝膠滲透層析(GPC, Gel Permeation Chromatography)測定：聚苯乙烯換算)例如為 5000 以上，較佳為 10000 以上，且例如為 100000 以下，較佳為 50000 以下。

【0110】又，中間物聚合物之數量平均分子量(GPC 測定：聚苯乙烯換算)例如為 1000 以上，較佳為 5000 以上，且例如為 50000 以下，較佳為 30000 以下。

【0111】再者，重量平均分子量及數量平均分子量之測定方法依據下述實施例(以下同樣如此)。

【0112】又，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，中間物聚合物之玻璃轉移溫度例如為 0℃ 以上，較佳為 5℃ 以上，更佳為 15℃ 以上，進而較佳為 20℃ 以上，且例如為 70℃ 以下，較佳為 60℃ 以下，更佳為 45℃ 以下，進而較佳為 35℃ 以下。

【0113】再者，玻璃轉移溫度之測定方法依據下述實施例(以下同樣如此)。

【0114】又，中間物聚合物之酸值例如為 0.01 mgKOH/g 以上，較佳為 0.05 mgKOH/g 以上，且例如為 200 mgKOH/g 以下，較

佳為 100 mgKOH/g 以下。

【0115】再者，酸值之測定方法依據下述實施例(以下同樣如此)。

【0116】又，於聚合成分含有含羥基聚合性化合物之情形時，中間物聚合物之羥值例如為 10 mgKOH/g 以上，較佳為 20 mgKOH/g 以上，且例如為 90 mgKOH/g 以下，較佳為 80 mgKOH/g 以下。

【0117】再者，羥值之測定方法依據下述實施例(以下同樣如此)。

【0118】又，於聚合成分含有含環氧基聚合性化合物之情形時，中間物聚合物之環氧當量例如為 300 g/eq 以上，較佳為 500 g/eq 以上，且例如為 2000 g/eq 以下，較佳為 1500 g/eq 以下。

【0119】再者，環氧當量之測定方法依據下述實施例(以下同樣如此)。

【0120】繼而，於該方法中，使藉由上述方式所獲得之中間物聚合物與含活性能量射線硬化基化合物進行反應而向中間物聚合物中導入活性能量射線硬化基。藉此獲得於側鏈具有活性能量射線硬化基之(甲基)丙烯酸系樹脂。

【0121】作為含活性能量射線硬化基化合物，例如可列舉：上述含羥基(甲基)丙烯酸系化合物、上述含環氧基(甲基)丙烯酸系化合物、上述 α,β -不飽和羧酸、上述含異氰酸基(甲基)丙烯酸系化合物、上述含氧雜環丁烷基(甲基)丙烯酸系化合物、上述含一級胺基(甲基)丙烯酸系化合物、上述含二級胺基(甲基)丙烯酸系化合物。

【0122】該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0123】又，含活性能量射線硬化基化合物係根據中間物聚合

物中所包含之熱反應性基適當地進行選擇。

【0124】即，藉由含活性能量射線硬化基化合物對中間物聚合物中所包含之一部分熱反應性基進行反應而相互鍵結，而將活性能量射線硬化基導入至中間物聚合物中，從而製造活性能量射線硬化性樹脂。

【0125】因此，於該方法中選擇具有可鍵結於中間物聚合物中之熱反應性基之官能基(熱反應性基)的含活性能量射線硬化基化合物。

【0126】例如，於中間物聚合物含有環氧基作為熱反應性基之情形時，作為含活性能量射線硬化基化合物所具有之熱硬化性基，選擇能夠與環氧基進行反應之官能基(反應性基)。作為此種活性能量射線硬化基，具體而言，例如可列舉羥基、環氧基、羧基、異氰酸基、氧雜環丁烷基、一級胺基、二級胺基。又，作為含活性能量射線硬化基化合物，選擇具有能夠與環氧基進行反應之官能基(反應性基)之含活性能量射線硬化基化合物。具體而言，例如可列舉含羥基(甲基)丙烯酸系化合物、含環氧基(甲基)丙烯酸系化合物、 α,β -不飽和羧酸、含異氰酸基(甲基)丙烯酸系化合物、含氧雜環丁烷基(甲基)丙烯酸系化合物、含一級胺基(甲基)丙烯酸系化合物、含二級胺基(甲基)丙烯酸系化合物等，較佳為列舉 α,β -不飽和羧酸。

【0127】又，於中間物聚合物含有羥基作為熱反應性基之情形時，作為含活性能量射線硬化基化合物所具有之熱硬化性基，例如可列舉羥基、環氧基、羧基、異氰酸基。又，作為含活性能量射線硬化基化合物，例如可列舉含羥基(甲基)丙烯酸系化合物、含環氧基(甲基)丙烯酸系化合物、 α,β -不飽和羧酸、含異氰酸基(甲基)丙烯酸

酸系化合物，較佳為列舉含異氰酸基(甲基)丙烯酸系化合物。

【0128】又，於中間物聚合物含有羧基作為熱反應性基之情形時，作為含活性能量射線硬化基化合物所具有之熱硬化性基，例如可列舉羥基、環氧基。又，作為含活性能量射線硬化基化合物，例如可列舉含羥基(甲基)丙烯酸系化合物、含環氧基(甲基)丙烯酸系化合物，較佳為列舉含環氧基(甲基)丙烯酸系化合物。

【0129】又，於中間物聚合物含有異氰酸基作為熱反應性基之情形時，作為含活性能量射線硬化基化合物所具有之熱硬化性基，例如可列舉羥基、環氧基。又，作為含活性能量射線硬化基化合物，例如可列舉含羥基(甲基)丙烯酸系化合物、含環氧基(甲基)丙烯酸系化合物，較佳為列舉含羥基(甲基)丙烯酸系化合物。

【0130】以此方式選擇之含活性能量射線硬化基化合物對中間物聚合物之一部分熱反應性基鍵結。藉此向中間物聚合物中導入活性能量射線硬化基。

【0131】含活性能量射線硬化基化合物之調配比率係以中間物聚合物中之熱反應性基以未反應(游離)狀態殘留之方式適當地進行選擇。

【0132】更具體而言，含活性能量射線硬化基化合物中之熱反應性基相對於中間物聚合物中之熱反應性基 100 莫耳例如為 10 莫耳以上，較佳為 20 莫耳以上，且例如為 90 莫耳以下，較佳為 80 莫耳以下。

【0133】藉由以此種比率進行反應，中間物聚合物所具有之熱反應性基不與含活性能量射線硬化基化合物中之熱反應性基鍵結而殘留。

【0134】其結果，藉由中間物聚合物中殘留之熱反應性基確保與下述未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂之熱反應性。

【0135】並且，於中間物聚合物與含活性能量射線硬化基化合物之反應中，例如將中間物聚合物與含活性能量射線硬化基化合物以中間物聚合物中之熱反應性基與含活性能量射線硬化基化合物中之熱反應性基成為上述比率之方式進行調配，視需要於公知之觸媒及溶劑存在之情況下進行加熱。

【0136】作為觸媒，可列舉：例如二月桂酸二丁基錫、月桂酸二辛基錫、二月桂酸二辛基錫等錫系觸媒；例如三苯基磷等有機磷系觸媒等。該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0137】再者，觸媒之調配比率並無特別限制，根據目的及用途適當地設定。

【0138】反應條件例如為空氣環境下，反應溫度例如為 40℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 200℃ 以下，較佳為 150℃ 以下。又，反應時間例如為 1 小時以上，較佳為 2 小時以上，且例如為 20 小時以下，較佳為 12 小時以下。

【0139】再者，於該反應中，視需要亦可添加聚合抑制劑。

【0140】作為聚合抑制劑，可列舉：例如對甲氧基苯酚、對苯二酚、對苯二酚單甲醚、鄰苯二酚、第三丁基鄰苯二酚、2,6-二-第三丁基-羥基甲苯、4-第三丁基-1,2-二羥基苯、2,2'-亞甲基-雙(4-甲基-6-第三丁基鄰苯二酚)等酚化合物；例如啡噻吡、二苯基苯二胺、二蔡基苯二胺、對胺基二苯胺、N-烷基-N'-苯二胺等芳香族胺類；例如 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-乙醯氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-苯甲醯氧基-1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-烷氧基-1-氧基

-2,2,6,6-四甲基哌啶、癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯之 2,2,6,6-四甲基哌啶之 N-烴氧基衍生物、N-亞硝基二苯胺、二乙基二硫代胺基甲酸之銅鹽、對苯醌等。

【0141】該等可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0142】作為聚合抑制劑，較佳為列舉對甲氧基苯酚。

【0143】聚合抑制劑之調配比率相對於中間物聚合物及含活性能量射線硬化基化合物之總量 100 質量份例如為 0.0001 質量份以上，較佳為 0.01 質量份以上，且例如為 1.0 質量份以下，較佳為 0.1 質量份以下。

【0144】藉此，中間物聚合物中之一部分熱反應性基與對應之含活性能量射線硬化基化合物之熱反應性基進行反應而含活性能量射線硬化基化合物鍵結於中間物聚合物之側鏈，活性能量射線硬化基(較佳為(甲基)丙烯酸鹽基)被導入至側鏈末端。

【0145】更具體而言，於中間物聚合物含有環氧基作為熱硬化性基，含活性能量射線硬化基化合物為 α,β -不飽和羧酸之情形時，藉由環氧基與羧基之酯化反應將活性能量射線硬化基導入至中間物聚合物中。

【0146】又，例如於中間物聚合物含有羧基作為熱硬化性基，含活性能量射線硬化基化合物為含烴基(甲基)丙烯酸系化合物之情形時，藉由羧基與環氧基之酯化反應將活性能量射線硬化基導入至中間物聚合物中。

【0147】又，例如於中間物聚合物含有烴基作為熱硬化性基，含活性能量射線硬化基化合物為含異氰酸基(甲基)丙烯酸系化合物之情形時，藉由烴基與異氰酸基之胺基甲酸酯化反應將活性能量射

線硬化基導入至中間物聚合物中。

【0148】又，例如於中間物聚合物含有異氰酸基作為熱硬化性基，含活性能量射線硬化基化合物為含羥基(甲基)丙烯酸系化合物之情形時，藉由異氰酸基與羥基之胺基甲酸酯化反應將活性能量射線硬化基導入至中間物聚合物中。

【0149】其結果，獲得活性能量射線硬化性樹脂(具有保護層側熱反應性基、聚矽氧烷鏈、及活性能量射線硬化基之活性能量射線硬化性樹脂)。

【0150】即，活性能量射線硬化性樹脂係含有含聚矽氧烷化合物、含熱反應性基化合物、及含活性能量射線硬化基化合物之原料成分(二級原料成分)之反應產物。

【0151】於上述活性能量射線硬化性樹脂之製造中，中間物聚合物中之一部分熱反應性基係用以將活性能量射線硬化基導入至中間物聚合物側鏈之導入基，剩餘之熱反應性基(以下稱作殘留熱反應性基)係用以與下述未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂進行反應之保護層側熱反應性基。

【0152】又，例如於中間物聚合物含有環氧基作為導入基之情形時，於該環氧基與含活性能量射線硬化基化合物(例如 α,β -不飽和羧酸)之反應中藉由環氧基之開環生成羥基。此種羥基亦為保護層側熱反應性基，有助於與下述未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂之熱反應。

【0153】又，視需要亦可將導入活性能量射線硬化基時藉由環氧基之開環所生成之羥基用作用以進而導入其他活性能量射線硬化基之導入基。

【0154】含聚矽氧烷化合物之含有比率相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料成分之非揮發分總量(中間物聚合物之聚合成分與含活性能量射線硬化基化合物之非揮發分總量(以下相同))例如為 0.05 質量%以上，較佳為 0.10 質量%以上，且例如為 20.0 質量%以下，較佳為 10.0 質量%以下。

【0155】又，含熱反應性基化合物之含有比率相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料成分之非揮發分總量例如為 30 質量%以上，較佳為 50 質量%以上，且例如為 90 質量%以下，較佳為 80 質量%以下。

【0156】又，其他聚合性化合物之含有比率相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料成分之非揮發分總量例如為 10 質量%以上，較佳為 20 質量%以上，且例如為 60 質量%以下，較佳為 50 質量%以下。

【0157】又，含活性能量射線硬化基化合物之含有比率相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料成分之非揮發分總量例如為 5 質量%以上，較佳為 10 質量%以上，且例如為 40 質量%以下，較佳為 30 質量%以下。

【0158】於活性能量射線硬化性樹脂中，殘留熱硬化性基、聚矽氧烷鏈及活性能量射線硬化基之比率係根據目的及用途適當地設定。

【0159】更具體而言，於活性能量射線硬化性樹脂 1 g 中，就與模製樹脂之密接性之觀點而言，殘留熱硬化性基例如為 0.20 毫莫耳以上，較佳為 0.40 毫莫耳以上。又，例如為 4.0 毫莫耳以下，較佳為 3.0 毫莫耳以下。

【0160】又，於活性能量射線硬化性樹脂 1 g 中，就成形用具之不污染性之觀點而言，聚矽氧烷鏈例如為 0.00010 毫莫耳以上，較佳為 0.0060 毫莫耳以上。又，例如為 0.020 毫莫耳以下，較佳為 0.010 毫莫耳以下。

【0161】又，於活性能量射線硬化性樹脂 1 g 中，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，活性能量射線硬化基例如為 0.5 毫莫耳以上，較佳為 1.0 毫莫耳以上，更佳為 1.5 毫莫耳以上。又，就拉伸伸長率之觀點而言，例如為 5.0 毫莫耳以下，較佳為 3.5 毫莫耳以下。

【0162】又，殘留熱硬化性基與聚矽氧烷鏈之莫耳比率(殘留熱硬化性基/聚矽氧烷鏈)例如為 50 以上，較佳為 100 以上，更佳為 150 以上，且例如為 15000 以下，較佳為 10000 以下，更佳為 1000 以下，進而較佳為 400 以下。

【0163】又，殘留熱硬化性基與活性能量射線硬化基之莫耳比率(殘留熱硬化性基/活性能量射線硬化基)例如為 0.1 以上，較佳為 0.5 以上，且例如為 3.0 以下，較佳為 1.0 以下。

【0164】又，活性能量射線硬化基與聚矽氧烷鏈之莫耳比率(活性能量射線硬化基/聚矽氧烷鏈)例如為 100 以上，較佳為 200 以上，且例如為 15000 以下，較佳為 10000 以下。

【0165】再者，活性能量射線硬化性樹脂較佳為以溶液及/或分散液之形式獲得。

【0166】於此種情形時，於活性能量射線硬化性樹脂之溶液及/或分散液中，固形份(非揮發分)濃度例如為 5 質量%以上，較佳為 10 質量%以上，且例如為 60 質量%以下，較佳為 50 質量%以下。

【0167】又，視需要亦可添加或去除溶劑而調整活性能量射線

硬化性樹脂之固形份(非揮發分)濃度，可調整活性能量射線硬化性樹脂之溶液及/或分散液之黏度。

【0168】例如，活性能量射線硬化性樹脂之 30 質量%溶液之黏度(25℃)例如為 5 mPa·s 以上，較佳為 10 mPa·s 以上，且例如為 800 mPa·s 以下，較佳為 400 mPa·s 以下。

【0169】又，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，活性能量射線硬化性樹脂之重量平均分子量(GPC 測定：聚苯乙烯換算)例如為 5000 以上，較佳為 10000 以上，就拉伸伸長率之觀點而言，例如為 100000 以下，較佳為 50000 以下。

【0170】又，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，活性能量射線硬化性樹脂之數量平均分子量(GPC 測定：聚苯乙烯換算)例如為 2000 以上，較佳為 5000 以上，就拉伸伸長率之觀點而言，例如為 50000 以下，較佳為 20000 以下。

【0171】又，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，活性能量射線硬化性樹脂之玻璃轉移溫度例如為 0℃ 以上，較佳為 5℃ 以上，就拉伸伸長率之觀點而言，例如為 70℃ 以下，較佳為 60℃ 以下。

【0172】又，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，活性能量射線硬化性樹脂之酸值例如為 0.1 mgKOH/g 以上，較佳為 0.5 mgKOH/g 以上，就拉伸伸長率之觀點而言，例如為 200 mgKOH/g 以下，較佳為 100 mgKOH/g 以下。

【0173】尤其，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，酸值較佳為更高。具體而言，酸值較佳為 10 mgKOH/g 以上，更佳為 20 mgKOH/g 以上，進而較佳為 40 mgKOH/g 以上，尤佳為 60 mgKOH/g 以上。

【0174】另一方面，就拉伸伸長率之觀點而言，酸值較佳為更

低。具體而言，酸值較佳為 60 mgKOH/g 以下，更佳為 40 mgKOH/g 以下，進而較佳為 20 mgKOH/g 以下，尤佳為 10 mgKOH/g 以下。

【0175】又，活性能量射線硬化性樹脂之羥值例如為 10 mgKOH/g 以上，較佳為 20 mgKOH/g 以上，且例如為 90 mgKOH/g 以下，較佳為 80 mgKOH/g 以下。

【0176】尤其，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，羥值較佳為更高。具體而言，羥值較佳為 10 mgKOH/g 以上，更佳為 20 mgKOH/g 以上，進而較佳為 30 mgKOH/g 以上，尤佳為 40 mgKOH/g 以上。

【0177】另一方面，就拉伸伸長率之觀點而言，羥值較佳為更低。具體而言，羥值較佳為 60 mgKOH/g 以下，更佳為 50 mgKOH/g 以下，進而較佳為 40 mgKOH/g 以下，尤佳為 30 mgKOH/g 以下。

【0178】又，活性能量射線硬化性樹脂之環氧當量例如為 500 g/eq 以上，較佳為 1000 g/eq 以上，且例如為 20000 g/eq 以下，較佳為 10000 g/eq 以下。

【0179】尤其，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，環氧當量較佳為更高。具體而言，環氧當量較佳為 1000 g/eq 以上，更佳為 2000 g/eq 以上，進而較佳為 4000 g/eq 以上，尤佳為 10000 g/eq 以上。

【0180】另一方面，就拉伸伸長率之觀點而言，環氧當量較佳為更低。具體而言，環氧當量較佳為 10000 g/eq 以下，更佳為 5000 g/eq 以下，進而較佳為 3000 g/eq 以下，尤佳為 2000 g/eq 以下。

【0181】又，就拉伸伸長率之觀點而言，活性能量射線硬化性樹脂之(甲基)丙烯酸酯基當量例如為 50 g/eq 以上，更佳為 100 g/eq 以上，進而較佳為 200 g/eq 以上，尤佳為 300 g/eq 以上，就耐擦傷性(下述)之觀點而言，例如為 2000 g/eq 以下，更佳為 1500 g/eq 以

下，進而較佳為 1000 g/eq 以下，尤佳為 800 g/eq 以下。

【0182】並且，根據以此方式所獲得之活性能量射線硬化性樹脂(具有保護層側熱反應性基及聚矽氧烷鏈之活性能量射線硬化性樹脂)，可獲得可抑制成形用具之污染並將模製樹脂與保護層接著之多層片材 1。

【0183】為了獲得多層片材 1，並無特別限制，首先製備包含上述活性能量射線硬化性樹脂之塗佈劑。

【0184】塗佈劑可以適當之比率包含活性能量射線硬化性樹脂、及上述溶劑。

【0185】又，塗佈劑視需要可包含聚合起始劑。

【0186】作為聚合起始劑，例如可列舉：2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、1-環己基苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、4-甲基二苯甲酮、二苯甲酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮等光聚合起始劑等。

【0187】該等聚合起始劑可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0188】聚合起始劑之調配比率相對於活性能量射線硬化性樹脂 100 質量份例如為 0.01 質量份以上，較佳為 0.5 質量份以上，且例如為 10 質量份以下，較佳為 5 質量份以下。

【0189】進而，塗佈劑視需要可含有例如交聯劑、顏料、乾燥劑、防鏽劑、可塑劑、塗膜表面調整劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、

分散劑等各種添加劑。再者，添加劑之含有比率係根據目的及用途適當地設定。

【0190】塗佈劑之固形份(非揮發分)濃度例如為 10 質量%以上，較佳為 20 質量%以上，且例如為 70 質量%以下，較佳為 50 質量%以下。

【0191】繼而，於該方法中，將所獲得之塗佈劑塗佈於基材片材 2 之一面並使之乾燥。

【0192】作為將塗佈劑塗佈於基材片材 2 之方法，並無特別限制，例如採用：使用輥式塗佈機、棒式塗佈機、刮刀、邁耶棒、氣刀等塗佈時通常使用之機器進行之塗佈、或網版印刷、膠版印刷、快乾印刷、刷塗、噴霧塗佈、凹版塗佈、反向凹版塗佈等公知之塗佈方法。

【0193】再者，塗佈劑可塗佈於基材片材 2 之整個面，又，亦可塗佈於基材片材 2 之一部分面。就塗佈步驟中之塗佈效率之觀點而言，較佳為將塗佈劑塗佈於基材片材 2 之整個面。

【0194】作為乾燥條件，乾燥溫度例如為 40℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 180℃ 以下，較佳為 140℃ 以下，乾燥時間例如為 0.5 分鐘以上，較佳為 1 分鐘以上，且例如為 60 分鐘以下，較佳為 30 分鐘以下。

【0195】又，乾燥後之膜厚例如為 50 nm 以上，較佳為 500 nm 以上，且例如為 30 μm 以下，較佳為 10 μm 以下，更佳為 5 μm 以下。

【0196】其後，於該方法中，對乾燥塗膜照射活性能量射線而使活性能量射線硬化性樹脂硬化或半硬化。

【0197】作為活性能量射線，例如可列舉紫外線(UV(波長 10 nm～400 nm))、電子束等。

【0198】於利用紫外線使之硬化之情形時，作為光源，例如使用具有氙氣燈、高壓水銀燈、金屬鹵素燈等之紫外線照射裝置。

【0199】紫外線照射量、紫外線照射裝置之光量、光源之配置等係視需要適當地進行調整。

【0200】具體而言，於對乾燥塗膜中之活性能量射線硬化性樹脂照射 UV 使之硬化而獲得 C 階段之硬化物之情形時，UV 照射量以累計光量計例如為 300 mJ/cm² 以上，較佳為 500 mJ/cm² 以上，且例如為 1000 mJ/cm² 以下。

【0201】又，例如於對乾燥塗膜中之活性能量射線硬化性樹脂照射 UV 使之半硬化而獲得 B 階段之半硬化物之情形時，UV 照射量以累計光量計例如為 100 mJ/cm² 以上，較佳為 200 mJ/cm² 以上，且例如未滿 300 mJ/cm²。

【0202】藉由照射此種活性能量射線，乾燥塗膜中之活性能量射線硬化性樹脂進行交聯而形成三維構造。藉此獲得作為活性能量射線硬化性樹脂之硬化物或半硬化物之保護層 3。

【0203】再者，保護層 3 可形成於基材片材 2 之整個面，又，亦可形成於基材片材 2 之一部分面。就無需進行轉印步驟中之位置對準而謀求提高製造效率之觀點而言，較佳為保護層 3 形成於基材片材 2 之整個面。

【0204】再者，於保護層 3 中，活性能量射線硬化性樹脂所具有之熱硬化性基通常不藉由活性能量射線進行反應，因此於藉由活性能量射線之硬化(活性能量射線硬化基全部進行反應)或半硬化

(一部分活性能量射線硬化基進行反應)後亦維持著反應性。

【0205】即，保護層 3 藉由活性能量射線硬化或半硬化，且含有未熱硬化狀態(即未熱硬化狀態)之活性能量射線硬化性樹脂。因此，保護層 3 可如下所述般藉由熱硬化性基與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂進行熱硬化反應。

【0206】又，於以如上方式藉由活性能量射線使活性能量射線硬化性樹脂半硬化而獲得 B 階段之半硬化物之情形時，保護層 3 除熱硬化性基以外亦具有游離(多餘)之活性能量射線硬化基、例如(甲基)丙烯醯基等。

【0207】此種游離(多餘)之活性能量射線硬化基作為熱硬化性基發揮作用，能夠如下所述般與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂進行熱硬化反應。例如，於模製側熱反應性基含有烯丙基之情形時，(甲基)丙烯醯基作為保護層側熱反應性基發揮作用。

【0208】換言之，作為保護層側熱反應性基，如上所述，例如可列舉羥基(hydroxy)、環氧基(環氧丙基)、羧基、異氰酸基、氧雜環丁烷基、一級胺基、二級胺基等，進而亦可列舉(甲基)丙烯醯基。

【0209】就於半導體密封材中可較佳地使用環氧樹脂及/或聚矽氧樹脂作為模製樹脂之觀點而言，作為對應之保護層側熱反應性基，較佳為列舉羥基、環氧基、羧基、(甲基)丙烯醯基。

【0210】該等保護層側熱反應性基可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0211】再者，於單獨使用(甲基)丙烯醯基作為保護層側熱反應性基之情形時，可將中間物聚合物中所包含之(甲基)丙烯醯基以外之熱反應性基(例如羥基(hydroxy)、環氧基(環氧丙基)、羧基、異

氰酸基、氧雜環丁烷基、一級胺基、二級胺基等)全部設為用以導入(甲基)丙烯酸基之導入基。

【0212】更具體而言，首先，藉由於中間物聚合物之合成中以特定比率使用上述含熱反應性基化合物，而向中間物聚合物中導入(甲基)丙烯酸基以外之熱反應性基(例如羥基(hydroxy)、環氧基(環氧丙基)、羧基、異氰酸基、氧雜環丁烷基、一級胺基、二級胺基等)。

【0213】繼而，藉由使(甲基)丙烯酸基以外之全部熱反應性基與上述含活性能量射線硬化基化合物進行反應，而向中間物聚合物中導入(甲基)丙烯酸基，從而獲得活性能量射線硬化性樹脂。

【0214】其後，對活性能量射線硬化性樹脂照射活性能量射線而使其如上所述般半硬化。

【0215】藉此，可使一部分(甲基)丙烯酸基進行光硬化反應而獲得光半硬化狀態之保護層 3，並且於保護層 3 內以游離狀態保持剩餘之(甲基)丙烯酸基而將其設為保護層側熱反應性基。

【0216】進而，亦可不將剩餘之(甲基)丙烯酸基設為保護層側熱反應性基並使其與模製側熱反應性基進行反應，而將其用於自硬化。

【0217】即，於模製側熱反應性基含有烯丙基之情形時，於活性能量射線硬化性樹脂半硬化之情形時殘留之(甲基)丙烯酸基作為保護層側熱反應性基發揮作用，對模製側熱反應性基進行反應。另一方面，於模製側熱反應性基不含烯丙基之情形、或(甲基)丙烯酸基相對於烯丙基過剩之情形等時，(甲基)丙烯酸基例如可藉由加熱而自交聯，從而使半硬化之活性能量射線硬化性樹脂進一步硬化。

【0218】保護層 3 之厚度例如為 50 nm 以上，較佳為 0.5 μm 以上，更佳為 1.0 μm 以上，且例如為 30 μm 以下，較佳為 10 μm 以下。

【0219】又，多層片材 1 之總厚度例如為 5 μm 以上，較佳為 10 μm 以上，且例如為 300 μm 以下，較佳為 100 μm 以下。

【0220】並且，此種多層片材 1 之保護層 3 包含活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線之硬化物或半硬化物，且具有能夠對未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂(下述)之熱反應性基(模製側熱反應性基)進行熱硬化反應之熱反應性基(保護層側熱反應性基)、及聚矽氧烷鏈。

【0221】因此，藉由使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂與保護層 3 接觸並進行加熱，可使其等相互化學鍵結，進而可使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂硬化，並且可使保護層 3 硬化而形成硬塗層 14(下述)。

【0222】藉此，可不設置接著層而將硬塗層 14(下述)與模製樹脂接著。

【0223】即，上述多層片材 1 可形成與模製樹脂之密接性優異之硬塗層，又，可抑制成形用具之污染。進而，使用上述多層片材 1 所獲得之硬塗層 14(下述)表面平滑性優異，因此光學特性亦優異。

【0224】因此，上述多層片材 1 可良好地用於用以製造附有硬塗層之模製樹脂之轉印材。

【0225】以下參照圖 2 及圖 3 對轉印材、附有硬塗層之模製樹脂及其製造方法進行詳細敘述。

【0226】於圖 2 中，半導體封裝體 10 為附有硬塗層之模製樹

脂之一實施形態。

【0227】半導體封裝體 10 具備半導體晶片 11 及基板 12、作為將半導體晶片 11 密封之模製樹脂之密封材 13、及保護密封材 13 之至少一部分表面(於圖 1 中為密封材 13 之上表面及周側面)之硬塗層 14。

【0228】半導體晶片 11 係密封於模製樹脂中之半導體元件，例如可列舉光半導體元件、積體電路等，較佳為列舉光半導體元件。作為光半導體元件，更具體而言可列舉：例如光電二極體等受光元件、例如發光二極體等發光元件等。該等光半導體元件可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0229】於該半導體封裝體 10 中，硬塗層 14 具有優異之平滑性，因此，若使用光半導體元件作為半導體晶片 11，則可獲得光學特性優異之半導體封裝體 10。

【0230】半導體晶片 11 雖然未詳細圖示，但藉由覆晶接合、打線接合等公知之方法對基板 12 電性連接。

【0231】密封材 13 係為了將半導體晶片密封所模具成形之模製樹脂，如下所述，可藉由使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂成形及硬化而獲得。

【0232】作為模製樹脂，可列舉用作密封材 13 之公知樹脂，例如可列舉：環氧樹脂、聚矽氧樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、酚樹脂、丙烯酸系樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚胺基甲酸酯樹脂等。

【0233】更具體而言，例如環氧樹脂可藉由使環氧樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，環氧樹脂組成物為未熱硬化狀態之

模製樹脂(以下有時稱作模製原料)，通常含有環氧基作為模製側熱反應性基。

【0234】又，聚矽氧樹脂可藉由使聚矽氧樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，聚矽氧樹脂組成物為模製原料，通常含有環氧基、經基及烯丙基作為模製側熱反應性基。

【0235】又，聚酯樹脂可藉由使聚酯樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，聚酯樹脂組成物為模製原料，通常含有經基及羧基作為模製側熱反應性基。

【0236】又，聚碳酸酯樹脂可藉由使聚碳酸酯樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，聚碳酸酯樹脂組成物為模製原料，通常含有經基作為模製側熱反應性基。

【0237】又，酚樹脂可藉由使酚樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，酚樹脂組成物為模製原料，通常含有經基作為模製側熱反應性基。

【0238】又，丙烯酸系樹脂可藉由使丙烯酸系樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，丙烯酸系樹脂組成物為模製原料，通常含有經基、羧基及環氧基作為模製側熱反應性基。

【0239】又，鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂可藉由使鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂組成物為模製原料，通常含有烯丙基作為模製側熱反應性基。

【0240】又，聚胺基甲酸酯樹脂可藉由使聚胺基甲酸酯樹脂組成物熱硬化而獲得。於此種情形時，聚胺基甲酸酯樹脂組成物為模製原料，通常含有異氰酸基及經基作為模製側熱反應性基。

【0241】該等模製樹脂可單獨使用或將 2 種以上併用。

【0242】就用於半導體晶片 11 之密封材 13 之觀點而言，作為模製樹脂，較佳為列舉環氧樹脂、聚矽氧樹脂。

【0243】又，模製樹脂視需要亦可進行著色，但於半導體晶片 11 為光半導體元件之情形等利用模製樹脂將發光及/或受光之構件密封之情形時，作為模製樹脂，較佳為列舉光透過性(全光線透過率為 90%以上)樹脂，更佳為列舉光透過性環氧樹脂、光透過性聚矽氧樹脂。

【0244】硬塗層 14 係具有硬塗性之保護層，包含具有能夠與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂進行熱硬化反應之熱反應性基、及聚矽氧烷鏈之活性能量射線硬化性樹脂的熱硬化物。

【0245】此種硬塗層 14 可藉由使上述多層片材 1 中之保護層 3 熱硬化而獲得。硬塗層 14 較佳為由保護層 3 熱硬化而成之硬化物所構成。

【0246】又，硬塗層 14 視需要亦可進行著色，但於半導體晶片 11 為發光二極體之情形等利用模製樹脂將發光之構件密封之情形時，作為硬塗層 14，較佳為列舉未經著色之硬塗層 14，更佳為列舉光透過性(全光線透過率為 90%以上)硬塗層 14。

【0247】再者，硬塗性表示於依據下述實施例之耐擦傷性試驗中使用霧度計 NDH5000(日本電色工業公司製造)所測得之霧度變化 ΔE 未滿 3。

【0248】又，硬塗層 14 不經由接著層等而直接與密封材 13 接著。

【0249】具體而言，藉由活性能量射線硬化性樹脂(熱硬化前

之保護層 3)之熱反應性基與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂之熱硬化性基化學鍵結，而使硬塗層 14(熱硬化後之保護層 3)與密封材 13(熱硬化後之模製樹脂)接合。

【0250】為了獲得此種半導體封裝體 10，例如，首先，如參照圖 3A 所示，首先準備具備上述多層片材 1 之轉印材 5(轉印材準備步驟)。

【0251】轉印材 5 具備上述多層片材 1，換言之，轉印材 5 具備基材片材 2、及配置於基材片材 2 之一面之保護層 3。

【0252】又，轉印材 5 於最表面不具備接著層，視需要可具備配置於多層片材 1 之保護層 3 之一面之剝離層 15。

【0253】即，作為轉印材 5，可列舉：由最表面不具備接著層之多層片材 1 所構成而不具備剝離層 15 之形態(即保護層 3 露出之形態)、及具備最表面不具備接著層之多層片材 1 且具備被覆該保護層 3 之剝離層 15 之形態(即保護層 3 未露出之形態)。

【0254】剝離層 15 如圖 3A 中假想線所示，為配置於保護層 3 之一面之樹脂製可撓性片材。剝離層 15 以被覆保護層 3 之方式配置，能夠以自一側朝向另一側彎曲之方式自保護層 3 剝離。

【0255】並且，剝離層 15 於使用轉印材 5 時自保護層 3 被剝離，於以下各步驟中使用剝離層 15 被剝離之轉印材 5(除剝離層 15 以外之剩餘部分)。

【0256】另一方面，於該方法中，雖然未圖示，但準備未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之模製樹脂(樹脂準備步驟)。

【0257】於圖 3 所示之模具成形中，較佳為準備未熱硬化狀態之模製樹脂(即模製原料)18。

【0258】繼而，於該方法中，如參照圖 3B 所示，以保護層 3 露出之方式配置轉印材 5(配置步驟)。

【0259】更具體而言，於該步驟中，首先準備用以將模製原料 18 澆鑄成型之模具 20。模具 20 係具備上側模具 21 及下側模具 22 之公知模具，根據密封材 13 之形狀進行設計。

【0260】繼而，於該步驟中，將轉印材 5 配置於模具 20 中。更具體而言，以轉印材 5 之基材片材 2 對下側模具 22 之凹部接觸之方式配置。藉此使保護層 3 朝向模具之內側露出。

【0261】繼而，於該方法中，如參照圖 3C 所示，向模具 20 內注入作為密封材 13(模製樹脂)之原料成分之模製原料 18，並將模製原料 18 與保護層 3 於接觸狀態下進行加熱，而使保護層 3 熱硬化而成之硬塗層 14 轉印至模製樹脂(轉印步驟)。

【0262】更具體而言，於該步驟中，首先向配置有轉印材 5 之下側模具 22 中注入模製原料 18。繼而，將與基板 12 連接之半導體晶片 11 載置於模製原料 18 上。

【0263】其後，將上側模具 21 與下側模具 22 合上，並使上側模具 21 及下側模具 22 對基板 12 抵接而進行定位，將半導體晶片 11 埋設於模製原料 18 中。繼而，將模製原料 18、及與基板 12 連接之半導體晶片 11 封入至模具 20 內，並且對模具 20 進行加熱(熱處理)。

【0264】藉此，將模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 與未熱硬化狀態之保護層 3 於接觸狀態下進行加熱而使其等進行熱反應，藉此使其等相互化學鍵結。又，與此同時，使模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 硬化而形成密封材 13，進而使未熱硬化狀

態之保護層 3 熱硬化而形成硬塗層 14。

【0265】再者，轉印步驟中之熱處理可為一階段反應，亦可為多階段反應。

【0266】於為一階段反應之情形時，於模具 20 內以下述條件進行成形及熱反應。

【0267】作為熱反應條件，反應溫度例如為 40℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 200℃ 以下，較佳為 150℃ 以下。又，反應時間例如為 1 小時以上，較佳為 2 小時以上，且例如為 20 小時以下，較佳為 12 小時以下。

【0268】藉此，可使保護層 3 中所包含之活性能量射線硬化性樹脂之熱反應性基(保護層側熱反應性基)與模製原料 18 中所包含之熱反應性基(模製側熱反應性基)進行熱反應，可藉由化學鍵結將其等相互接合。

【0269】又，此時，可使模製原料 18(未熱硬化狀態之模製樹脂)熱硬化(全硬化)，可獲得密封材 13。

【0270】進而，與此同時，可使保護層 3 熱硬化(內部交聯)，可獲得作為保護層 3 之熱硬化物之硬塗層 14。

【0271】即，於該步驟中，可獲得作為模製原料 18 之硬化物之密封材 13，並且可獲得作為活性能量射線硬化性樹脂之硬化物之硬塗層 14，進而可藉由化學鍵結將該硬塗層 14 與密封材 13 相互接合。

【0272】其後，於該方法中，如參照圖 3D 所示，將硬塗層 14 自基材片材 2 剝離(剝離步驟)。

【0273】又，視需要如圖 3D 中箭頭線所示般將多餘之硬塗層

14 切斷及去除。藉此獲得半導體封裝體 10。

【0274】於以此方式獲得之半導體封裝體 10 中，基板 12、密封材 13 及硬塗層 14 自一側(下側)朝向另一側(上側)依序積層，密封材 13 具有一側之表面(下表面)、另一側之表面(上表面)、及將其等連結之周側面。

【0275】並且，硬塗層 14 配置於密封材 13 之另一側之表面(上表面)、及周側面。藉此，密封材 13 得到保護，可獲得優異之耐久性。

【0276】進而，於此種半導體封裝體 10 之製造方法中，使用具備上述多層片材 1 之轉印材 5。

【0277】因此，如上所述，藉由使模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 與保護層 3 接觸並進行加熱，可使其等相互化學鍵結，進而，可使模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 硬化而形成作為硬化物之密封材 13，並且可使保護層 3 硬化而獲得硬塗層 14。

【0278】藉此，可不設置接著層而將硬塗層 14 與密封材 13 接著。

【0279】又，於該方法中存在如下情況：於轉印步驟中，因基板 12 所產生之上側模具 21 與下側模具 22 之間隙因模具 20 之按壓而被破壞，從而轉印材 5 之保護層 3 之表面與上側模具 21 之下表面或治具(下述)等接觸。

【0280】然而，由於上述保護層 3 具有聚矽氧烷鏈，故而即便保護層 3 之表面與上側模具 21 之下表面或治具接觸，亦可抑制相互之接著。因此可抑制成形用具之污染。

【0281】即，於上述半導體封裝體 10 之製造方法中，可抑制

成形用具(模具 20)之污染，高效率地製造密封材 13 與硬塗層 14 之接著性優異之半導體封裝體 10。

【0282】進而，所獲得之半導體封裝體 10 係抑制成形用具(模具 20)之污染所製造，密封材 13 與硬塗層 14 不經由接著層而接著。

【0283】因此，多層片材 1、轉印材 5、半導體封裝體 10 及其製造方法可良好地用於各種半導體產業。

【0284】再者，於上述說明中，多層片材 1 之基材片材 2 係由塑膠膜等形成，但例如為了謀求提高保護層 3(硬塗層 14)之易剝離性，例如可於基材片材 2 具備易剝離層 8。

【0285】於此種情形時，基材片材 2 如圖 4 所示般具備支持層 7、及積層配置於支持層 7 之一面之易剝離層 8，進而，於易剝離層 8 之一面積層配置有保護層 3。

【0286】作為支持層 7，例如可列舉上文作為基材片材 2 所記載之塑膠膜等。

【0287】又，作為易剝離層 8，例如可列舉包含氟樹脂、聚矽氧樹脂、三聚氰胺樹脂、纖維素衍生物樹脂、脲樹脂、聚烯烴樹脂、烷烴樹脂等撥水性樹脂之塗層等。

【0288】只要基材片材 2 具備易剝離層 8，則可更簡易地將保護層 3(硬塗層 14)自基材片材 2 剝離，可謀求提高半導體封裝體 10 之製造效率。

【0289】進而，雖然未圖示，但多層片材 1 及轉印材 5 除基材片材 2 及保護層 3 以外，視需要亦可具備圖樣層、遮蔽層、壓紋層等功能層。

【0290】於此種情形時，功能層形成於基材片材 2 之另一側(相

對於形成保護層 3 之側為另一側)面或介存於基材片材 2 與保護層 3 之間。藉此，保護層 3 於多層片材 1 之最表面露出。多層片材 1 較佳為由基材片材 2 及保護層 3 所構成。

【0291】又，於上述方法中，模具 20 之形狀並無特別限制，例如可將模具 20 之凹部之內部空間設計為透鏡形狀等任意形狀，獲得任意形狀之密封材 13。

【0292】又，亦可對模具 20 之凹部之表面施以凹凸(壓紋)等新式樣。進而，視需要亦可使模具 20 內減壓而進行成形。

【0293】又，保護層 3 及硬塗層 14 視模具 20 之凹部之內部空間之形狀或模具 20 之凹部之表面形狀等亦可形成為透鏡形狀。又，保護層 3 及硬塗層 14 之表面(相對於與密封材 13 接觸之一面為另一面)亦可具有凹凸(壓紋)形狀等。進而，保護層 3 及硬塗層 14 之厚度亦可局部不同。於此種情形時，保護層 3 及硬塗層 14 可不變更模具 20 而除了保護密封材 13 之功能以外表現出其他各種功能。

【0294】又，於上述方法中，於下側模具 22 形成凹部而向下側模具 22 中填充模製原料 18，但例如亦可於上側模具 21 形成凹部而向上側模具 21 內填充模製原料 18，又，亦可向下側模具 22 及上側模具 21 兩者中填充模製原料 18。

【0295】又，於上述說明中，硬塗層 14 形成於密封材 13 之上表面及周側面，但硬塗層 14 只要保護密封材 13 之至少一部分表面即可，例如，硬塗層 14 亦可僅配置於密封材 13 之另一側之表面(上表面)而不配置於密封材 13 之周側面。

【0296】例如，於將光半導體元件(發光元件、受光元件等)作為半導體晶片 11 密封之情形時，於密封材 13 之周側面不配置硬塗

層 14 時光學特性優異。即，於將光半導體元件(發光元件、受光元件等)作為半導體晶片 11 密封之情形時，較佳為硬塗層 14 不配置於密封材 13 之周側面而僅配置於密封材 13 之另一側之表面(上表面)(參照下述圖 5E)。

【0297】又，於上述說明中，相對於模具 20 之 1 個凹部成形 1 個半導體封裝體 10，但例如亦可相對於模具 20 之 1 個凹部成形數個半導體封裝體 10。

【0298】即，於該方法中，首先於轉印步驟(參照圖 3C)中準備具備數個半導體晶片 11 之基板 12。

【0299】繼而，於該方法中，如圖 5A 所示，將與基板 12 連接之數個(於圖 5A 中為 3 個)半導體晶片 11 載置於注入至模具 20 中之模製原料 18 上。

【0300】其後，將上側模具 21 與下側模具 22 合上，並使上側模具 21 及下側模具 22 對基板 12 抵接而進行定位，將數個半導體晶片 11 埋設於模製原料 18 中。

【0301】繼而，將模製原料 18、及與基板 12 連接之半導體晶片 11 封入至模具 20 內，並且對模具 20 進行加熱(熱處理)。

【0302】藉此，將模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 與未熱硬化狀態之保護層 3 於接觸狀態下進行加熱而使其等進行熱反應，藉此使其等相互化學鍵結。又，與此同時，使模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 硬化而形成密封材 13，進而使未熱硬化狀態之保護層 3 熱硬化而形成硬塗層 14。

【0303】再者，轉印步驟中之熱處理可為一階段反應，亦可為多階段反應。

【0304】就謀求提高製造效率之觀點而言，較佳為採用多階段反應。

【0305】作為多階段反應，只要為兩個階段以上，則無特別限制，較佳為列舉二階段反應。

【0306】更具體而言，於該方法中，如圖 5A 所示，於轉印步驟中，將模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 與未熱硬化狀態之保護層 3 於接觸狀態下進行預硬化(第 1 加熱)(第 1 加熱步驟)。

【0307】關於第 1 加熱步驟中之加熱條件，加熱溫度例如為 40℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 200℃ 以下，較佳為 150℃ 以下。又，加熱時間例如為 1 分鐘以上，較佳為 5 分鐘以上，且例如為 30 分鐘以下，較佳為 15 分鐘以下。

【0308】藉由此種預硬化，半熱硬化狀態之模製樹脂(以下有時稱作模製半硬化物)19 與半熱硬化狀態之保護層 3 化學鍵結。

【0309】更具體而言，藉由如上所述般設定第 1 加熱步驟中之加熱條件，而模製原料 18 半熱硬化，並且保護層 3 半熱硬化。又，可使保護層 3 中所包含之活性能量射線硬化性樹脂之一部分熱反應性基(保護層側熱反應性基)與模製原料 18 中所包含之一部分熱反應性基(模製側熱反應性基)藉由熱反應化學鍵結。

【0310】如此，藉由預硬化，可使一部分模製側熱反應性基與一部分保護層側熱反應性基藉由熱反應化學鍵結，從而模製半硬化物 19 與保護層 3 能夠以不相互剝離之強度暫時接合。

【0311】繼而，於該方法中，如參照圖 5B 所示，一面將模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 自模具 20 取出，一面自模製半硬化物 19 將轉印材 5 剝離(剝離步驟)。

【0312】若為上述預硬化後，則即便將轉印材 5 剝離，亦可維持模製半硬化物 19 與半熱硬化狀態之保護層 3 之接合狀態。再者，視需要亦可將多餘之保護層 3 切斷及去除。

【0313】其後，於該方法中，如圖 5C 所示，進一步對模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 與半熱硬化狀態之保護層 3 進行加熱而進行後硬化(第 2 加熱)(第 2 加熱步驟)。

【0314】關於第 2 加熱步驟中之加熱條件，加熱溫度例如為 40℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 200℃ 以下，較佳為 150℃ 以下。又，加熱時間例如為 30 分鐘以上，較佳為 2 小時以上，且例如為 20 小時以下，較佳為 12 小時以下。

【0315】藉由此種後硬化，獲得作為模製原料 18 之熱硬化物之密封材 13、及作為保護層 3 之熱硬化物之硬塗層 14，又，其等化學鍵結。

【0316】更具體而言，藉由如上所述般設定第 2 加熱步驟中之加熱條件，可使保護層 3 中所包含之活性能量射線硬化性樹脂之剩餘熱反應性基(保護層側熱反應性基)與模製半硬化物 19 中所包含之剩餘熱反應性基(模製側熱反應性基)藉由熱反應化學鍵結。

【0317】藉由此種後硬化，可使剩餘之模製側熱反應性基與剩餘之保護層側熱反應性基之熱反應結束而使該等完全硬化。其結果，可藉由化學鍵結將作為模製原料 18 之硬化物之密封材 13 與作為保護層 3 之硬化物之硬塗層 14 接合。

【0318】藉由如上所述般將轉印步驟中之熱處理設為第 1 加熱步驟(預硬化(模製成形時之硬化))與第 2 加熱步驟(後硬化(模製成形後之硬化))兩個階段，可縮短模製成形時間，可謀求提高作業

性。

【0319】即，於上述轉印步驟中，可於使模製原料 18 於模具 20 內半硬化後，不使其於模具 20 內全硬化(縮短模製成形時間)而將其以模製半硬化物 19 之狀態自模具 20 取出，另外於模具 20 外使其全硬化。

【0320】根據此種方法，可謀求提高模具 20 之使用周轉率。

【0321】並且，根據此種方法，可高製造效率地使具備數個作為附有硬塗層之模製樹脂之半導體封裝體 10 的作為附有硬塗層之模製樹脂集合體之半導體封裝體集合體 25 成形。

【0322】其後，於該方法中，如圖 5D 所示，將半導體封裝體集合體 25 分割成數個(於圖 5D 中為 3 個)半導體封裝體 10(切割步驟)。

【0323】於切割步驟中，亦可不使用切割帶(未圖示)而將半導體封裝體集合體 25 固定於治具而進行分割，但為了謀求提高處理性，較佳為於分割前對半導體封裝體集合體 25 配置切割帶(未圖示)。

【0324】關於切割帶(未圖示)，只要為切割步驟中之分割前，則既可於上述轉印步驟後對半導體封裝體集合體 25 配置，又，亦可於轉印步驟前對半導體封裝體集合體 25 配置。

【0325】例如，於在上述轉印步驟後配置切割帶(未圖示)之情形時，將轉印步驟中所獲得之半導體封裝體集合體 25 載置於切割帶(未圖示)上。藉此，基板 12 之背面(相對於配置半導體晶片 11 之側為相反側之面)與切割帶(未圖示)貼合。

【0326】於該情形時，基板 12 與切割帶(未圖示)之貼合例如可

為後硬化步驟之後，又，亦可為上述預硬化步驟之後且後硬化步驟之前。

【0327】又，例如，於在上述轉印步驟前配置切割帶(未圖示)之情形時，於轉印步驟中使用預先於背面貼合有切割帶(未圖示)之基板 12。並且，於上述轉印步驟中使用預先於背面貼合有切割帶(未圖示)之基板 12 製造半導體封裝體集合體 25。

【0328】就防止切割帶(未圖示)附著於基板 12 以外、或切割帶(未圖示)本身劣化之觀點而言，較佳為於轉印步驟後對半導體封裝體集合體 25 配置及貼合切割帶(未圖示)。

【0329】並且，於該步驟中，半導體封裝體集合體 25 於切割帶(未圖示)上被分割(切割、小片化)。

【0330】作為切割方法，並無特別限制，例如採用刀片切割、隱形切割(隱形雷射切割)、雷射切割(除隱形雷射切割以外之雷射切割)等切割方法。

【0331】再者，切割條件並無特別限制，根據目的及用途適當地設定。

【0332】並且，藉由以此方式將半導體封裝體集合體 25 分割，可如圖 5E 所示般製造半導體封裝體 10。

【0333】又，於上述方法中，就獲得光學特性優異之半導體封裝體 10 之觀點而言，較佳為採用刀片切割及/或雷射切割。

【0334】即，若藉由刀片切割及/或雷射切割將半導體封裝體集合體 25 分割，則於所獲得之半導體封裝體 10 中，可將密封材 13 之周側面設為粗糙面，因此光學特性優異。

【0335】更具體而言，若密封材 13 之周側面為粗糙面，則於

將發光元件或受光元件作為半導體晶片 11 密封之情形時，可將自密封材 13 之周側面入射之光擴散，因此可獲得優異之光學特性。

【0336】進而，由於上述硬塗層 14 之表面平滑性優異，故而半導體封裝體 10 之上表面之光學特性亦優異，尤其作為入射光點類之受光元件之封裝體較佳。

【0337】即，就光學特性之觀點而言，較佳為基板 12、密封材 13 及硬塗層 14 自一側(下側)朝向另一側(上側)依序積層，且硬塗層 14 僅配置於密封材 13 之上表面而不配置於密封材 13 之周側面之形態的半導體封裝體 10。

【0338】又，就光學特性之觀點而言，較佳為密封材 13 之周側面之表面粗度大於硬塗層 14 之表面粗度。

【0339】更具體而言，硬塗層 14 之表面粗度(測定方法：依據 ISO 25178 且使用非接觸式之測定器之方法)例如為 Sa1 μm 以下，較佳為 Sa0.5 μm 以下。

【0340】又，密封材 13 之周側面之表面粗度(測定方法：依據 ISO 25178 且使用非接觸式之測定器之方法)例如為 Sa2 μm 以上，較佳為 Sa5 μm 以上，且例如為 Sa20 μm 以下，較佳為 Sa10 μm 以下。

【0341】並且，較佳為密封材 13 之周側面之表面粗度大於硬塗層 14 之表面粗度。其等之差例如為 Sa0.5 μm 以上，較佳為 Sa1 μm 以上，且例如為 Sa20 μm 以下，較佳為 Sa10 μm 以下。

【0342】進而，就光學特性之觀點而言，較佳為硬塗層 14 之周側面之表面粗度大於硬塗層 14 之表面粗度。

【0343】更具體而言，硬塗層 14 之周側面之表面粗度(測定方

法：依據 ISO 25178 且使用非接觸式之測定器之方法)例如為 Sa2 μm 以上，較佳為 Sa5 μm 以上，且例如為 Sa20 μm 以下，較佳為 Sa10 μm 以下。

【0344】並且，較佳為硬塗層 14 之周側面之表面粗度大於硬塗層 14 之表面粗度。其等之差例如為 Sa0.5 μm 以上，較佳為 Sa1 μm 以上，且例如為 Sa20 μm 以下，較佳為 Sa10 μm 以下。

【0345】若硬塗層 14 之表面粗度、硬塗層 14 之周側面粗糙度、及密封材 13 之周側面粗糙度為上述範圍，則可獲得光學特性尤其優異之半導體封裝體 10。

【0346】但是，各表面粗度或其差不限定於上述數值。

【0347】又，上述方法亦可抑制成形用具(模具 20)之污染，高效率地製造密封材 13 與硬塗層 14 之接著性優異之半導體封裝體 10。

【0348】進而，所獲得之半導體封裝體 10 係抑制成形用具(模具 20)之污染所製造，密封材 13 與硬塗層 14 不經由接著層而接著。

【0349】又，於上述方法中，使模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 對未熱硬化狀態之保護層 3 接觸並進行加熱而使其等化學鍵結，但例如亦可使模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 對未熱硬化狀態之保護層 3 接觸並進行加熱而使其等化學鍵結。

【0350】更具體而言，於該方法中，首先，與上述同樣地準備具備多層片材 1 之轉印材 5(轉印材準備步驟(參照圖 3A))。

【0351】另一方面，於該方法中，如圖 6A 所示，利用模具 20 使模製原料 18 暫時成形(暫時成形步驟)。

【0352】更具體而言，於該方法中，於模具 20 內配置公知之

剝離片材 26 代替轉印材 5。繼而，向模具 20 內注入模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18。又，此時，與上述同樣地使上側模具 21 及下側模具 22 對基板 12 抵接而進行定位，將數個半導體晶片 11 埋設於模製原料 18 中。繼而，將模製原料 18、及與基板 12 連接之半導體晶片 11 封入至模具 20 內，並且對模具 20 進行加熱(預硬化)。

【0353】藉此，使模製原料(未熱硬化狀態之模製樹脂)18 進行熱反應而獲得模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19(即進行模製成形)。

【0354】再者，作為加熱成形中之加熱條件，加熱溫度例如為 40℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 200℃ 以下，較佳為 150℃ 以下。又，加熱時間例如為 1 分鐘以上，較佳為 5 分鐘以上，且例如為 30 分鐘以下，較佳為 15 分鐘以下。

【0355】繼而，於該方法中，如圖 6B 所示，將模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 自模具 20 取出。藉此可獲得預先成形之模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19(樹脂準備步驟)。

【0356】繼而，於該方法中，如圖 6C 所示，將模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 載置於公知之按壓系統中之平台 27 上，並於其上部配置轉印材 5(配置步驟)。

【0357】更具體而言，於配置步驟中，藉由未圖示之治具固持轉印材 5。並且，於模製半硬化物 19 之上側，以保護層 3 與模製半硬化物 19 於上下方向上隔著特定間隔而對向之方式配置轉印材 5。

【0358】又，視需要將轉印材 5(保護層 3)與模製半硬化物 19 進行位置對準並將其等周圍抽真空。

【0359】繼而，於保護層 3 之上側配置按壓構件 28。作為按

壓構件 28，並無特別限制，可列舉公知之貼合機、加壓機等。

【0360】繼而，於該方法中，如圖 7D 所示，朝向下側按壓按壓構件 28 而使模製半硬化物(半硬化狀態之模製樹脂)19 與保護層 3 接觸。又，與此同時，對模製半硬化物 19 及保護層 3 進行加熱，從而將使保護層 3 熱硬化而成之硬塗層 14 轉印至模製半硬化物 19(轉印步驟)。

【0361】即，藉由將模製半硬化物(半硬化狀態之模製樹脂)19 與未熱硬化狀態之保護層 3 於接觸狀態下進行加熱而使其等進行熱反應，使其等相互化學鍵結。又，與此同時，使模製半硬化物(半硬化狀態之模製樹脂)19 進行熱硬化而形成密封材 13，進而使未熱硬化狀態之保護層 3 熱硬化而形成硬塗層 14。

【0362】再者，轉印步驟中之熱處理可為一階段反應，亦可為多階段反應。於為一階段反應之情形時，熱反應條件與上述相同(參照圖 3)。

【0363】就謀求提高製造效率之觀點而言，較佳為採用多階段反應。

【0364】作為多階段反應，只要為兩個階段以上，則無特別限制，較佳為列舉二階段反應。

【0365】更具體而言，於該方法中，如參照圖 7D 所示，將預先成形之模製半硬化物(半硬化狀態之模製樹脂)19 與未熱硬化狀態之保護層 3 於接觸狀態下進行加熱(第 1 加熱)(第 1 加熱步驟)。

【0366】第 1 加熱步驟中之加熱條件為模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 維持半硬化狀態，並且能夠與保護層 3 進行化學鍵結之條件。

【0367】更具體而言，加熱溫度例如為 40℃ 以上，較佳為 60℃ 以上，且例如為 200℃ 以下，較佳為 150℃ 以下。又，加熱時間例如為 1 分鐘以上，較佳為 5 分鐘以上，且例如為 30 分鐘以下，較佳為 15 分鐘以下。

【0368】藉由此種第 1 加熱，模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 與半熱硬化狀態之保護層 3 化學鍵結。

【0369】更具體而言，藉由如上所述般設定第 1 加熱步驟中之加熱條件，可使模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 維持半熱硬化狀態，並且使保護層 3 中所包含之活性能量射線硬化性樹脂之一部分熱反應性基(保護層側熱反應性基)與模製半硬化物 19 中所包含之一部分熱反應性基(模製側熱反應性基)藉由熱反應化學鍵結。

【0370】藉由此種第 1 加熱，可使一部分模製側熱反應性基與一部分保護層側熱反應性基藉由熱反應化學鍵結，從而模製半硬化物 19 與保護層 3 能夠以不相互剝離之強度暫時接合。

【0371】繼而，於該方法中，如參照圖 7E 所示，將按壓構件 28 朝上方提拉而自模製半硬化物 19 將轉印材 5 剝離(剝離步驟)。

【0372】只要為上述第 1 加熱後，則即便將轉印材 5 剝離，亦可維持模製半硬化物 19 與半熱硬化狀態之保護層 3 之接合狀態。再者，視需要亦可將多餘之保護層 3 切斷及去除。

【0373】其後，於該方法中，如圖 7F 所示，進一步對模製半硬化物(半熱硬化狀態之模製樹脂)19 與半熱硬化狀態之保護層 3 進行加熱而進行後硬化(第 2 加熱)(第 2 加熱步驟)。

【0374】關於第 2 加熱步驟中之加熱條件，加熱溫度例如為

40℃以上，較佳為 60℃以上，且例如為 200℃以下，較佳為 150℃以下。又，加熱時間例如為 30 分鐘以上，較佳為 2 小時以上，且例如為 20 小時以下，較佳為 12 小時以下。

【0375】藉由此種後硬化，獲得作為模製原料 18 之熱硬化物之密封材 13、及作為保護層 3 之熱硬化物之硬塗層 14，又，其等化學鍵結。

【0376】更具體而言，藉由如上所述般設定第 2 加熱步驟中之加熱條件，可使保護層 3 中所包含之活性能量射線硬化性樹脂之剩餘之熱反應性基(保護層側熱反應性基)與模製半硬化物 19 中所包含之剩餘之熱反應性基(模製側熱反應性基)藉由熱反應化學鍵結。

【0377】藉由此種後硬化，可使剩餘之模製側熱反應性基與剩餘之保護層側熱反應性基之熱反應結束而使該等完全硬化。其結果，可藉由化學鍵結將作為模製原料 18 之硬化物之密封材 13 與作為保護層 3 之硬化物之硬塗層 14 接合。

【0378】藉由如上所述般於預硬化(模製成形時之硬化)時不進行轉印步驟中之熱處理而於模製樹脂之預硬化後(模製成形後)設為第 1 加熱步驟及第 2 加熱步驟兩個階段，可縮短模製成形時間，進而可縮短需要治具等之第 1 加熱時間，因此可謀求提高作業性。

【0379】其後，於該方法中，如圖 7G 所示，藉由與上述(參照圖 5D)相同之方法將半導體封裝體集合體 25 分割成數個半導體封裝體 10(切割步驟)。

【0380】藉此，如圖 7H 所示，可製造半導體封裝體 10。

【0381】並且，上述方法亦可抑制成形用具(治具等)之污染，高效率地製造密封材 13 與硬塗層 14 之接著性優異之半導體封裝體

10。

【0382】進而，所獲得之半導體封裝體 10 係抑制成形用具(治具等)之污染所製造，密封材 13 與硬塗層 14 不經由接著層而接著。

【0383】再者，於上述實施形態中，於多層片材 1 及轉印材 5 中，保護層 3 形成於基材片材 2 之整個表面，但例如關於保護層 3，亦可僅於基材片材 2 之一部分表面形成有保護層 3。

【0384】即，可將硬塗層 14 熱硬化前之保護層 3 僅形成於基材片材 2 之一部分表面，以使硬塗層 14 與模具 20 之形狀或模製成形後(預硬化後、後硬化前)之模製樹脂之形狀對應。

【0385】另一方面，若考慮機械輸送之位置對準之精度等，則保護層 3 形成於相對於模具 20 或模製成形後之模製樹脂更大之區域。

【0386】具體而言，例如，於在圖 5 所示之方法中使用多層片材 1 及轉印材 5 之情形時，圖 8 係沿模具 20 之形狀配置之狀態(參照圖 5B)之基材片材 2 及保護層 3 的俯視圖(俯視圖)。

【0387】於該形態中，保護層 3 形成於大於俯視下之模具 20 之凹部區域(參照圖 8 中之二點鏈線)之區域(參照圖 8 中之空白部分)。

【0388】於此種情形時，就機械輸送之位置對準之精度等觀點而言，保護層 3 之形成區域之大小較佳為滿足下述式(1)及下述式(2)。

$$\text{【0389】 } X1 + X2 \geq 20 \text{ mm} \quad (1)$$

$$Y1 + Y2 \geq 20 \text{ mm} \quad (2)$$

再者，X1 表示於特定之第 1 方向(紙面左右方向)上自模具 20

之凹部區域之一側(紙面左側)端部至保護層 3 之形成區域之一側(紙面左側)端部的長度。又，X2 表示於第 1 方向(紙面左右方向)上自模具 20 之凹部區域之另一側(紙面右側)端部至保護層 3 之形成區域之另一側(紙面右側)端部的長度。

【0390】又，Y1 表示於在模製樹脂之成形平面上與上述第 1 方向正交之第 2 方向(紙面上下方向)上自模具 20 之凹部區域之一側(紙面上側)端部至保護層 3 之形成區域之一側(紙面上側)端部的長度。又，Y2 表示於第 2 方向(紙面上下方向)上自模具 20 之凹部區域之另一側(紙面下側)端部至保護層 3 之形成區域之另一側(紙面下側)端部的長度。

【0391】又，例如，於在圖 6 及圖 7 所示之方法中使用多層片材 1 及轉印材 5 之情形時，圖 8 係沿模製成形後之模製樹脂之形狀配置之狀態(參照圖 7D)之基材片材 2 及保護層 3 的俯視圖(俯視圖)。

【0392】於該形態中，保護層 3 形成於大於俯視下之模製樹脂之形成區域(參照圖 8 中之二點鏈線)之區域(參照圖 8 中之空白部分)。

【0393】即便於此種情形時，就機械輸送之位置對準之精度等觀點而言，保護層 3 之形成區域之大小亦較佳為滿足下述式(1)及下述式(2)。

$$\text{【0394】 } X1 + X2 \geq 20 \text{ mm} \quad (1)$$

$$Y1 + Y2 \geq 20 \text{ mm} \quad (2)$$

再者，X1 表示於特定之第 1 方向(紙面左右方向)上自模製樹脂之形成區域之一側(紙面左側)端部至保護層 3 之形成區域之一側(紙面左側)端部的長度。又，X2 表示於第 1 方向(紙面左右方向)上自

模製樹脂之形成區域之另一側(紙面右側)端部至保護層 3 之形成區域之另一側(紙面右側)端部的長度。

【0395】又，Y1 表示於在模製樹脂之成形平面上與上述第 1 方向正交之第 2 方向(紙面上下方向)上自模製樹脂之形成區域之一側(紙面上側)端部至保護層 3 之形成區域之一側(紙面上側)端部的長度。又，Y2 表示於第 2 方向(紙面上下方向)上自模製樹脂之形成區域之另一側(紙面下側)端部至保護層 3 之形成區域之另一側(紙面下側)端部的長度。

【0396】再者，無論為哪種情形，基材片材 2 均較佳為配置成藉由機械輸送等沿第 1 方向(X 軸方向)相對移動，且保護層 3 之形成區域與模具 20 或模製成形後之模製樹脂相對向。

【0397】於如上所述般形成保護層 3 之情形時，亦存在模具或治具等成形用具與保護層 3 接觸之情形，但只要使用上述多層片材 1 及轉印材 5，則可抑制成形用具之污染。

【0398】又，上述半導體封裝體 10 具備密封於密封材 13 中之半導體晶片 11，但半導體封裝體 10 視目的及用途亦可不具備半導體晶片 11。

【0399】即，於上述說明中，例示了半導體封裝體 10(發光二極體(LED, Light Emitting Diode)封裝體等)，但作為附有硬塗層之模製樹脂，不限定於此，例如亦可用作通信設備、家電、住宅設備、汽車等各種產業領域中之各種附有硬塗層之樹脂成形品。

【0400】再者，就各種產業中之用途之觀點而言，較佳為半導體封裝體 10 具備密封於密封材 13 中之半導體晶片 11。

【0401】進而，於半導體封裝體 10 中，亦可於硬塗層 14 之表

面接著各種光學零件(例如透鏡、濾光片等)。

【0402】於此種情形時，由於硬塗層 14 之平滑性較高，故而可高精度地配置光學零件，可獲得光學特性優異之光半導體元件。

【0403】又，於本發明中，硬塗層 14 之平滑性並非僅表示平坦面，亦包括透鏡形狀或凸凹形狀等中之表面之平滑性之含義。

【0404】再者，上述預硬化表示進行預硬化作為用於模製等之熱硬化樹脂之正式硬化預處理階段的步驟。預硬化之目的在於硬化至不獲得最終強度之程度而形成穩定形狀。又，最終強度之硬化階段被稱作後硬化，通常較預硬化於更高溫、更長時間之環境下進行。

[實施例]

【0405】接下來，基於實施例及比較例對本發明進行說明，但本發明不受下述實施例限定。再者，只要未特別言及，則「份」及「%」為質量基準。又，以下記載中所使用之調配比率(含有比率)、物性值、參數等具體數值可替代為上述「實施方式」中所記載之與其等對應之調配比率(含有比率)、物性值、參數等相關記載之上限值(以「以下」、「未滿」定義之數值)或下限值(以「以上」、「超過」定義之數值)。

【0406】

1.測定方法

<重量平均分子量、數量平均分子量>

自(甲基)丙烯酸系樹脂採集 0.2 mg 作為樣品，使其溶解於四氫呋喃 10 mL 中，藉由配備有示差折射率檢測器(RID)之凝膠滲透層析儀(GPC)測定樣品之分子量分佈而獲得層析圖(圖表)。

【0407】繼而，根據所獲得之層析圖(圖表)，將標準聚苯乙烯

作為校準曲線而算出樣品之重量平均分子量及數量平均分子量。將測定裝置及測定條件示於下文。

【0408】資料處理裝置：製品名 HLC-8220GPC(Tosoh 公司製造)

示差折射率檢測器：內藏於製品名 HLC-8220GPC 中之折射率 (RI, Refractive Index) 檢測器

管柱：製品名 TSKgel GMHXL(Tosoh 公司製造)3 根

流動相：四氫呋喃

管柱流量：0.5 mL/min

注入量：20 μ L

測定溫度：40℃

標準聚苯乙烯分子量：1250、3250、9200、28500、68000、165000、475000、950000、1900000

<玻璃轉移溫度>

(甲基)丙烯酸系樹脂之玻璃轉移溫度係藉由 Fox 公式算出。

<黏度>

依據 JIS K5600-2-3(2014 年)測定黏度。

<酸值>

依據 JIS K5601-2-1(1999 年)測定酸值。

<非揮發分濃度>

依據 JIS K5601-1-2(2008 年)測定非揮發分濃度。

<環氧當量>

依據 JIS K7236(2001 年)測定環氧當量。

<羥值>

(甲 基) 丙 烯 酸 系 樹 脂 之 羟 值 係 依 據 JIS K1557-1 : 2007(ISO14900 : 2001) 「 塑 膠 - 聚 胺 基 甲 酸 酯 原 料 多 元 醇 試 驗 方 法 - 第 1 部 : 羟 值 之 求 法 」 之 4.2B 法 所 測 得 。

【0409】 再者，(甲基)丙烯酸系樹脂之羟值表示固形份之羟值。
<(甲基)丙烯醯基當量>

(甲基)丙烯酸系樹脂之(甲基)丙烯醯基當量係根據作為(甲基)丙烯酸系樹脂之原料之單體組成依照下述式(I)算出。

【0410】 [數 1]

$$\text{(甲基)丙烯醯基當量(g/eq)} = W / \sum_{i=1}^k (M_i \times N_i) \quad (I)$$

【0411】 再者，式(I)中，將用於(甲基)丙烯酸系樹脂之原料之單體之總使用量(g)設為「W」，將自於合成(甲基)丙烯酸系樹脂時用以向最終所獲得之(甲基)丙烯酸系樹脂之主鏈導入(甲基)丙烯醯基作為側鏈之單體中任意選擇之單體的莫耳數(mol)設為「M」，將任意選擇之每一分子上述單體之(甲基)丙烯醯基之個數設為「N」，將於合成(甲基)丙烯酸系樹脂時用以向最終所獲得之(甲基)丙烯酸系樹脂之主鏈導入(甲基)丙烯醯基作為側鏈之單體種類的數量設為「k」。

【0412】

2.中間物聚合物及活性能量射線硬化性樹脂之合成

[合成例 1～14]

向反應容器中供給作為溶劑之甲基異丁基酮(MIBK)400 重量份，加熱至 90℃並維持溫度。

【0413】 將甲基丙烯酸環氧丙酯(含熱硬化性基化合物，

GMA)、丙烯酸(含熱硬化性基化合物, AA)、丙烯酸 2-羥基乙酯(含熱硬化性基化合物, 2-HEA)、FM-0721(含聚矽氧烷化合物, 商品名, JNC 製造, 3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲基聚矽氧烷)、甲基丙烯酸甲酯(其他聚合性化合物, MMA)、丙烯酸丁酯(其他聚合性化合物, BA)、及作為自由基聚合起始劑之偶氮雙-2-甲基丁腈(ABN-E)以表 1~4 所示之調配量進行混合而獲得聚合成分。

【0414】繼而, 一面歷時 2 小時緩慢地將聚合成分滴加至反應容器中一面進行混合, 放置 2 小時後, 以 110℃ 加熱 2 小時, 藉此進行自由基聚合。

【0415】藉此獲得中間物聚合物之溶液。將中間物聚合物之溶液冷卻至 60℃。

【0416】藉由上述方法測定所獲得之中間物聚合物之玻璃轉移溫度。

【0417】繼而, 分別以表 1~4 所示之調配量向中間物聚合物之溶液中混合丙烯酸(含活性能量射線硬化基化合物, AA)、甲基丙烯酸環氧丙酯(含活性能量射線硬化基化合物, GMA)、丙烯酸 2-異氰酸基乙酯(含活性能量射線硬化基化合物, AOI)、對甲氧基苯酚(聚合抑制劑, MQ)、三苯基膦(觸媒, TPP)及二月桂酸二丁基錫(觸媒, DBTDL)。

【0418】其後, 一面向反應容器中通入氧氣, 一面以 110℃ 將混合物加熱 8 小時而對中間物聚合物之熱反應性基加成丙烯酸(含活性能量射線硬化基化合物, AA)、甲基丙烯酸環氧丙酯(含活性能量射線硬化基化合物, GMA)及/或丙烯酸 2-異氰酸基乙酯(含活性能量射線硬化基化合物, AOI)。

【0419】更具體而言，使丙烯酸之羧基對中間物聚合物中之一部分環氧基進行反應而對側鏈加成作為活性能量射線硬化基之丙烯醯基。

【0420】又，與此同時，以未反應(游離)狀態保持作為熱硬化性基之剩餘之環氧基、及藉由環氧基之開環所生成之羥基。

【0421】又，使甲基丙烯酸環氧丙酯之環氧基對中間物聚合物中之一部分羧基進行反應而對側鏈加成作為活性能量射線硬化基之甲基丙烯醯基。又，與此同時，以未反應(游離)狀態保持作為熱硬化性基之剩餘之羧基、及藉由環氧基之開環所生成之羥基。

【0422】又，使丙烯酸 2-異氰酸基乙酯之異氰酸基對中間物聚合物中之一部分羥基進行反應而對側鏈加成作為活性能量射線硬化基之丙烯醯基。又，與此同時，以未反應(游離)狀態保持作為熱硬化性基之剩餘之羥基。

【0423】藉此獲得作為活性能量射線硬化性樹脂之(甲基)丙烯酸系樹脂。再者，視需要添加或去除溶劑而將活性能量射線硬化性樹脂之非揮發分濃度調整為 30 質量%。

【0424】又，測定所獲得之活性能量射線硬化性樹脂之羥值、(甲基)丙烯醯基當量、重量平均分子量。又，根據饋入比藉由計算求出活性能量射線硬化性樹脂 1 g 中殘留之熱硬化性基(殘留熱硬化性基)、聚矽氧烷鏈、活性能量射線硬化基之量。將其結果示於表 1~4。

【0425】

3.多層片材及附有硬塗層之模製樹脂

[實施例 1~13 及比較例 1~2]

- 多層片材

使用棒式塗佈機將表 5~8 中記載之(甲基)丙烯酸系樹脂塗佈於基材片材(Oji F-TeX 公司製造，厚 50 μm 之烯烴膜)之一面，以 60 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 1 分鐘而將溶劑去除。

【0426】其後，進行 UV 照射而使(甲基)丙烯酸系樹脂硬化，形成膜厚 1 μm 之保護層。

【0427】藉此獲得具備基材片材及保護層之多層片材。

【0428】再者，於實施例 1~12 中，使用高壓水銀燈以累計光量成為 500 mJ/cm^2 之方式照射主波長 365 nm 之紫外線(UV)而使(甲基)丙烯酸系樹脂中之丙烯醯基全部進行反應，獲得作為全硬化物之保護層。

【0429】另一方面，於實施例 13 中，使用高壓水銀燈以累計光量成為 200 mJ/cm^2 之方式照射主波長 365 nm 之紫外線(UV)而使(甲基)丙烯酸系樹脂中之一部分丙烯醯基進行反應，獲得作為半硬化物之保護層。再者，以未反應狀態保持剩餘之丙烯醯基。

【0430】

- 附有硬塗層之模製樹脂

準備包含上側模具及下側模具之組合之澆鑄成型用模具，將多層片材以保護層朝向模具內側之方式安放於該下側模具中。再者，使用表面平坦光滑之模具作為下側模具，以便能夠基於 JIS K 5600-5-6(1999)對由模具成形之附有硬塗層之模製樹脂準確地評價密接性。

【0431】其後，將作為模製原料之環氧樹脂組成物(Marumoto Struers 公司製造 環氧樹脂 商品名 EPOFIX)注入及填充至模具

中，安放上側模具，以 100℃ 硬化 1 小時。藉此獲得模製樹脂(環氧樹脂成形品)，並且藉由熱硬化反應將該模製樹脂與多層片材之保護層接合。

【0432】再者，於實施例 13 中，藉由該加熱使殘留之丙烯醯基進行自交聯而進一步使保護層硬化。

【0433】其後，自模具將模製樹脂(成形品)取出，並且使基材片材自硬塗層剝離，獲得附有硬塗層之模製樹脂。

【0434】

[比較例 3]

使用棒式塗佈機將表 8 中記載之(甲基)丙烯酸系樹脂塗佈於基材片材(Oji F-Tex 公司製造，厚 50 μm 之烯烴膜)之一面，以 60℃ 加熱 1 分鐘而將溶劑去除。

【0435】其後，進行 UV 照射而使(甲基)丙烯酸系樹脂硬化，形成膜厚 1 μm 之保護層。

【0436】其後，使用棒式塗佈機將 HARIACRON 350B(商品名，丙烯酸系黏著劑組成物，Harima Chemicals 製造)塗佈於保護層之一面，以 60℃ 加熱 1 分鐘，形成膜厚 1 μm 之接著層。

【0437】藉此獲得具備基材片材、保護層、及接著層之多層片材。

【0438】又，藉由與實施例 1 相同之方法獲得附有硬塗層之模製樹脂。

【0439】

[比較例 4]

為了對模製樹脂之物性進行評價，於基材片材上積層模製樹

脂。即，使用棒式塗佈機將作為模製原料之環氧樹脂組成物(Marumoto Struers 公司製造 環氧樹脂 商品名 EPOFIX)塗佈於基材片材(Oji F-Tex 公司製造，厚 50 μm 之烯烴膜)之一面，並藉由乾燥將溶劑去除。

【0440】藉此，於基材片材上形成膜厚 1 μm 之模製原料層(未熱硬化之環氧樹脂層)而獲得多層片材。

【0441】並且，準備包含上側模具及下側模具之組合之澆鑄成型用模具，將多層片材以模製原料層朝向模具內側之方式安放於該下側模具中。再者，使用表面平坦光滑之模具作為下側模具，以便能夠基於 JIS K 5600-5-6(1999)對由模具成形之模製樹脂準確地評價密接性。

【0442】其後，將作為模製原料之環氧樹脂組成物(Marumoto Struers 公司製造 環氧樹脂 商品名 EPOFIX)注入及填充至模具中，安放上側模具，以 100℃ 硬化 1 小時。

【0443】藉此，獲得模製樹脂(環氧樹脂成形品)，並且使模製原料層熱硬化而形成模製樹脂層(熱硬化之環氧樹脂層)。藉此，藉由熱硬化反應將作為成形樹脂之模製樹脂與多層片材中之模製樹脂層(熱硬化之環氧樹脂層)接合。

【0444】其後，自模具將模製樹脂(成形品)取出，並且使基材片材自模製樹脂層剝離，獲得附有模製樹脂層之模製樹脂。

【0445】

4.評價

(1)拉伸伸長率

依據塑膠-拉伸特性之試驗方法(JIS K7127(1999))測定多層片

材之拉伸伸長率。

【0446】具體而言，使用厚度 30 μm 、寬度 25 mm、長度 115 mm 之試驗片，以拉伸速度 100 mm/分鐘、夾頭間距離 80 mm、標線間距離 25 mm、溫度 23℃ 之條件測定直至斷裂之拉伸伸長率(%)。

【0447】以下記述評價基準。

【0448】A：拉伸伸長率為 10%以上

B：拉伸伸長率為 5%以上且未滿 10%

C：拉伸伸長率未滿 5%

(2)鉛筆硬度

依據 JIS K5600-5-4(1999)「刮擦硬度(鉛筆法)」之試驗法對硬塗層之鉛筆硬度進行評價。再者，於比較例 4 中，代替硬塗層而對模製樹脂層(熱硬化之環氧樹脂層)之鉛筆硬度進行評價。

【0449】關於評價基準，硬度由低到高依次為 B、HB、F、H，又，「H」前標註之數字越大，表示硬度越高，「B」前標註之數字越大，表示硬度越低。

(3)密接性(接著性)

依據 JIS K5600-5-6(1999)之「十字切割法」之試驗法對硬塗層與模製樹脂之密接性進行評價。

【0450】具體而言，利用切割刀以沿縱橫方向切斷而到達模製樹脂之方式對上述附有硬塗層之模製樹脂之表面所形成之硬塗層進行十字切割，製成 100 個切斷片。

【0451】並且，於十字切割片上貼附黏著帶(Nichiban 製造之「Nichiban Tape1 號」)。繼而，將所貼附之黏著帶剝離，其後，對未剝離而殘留之十字切割片之數量進行計數。

【0452】再者，於比較例 4 中，以與上述相同之方式對模製樹脂層(熱硬化之環氧樹脂層)與模製樹脂(成形樹脂)之密接性進行評價。

【0453】

(4)耐擦傷性

準備附有硬塗層之試驗板作為附有硬塗層之模製樹脂之替代。

【0454】即，以各實施例及比較例 1~3 之條件於試驗板(丙烯酸板)之表面塗佈(甲基)丙烯酸系樹脂並使其光硬化，其後，以與模製樹脂之成形條件相同之條件使其熱硬化。藉此獲得硬塗層。

【0455】又，為了對比較例 4 進行評價，於試驗板(丙烯酸板)之表面塗佈模製原料(環氧樹脂組成物)並使其熱硬化。藉此於試驗板(丙烯酸板)之表面獲得模製樹脂層(熱硬化之環氧樹脂層)。

【0456】繼而，使鋼絲絨(BONSTAR SALES 製造 型號 # 0000)於水平方向上對硬塗層及模製樹脂層之表面往返 10 次。再者，負重設為每 1 cm² 為 100 g。

【0457】其後，使用霧度計 NDH5000(日本電色工業公司製造)測定鋼絲絨摩擦前後之硬塗層及模製樹脂層之霧度(haze)，算出色差 ΔE 。

【0458】以下記述評價基準。

【0459】A： ΔE 為 0 以上且未滿 1

B： ΔE 為 1 以上且未滿 3

C： ΔE 為 3 以上且未滿 10

(5)模具污染

對附有硬塗層之模製樹脂成形時上側模具與硬塗層之接觸部

分中之硬塗層之轉印進行觀察並進行評價。

【0460】再者，於比較例 4 中，以與上述相同之方式對模製樹脂層(熱硬化之環氧樹脂層)之轉印進行觀察並進行評價。

【0461】以下記述評價基準。又，以下將硬塗層或模製樹脂層(熱硬化之環氧樹脂層)設為「最表層」。

【0462】A：與上側模具接觸之最表層均未轉印至上側模具(轉印面積率為 0%)。

【0463】B：與上側模具接觸之最表層中超過 0%且 10%以下之面積之塗膜轉印至上側模具。

【0464】C：與上側模具接觸之最表層中超過 10%之面積之塗膜轉印至上側模具。

【0465】 [表 1]

表 1

No.			合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4
中間物聚合物			A-1			
配方(質量份)	含熱硬化性基化合物	GMA	70			
		AA	-			
		2-HEA	-			
	含聚矽氧烷化合物	FM-0721	5			
	其他聚合性化合物	MMA	10			
		BA	15			
	單體合計		100			
	觸媒	ABN-E	2			
溶劑	MIBK	233				
評價	Mw(重量平均分子量)		20000			
	Mn(數量平均分子量)		10000			
	Tg(玻璃轉移溫度)		26℃			
	黏度(mPa・s/25℃)		22			
	酸值(mgKOH/g)		0.1			
	非揮發分(質量%)		30%			
	經值(mgKOH/g)		-			
	環氧當量(g/eq)		680			
活性能量射線硬化性樹脂			B-1	B-2	B-3	B-4
配方(質量份)	中間物聚合物	種類	A-1	A-1	A-1	A-1
		溶液量(30%)	76	80	85	90
	含活性能量射線硬化基化合物	AA	7	6	5	3
		GMA	-	-	-	-
		Karenz AOI	-	-	-	-
	溶劑	MIBK	17	14	10	7
	合計		100	100	100	100
	觸媒	三苯基膦	0.1	0.1	0.1	0.1
		二月桂酸二丁基錫	-	-	-	-
	聚合抑制劑	對甲氧基苯酚	0.05	0.05	0.05	0.05
含聚矽氧烷化合物相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料(非揮發分)總量之比率(質量%)			3.8	4.0	4.3	4.5
相對於中間物聚合物中之熱反應性基 100 莫耳，含活性能量射線硬化基化合物中之熱反應性基(莫耳)			90	70	50	30
每 1 g 活性能量射線硬化性樹脂之官能基數(毫莫耳/g)			0.51	1.17	1.88	3.05
評價	殘留熱硬化性基聚矽氧烷鏈		0.0076	0.0080	0.0085	0.0090
	活性能量射線硬化基		3.24	2.78	2.31	1.39
	Mw(重量平均分子量)		21000	22000	22000	21000
	Mn(數量平均分子量)		12000	12000	12000	11000
	黏度(mPa・s/25℃)		18	17	17	20
	非揮發分(質量%)		30%	30%	30%	30%
	酸值(mgKOH/g)		0.6	0.5	0.4	0.6
	經值(mgKOH/g)		60	45	35	20
	環氧當量(g/eq)		8500	3500	2200	1100
(甲基)丙烯鹽基當量(g/eq)			300	360	480	750

【0466】 [表 2]

表 2

No.			合成例 5	合成例 6	合成例 7	合成例 8
中間物聚合物			A-2	A-3	A-4	A-5
配方 (質量份)	含熱硬化性基化合物	GMA	50	50	70	70
		AA	-	-	-	-
		2-HEA	-	-	-	-
	含聚矽氧烷化合物	FM-0721	5	5	5	5
	其他聚合性化合物	MMA	44	10	10	10
		BA	1	35	15	15
	單體合計		100	100	100	100
	觸媒	ABN-E	2	2	0.5	4
溶劑	MIBK	233	233	233	233	
評價	Mw(重量平均分子量)		18000	22000	80000	6000
	Mn(數量平均分子量)		9500	9500	34000	3500
	Tg(玻璃轉移溫度)		63℃	2℃	26℃	26℃
	黏度(mPa・s/25℃)		20	23	450	8
	酸值(mgKOH/g)		0.2	0.1	0.2	0.2
	非揮發分(質量%)		30%	30%	30%	30%
	經值(mgKOH/g)		-	-	-	-
	環氧當量(g/eq)		880	880	680	680
活性能量射線硬化性樹脂			B-5	B-6	B-7	B-8
配方 (質量份)	中間物聚合物	種類	A-2	A-3	A-4	A-5
		溶液量(30%)	86	86	85	85
	含活性能量射線硬化基化合物	AA	3	3	5	5
		GMA	-	-	-	-
		Karenz AOI	-	-	-	0
	溶劑	MIBK	11	11	10	10
	合計		100	100	100	100
	觸媒	三苯基磷	0.1	0.1	0.1	0.1
		二月桂酸二丁基錫	-	-	-	-
	聚合抑制劑	對甲氧基苯酚	0.05	0.05	0.05	0.05
含聚矽氧烷化合物相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料(非揮發分)總量之比率(質量%)			4.3	4.3	4.25	4.25
相對於中間物聚合物中之熱反應性基 100 莫耳, 含活性能量射線硬化基化合物中之熱反應性基(莫耳)			50	50	50	50
每 1 g 活性能量射線硬化性樹脂之官能基數(毫莫耳/g)						
殘留熱硬化性基			1.64	1.64	1.88	1.88
聚矽氧烷鏈			0.0086	0.0086	0.0085	0.0085
活性能量射線硬化基			1.39	1.39	2.31	2.31
評價	Mw(重量平均分子量)		20000	20000	85000	7000
	Mn(數量平均分子量)		10000	11000	38000	4000
	黏度(mPa・s/25℃)		18	20	550	12
	非揮發分(質量%)		30%	30%	30%	30%
	酸值(mgKOH/g)		0.5	0.4	0.6	0.5
	經值(mgKOH/g)		20	20	35	35
	環氧當量(g/eq)		1300	1300	2200	2200
	(甲基)丙烯酸鹽基當量(g/eq)		640	640	480	480

【0467】 [表 3]

表 3

No.			合成例 9	合成例 10	合成例 11	合成例 12
中間物聚合物			A-6	A-7	A-8	A-9
配方 (質量份)	含熱硬化性基化合物	GMA	70	70	-	-
		AA	-	-	50	-
		2-HEA	-	-	-	30
	含聚矽氧烷化合物	FM-0721	10	0.1	5	5
	其他聚合性化合物	MMA	10	10	15	50
		BA	10	19.9	30	15
	單體合計		100	100	100	100
觸媒		ABN-E	2	2	2	2
溶劑		MIBK	233	233	233	233
評價	Mw(重量平均分子量)		19000	23000	26000	24000
	Mn(數量平均分子量)		11000	8500	9000	8000
	Tg(玻璃轉移溫度)		29℃	22℃	32℃	25℃
	黏度(mPa・s/25℃)		21	24	23	18
	酸值(mgKOH/g)		0.1	0.1	120	0.1
	非揮發分(質量%)		30%	30%	30%	30%
	羥值(mgKOH/g)		-	-	-	44
	環氧當量(g/eq)		680	680	-	-
活性能量射線硬化性樹脂			B-9	B-10	B-11	B-12
配方 (質量份)	中間物聚合物	種類	A-6	A-7	A-8	A-9
		溶液量(30%)	85	85	67	85
	含活性能量射線硬化基化合物	AA	5	5	-	-
		GMA	-	-	10	-
		Karenz AOI	-	-	-	5
	溶劑	MIBK	10	10	23	10
	合計		100	100	100	100
	觸媒	三苯基膦	0.1	0.1	0.1	-
		二月桂酸二丁基錫	-	-	-	0.1
聚合抑制劑	對甲氧基苯酚	0.05	0.05	0.05	0.05	
含聚矽氧烷化合物相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料(非揮發分)總量之比率(質量%)			8.5	0.085	3.35	4.25
相對於中間物聚合物中之熱反應性基 100 莫耳，含活性能量射線硬化基化合物中之熱反應性基(莫耳)			50	50	50	50
每 1 g 活性能量射線硬化性樹脂之官能基數(毫莫耳/g)	殘留熱硬化性基		1.88	1.88	2.31	1.02
	聚矽氧烷鏈		0.017	0.00017	0.0067	0.0085
	活性能量射線硬化基		2.31	2.31	2.35	1.18
評價	Mw(重量平均分子量)		21000	22000	17000	26000
	Mn(數量平均分子量)		12000	11000	9000	11000
	黏度(mPa・s/25℃)		19	18	20	21
	非揮發分(質量%)		30%	30%	30%	30%
	酸值(mgKOH/g)		0.5	0.5	60	0.2
	羥值(mgKOH/g)		35	35	35	20
	環氧當量(g/eq)		2200	2200	-	-
	(甲基)丙烯酸鹽基當量(g/eq)		480	480	430	900

【0468】 [表 4]

表 4

No.			合成例 13	合成例 14
中間物聚合物			A-10	A-11
配方 (質量份)	含熱硬化性基化合物	GMA	70	-
		AA	-	-
		2-HEA	-	-
	含聚矽氧烷化合物	FM-0721	-	5
	其他聚合性化合物	MMA	10	65
		BA	20	30
	單體合計		100	100
	觸媒	ABN-E	2	2
溶劑	MIBK	233	233	
評價		Mw(重量平均分子量)	19000	23000
		Mn(數量平均分子量)	9000	11000
		Tg(玻璃轉移溫度)	20℃	33℃
		黏度(mPa・s/25℃)	21	25
		酸值(mgKOH/g)	0.1	0.1
		非揮發分(質量%)	30%	30%
		羟值(mgKOH/g)	-	-
		環氧當量(g/eq)	680	-
活性能量射線硬化性樹脂			B-13	B-14
配方 (質量份)	中間物聚合物	種類	A-10	A-11
		溶液量(30%)	85	100
	含活性能量射線硬化基化合物	AA	5	-
		GMA	-	-
		Karenz AOI	-	-
	溶劑	MIBK	10	-
	合計		100	100
	觸媒	三苯基膦	0.1	-
		二月桂酸二丁基錫	-	-
	聚合抑制劑	對甲氧基苯酚	0.05	-
含聚矽氧烷化合物相對於活性能量射線硬化性樹脂之原料(非揮發分)總量之比率(質量%)			-	-
相對於中間物聚合物中之熱反應性基 100 莫耳，含活性能量射線硬化基化合物中之熱反應性基(莫耳)			50	-
每 1 g 活性能量射線硬化性樹脂之官能基數(毫莫耳/g)		殘留熱硬化性基	1.88	-
		聚矽氧烷鏈	0	-
		活性能量射線硬化基	2.31	-
評價		Mw(重量平均分子量)	22000	23000
		Mn(數量平均分子量)	8000	11000
		黏度(mPa・s/25℃)	20	25
		非揮發分(質量%)	30%	30%
		酸值(mgKOH/g)	0.5	0.1
		羟值(mgKOH/g)	35	-
		環氧當量(g/eq)	2200	-
		(甲基)丙烯酸酯基當量(g/eq)	480	-

【0469】 [表 5]

表 5

No.			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4
多層片材、附有保護層之模製樹脂			C-1	C-2	C-3	C-4
配方 (質量份)	活性能量射線	種類	B-1	B-2	B-3	B-4
	硬化性樹脂	固形份量	100	100	100	100
	光聚合起始劑	Irgacure 127	0.8	0.8	0.8	0.8
	合計		100.8	100.8	100.8	100.8
聚矽氧烷基			有	有	有	有
熱反應性基		羥基	有	有	有	有
		環氧基(環氧丙基)	有	有	有	有
		羧基	-	-	-	-
		(甲基)丙烯鹽基	-	-	-	-
接著層			無	無	無	無
照射累計光量(ML/cm ²)			500	500	500	500
評價	拉伸伸長率(%)		B	B	A	A
	鉛筆硬度		H	H	H	H
	密接性		100/100	100/100	100/100	100/100
	耐擦傷性(△E)		A	A	A	B
	模具污染(轉印)		A	A	A	A

【0470】 [表 6]

表 6

No.			實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	
多層片材、附有保護層之模製樹脂			C-5	C-6	C-7	C-8	
配方 (質量份)	活性能量射線硬化性樹脂	種類	B-5	B-6	B-7	B-8	
		固形份量	100	100	100	100	
		光聚合起始劑	Irgacure 127	0.8	0.8	0.8	0.8
		合計	100.8	100.8	100.8	100.8	
聚矽氧烷基			有	有	有	有	
熱反應性基		經基	有	有	有	有	
		環氧基(環氧丙基)	有	有	有	有	
		羧基	-	-	-	-	
		(甲基)丙烯鹽基	-	-	-	-	
接著層			無	無	無	無	
照射累計光量(ML/cm ²)			500	500	500	500	
評價	拉伸伸長率(%)		B	A	B	A	
	鉛筆硬度		H	H	H	H	
	密接性		100/100	100/100	100/100	100/100	
	耐擦傷性(ΔE)		A	B	A	B	
	模具污染(轉印)		A	A	A	A	

【0471】 [表 7]

表 7

No.			實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13
多層片材、附有保護層之模製樹脂			C-9	C-10	C-11	C-12	C-13
配方 (質量份)	活性能量射線種類		B-9	B-10	B-11	B-12	
	硬化性樹脂	固形份量	100	100	100	100	100
	光聚合起始劑	Irgacure 127	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	合計		100.8	100.8	100.8	100.8	100.8
聚矽氧烷基			有	有	有	有	有
熱反應性基		經基	有	有	有	有	有
		環氧基(環氧丙基)	有	有	-	-	-
		羧基	-	-	有	-	-
		(甲基)丙烯酸鹽基	-	-	-	-	有
接著層			無	無	無	無	無
照射累計光量(ML/cm ²)			500	500	500	500	200
評價	拉伸伸長率(%)		A	A	A	A	A
	鉛筆硬度		H	H	H	H	H
	密接性		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	耐擦傷性(△E)		A	A	A	B	B
	模具污染(轉印)		A	A	A	A	A

【0472】 [表 8]

表 8

No.			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
多層片材、附有保護層之模製樹脂			C-14	C-15	C-16	C-17
配方 (質量份)	活性能量射線種類		B-13	B-14	B-1	-
	硬化性樹脂	固形份量	100	100	100	-
	光聚合起始劑	Irgacure 127	0.8	0.8	0.8	-
	合計		100.8	100.8	100.8	-
聚矽氧烷基			-	有	有	-
熱反應性基		羟基	有	-	有	-
		環氧基(環氧丙基)	有	-	有	-
		羧基	-	-	-	-
		(甲基)丙烯酸鹽基	-	-	-	-
接著層			無	無	有	無
照射累計光量(ML/cm ²)			500	500	500	500
評價	拉伸伸長率(%)		A	A	A	A
	鉛筆硬度		H	B	H	B
	密接性		100/100	0/100	100/100	100/100
	耐擦傷性(△E)		A	C	A	C
	模具污染(轉印)		C	A	C	C

【0473】 再者，以下記述表中之簡稱之詳細內容。

【0474】

GMA：甲基丙烯酸環氧丙酯

AA：丙烯酸

2-HEA：丙烯酸 2-羥基乙酯

FM-0721：商品名，JNC 製造，3-甲基丙烯醯氧基丙基二甲基聚矽氧烷

MMA：甲基丙烯酸甲酯

BA：丙烯酸丁酯

ABN-E：自由基聚合起始劑，偶氮雙-2-甲基丁腈

MIBK：甲基異丁基酮

Karenz AOI：商品名，昭和電工製造，丙烯酸異氰酸基甲酯

Irgacure 127：商品名，BASF 製造，聚合起始劑，2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮

再者，上述發明係作為本發明之例示之實施形態所提供，但其僅為例示，不能限定性地進行解釋。對該技術領域之熟悉本技藝者而言明顯之本發明之變形例包含於下述申請專利範圍中。

(產業上之可利用性)

【0475】本發明之附有硬塗層之模製樹脂及其製造方法可良好地用於各種半導體產業。

【符號說明】

【0476】

1:多層片材

2:基材片材

3:保護層

5:轉印材

7:支持層

- 8:易剝離層
- 10:半導體封裝體
- 11:半導體晶片
- 12:基板
- 13:密封材
- 14:硬塗層
- 15:剝離層
- 18:模製原料
- 19:模製半硬化物
- 20:模具
- 21:上側模具
- 22:下側模具
- 25:半導體封裝體集合體
- 26:剝離片材
- 27:平台
- 28:按壓構件
- X1、X2、Y1、Y2:長度

申請專利範圍

【請求項1】 一種附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其特徵在於，具備：

轉印材準備步驟，其係準備轉印材，該轉印材係具備多層片材者，該多層片材具備基材片材、及配置於上述基材片材之一面而用以保護模製樹脂表面之至少一部分表面之保護層，上述保護層為上述多層片材之最表層，包含活性能量射線硬化性樹脂之利用活性能量射線而得之硬化物或半硬化物，且具有能夠與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂進行熱硬化反應之熱反應性基、及聚矽氧烷鏈；

樹脂準備步驟，其係準備未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂；

配置步驟，其係以上述保護層露出之方式配置上述轉印材；及
轉印步驟，其係使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂與上述保護層接觸並進行加熱，而將使上述保護層熱硬化而成之硬塗層轉印至上述模製樹脂；

於上述轉印步驟中具備：
使上述保護層與上述模製樹脂進行反應而相互化學鍵結，並且使未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂硬化，進而使上述保護層硬化而形成硬塗層；

將半導體元件密封於上述模製樹脂中。

【請求項2】 如請求項 1 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，

上述轉印步驟係將未熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀

態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使上述模製樹脂與上述保護層化學鍵結。

【請求項3】 如請求項 1 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備：

第 1 加熱步驟，其係將未熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層化學鍵結；及

第 2 加熱步驟，其係於上述第 1 加熱步驟後對半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層進行加熱。

【請求項4】 如請求項 2 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備：

第 1 加熱步驟，其係將未熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層化學鍵結；及

第 2 加熱步驟，其係於上述第 1 加熱步驟後對半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層進行加熱。

【請求項5】 如請求項 1 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備如下之轉印步驟：

將預先成形之半熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使上述模製樹脂與上述保護層化學鍵結。

【請求項6】 如請求項 1 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備：

第 1 加熱步驟，其係將預先成形之半熱硬化狀態之上述模製樹脂

與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層化學鍵結；及

第 2 加熱步驟，其係於上述第 1 加熱步驟後對半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層進行加熱。

【請求項7】 如請求項 2 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述轉印步驟具備：

第 1 加熱步驟，其係將預先成形之半熱硬化狀態之上述模製樹脂與未熱硬化狀態之上述保護層於接觸狀態下進行加熱，而使半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層化學鍵結；及

第 2 加熱步驟，其係於上述第 1 加熱步驟後對半熱硬化狀態之上述模製樹脂與半熱硬化狀態之上述保護層進行加熱。

【請求項8】 如請求項 1 至 7 中任一項之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述轉印步驟中使具備數個上述附有硬塗層之模製樹脂的附有硬塗層之模製樹脂集合體成形，

於轉印步驟後具備將上述附有硬塗層之模製樹脂集合體分割成數個附有硬塗層之模製樹脂之切割步驟。

【請求項9】 如請求項 8 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中藉由刀片切割獲得數個附有硬塗層之模製樹脂。

【請求項10】 如請求項 8 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中藉由雷射切割獲得數個附有硬塗層之模製樹脂。

【請求項11】 如請求項 8 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟後，配置切

割帶。

【請求項12】 如請求項 9 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟後，配置切割帶。

【請求項13】 如請求項 10 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟後，配置切割帶。

【請求項14】 如請求項 8 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟前，配置切割帶。

【請求項15】 如請求項 9 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟前，配置切割帶。

【請求項16】 如請求項 10 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，於上述切割步驟中之分割前且上述轉印步驟前，配置切割帶。

【請求項17】 如請求項 1 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述半導體元件為光半導體元件。

【請求項18】 如請求項 8 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述半導體元件為光半導體元件。

【請求項19】 如請求項 9 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述半導體元件為光半導體元件。

【請求項20】 如請求項 1 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述模製樹脂為環氧樹脂及/或聚矽氧樹脂。

【請求項21】 如請求項 8 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述模製樹脂為環氧樹脂及/或聚矽氧樹脂。

【請求項22】 如請求項 9 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述模製樹脂為環氧樹脂及/或聚矽氧樹脂。

【請求項23】 如請求項 17 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述模製樹脂為環氧樹脂及/或聚矽氧樹脂。

【請求項24】 如請求項 20 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述保護層之上述熱反應性基為自羟基、環氧基、羧基及(甲基)丙烯酸基所構成之群組選擇之至少 1 種。

【請求項25】 如請求項 23 之附有硬塗層之模製樹脂之製造方法，其中，上述保護層之上述熱反應性基為自羟基、環氧基、羧基及(甲基)丙烯酸基所構成之群組選擇之至少 1 種。

【請求項26】 一種附有硬塗層之模製樹脂，其特徵在於具備模製樹脂、及保護上述模製樹脂表面之至少一部分表面之硬塗層，

上述硬塗層係具有能夠與未熱硬化狀態及/或半熱硬化狀態之上述模製樹脂進行熱硬化反應之熱反應性基、及聚矽氧烷鏈之活性能量射線硬化性樹脂的硬化物，

上述硬塗層與上述模製樹脂係藉由上述活性能量射線硬化性樹脂之上述熱反應性基及上述模製樹脂之化學鍵結所接合；

該附有硬塗層之模製樹脂進而具備密封於上述模製樹脂中之半導體元件。

【請求項27】 如請求項 26 之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述半導體元件為光半導體元件。

【請求項28】 如請求項 27 之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上

述光半導體元件為受光元件。

【請求項29】 如請求項 27 之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述光半導體元件為發光元件。

【請求項30】 如請求項 27 之附有硬塗層之模製樹脂，其中，進而具備供上述光半導體元件電性連接之基板，

上述基板、上述模製樹脂及上述硬塗層係自一側朝向另一側依序積層，

上述模製樹脂具備上述一側之表面、上述另一側之表面、及將其等連結之周側面，

上述硬塗層僅配置於上述模製樹脂之上述另一側之表面，未配置於上述模製樹脂之上述周側面。

【請求項31】 如請求項 28 之附有硬塗層之模製樹脂，其中，進而具備供上述光半導體元件電性連接之基板，

上述基板、上述模製樹脂及上述硬塗層係自一側朝向另一側依序積層，

上述模製樹脂具備上述一側之表面、上述另一側之表面、及將其等連結之周側面，

上述硬塗層僅配置於上述模製樹脂之上述另一側之表面，未配置於上述模製樹脂之上述周側面。

【請求項32】 如請求項 29 之附有硬塗層之模製樹脂，其中，進而具備供上述光半導體元件電性連接之基板，

上述基板、上述模製樹脂及上述硬塗層係自一側朝向另一側依序積層，

上述模製樹脂具備上述一側之表面、上述另一側之表面、及將其

等連結之周側面，

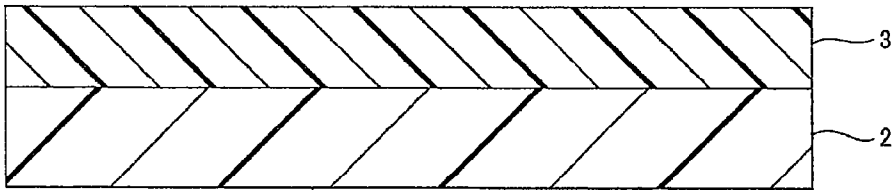
上述硬塗層僅配置於上述模製樹脂之上述另一側之表面，未配置於上述模製樹脂之上述周側面。

【請求項33】 如請求項 27 至 32 中任一項之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述模製樹脂之周側面之表面粗度大於上述硬塗層之表面粗度。

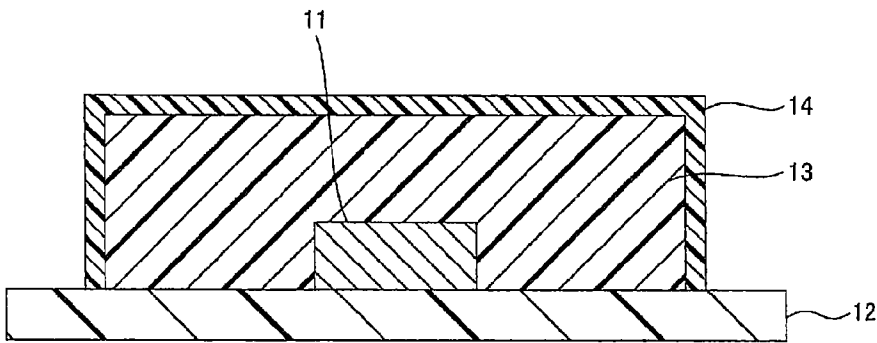
【請求項34】 如請求項 27 至 32 中任一項之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述硬塗層之周側面之表面粗度大於上述硬塗層之表面粗度。

【請求項35】 如請求項 33 之附有硬塗層之模製樹脂，其中，上述硬塗層之周側面之表面粗度大於上述硬塗層之表面粗度。

圖式



1
圖1



10
圖2

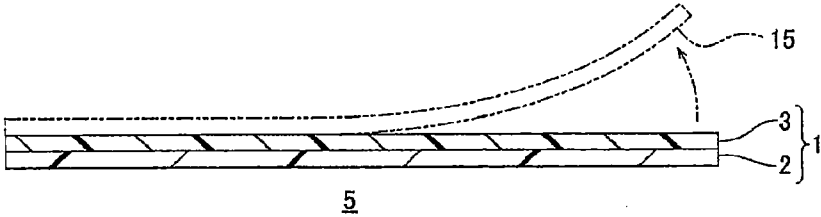


圖3A

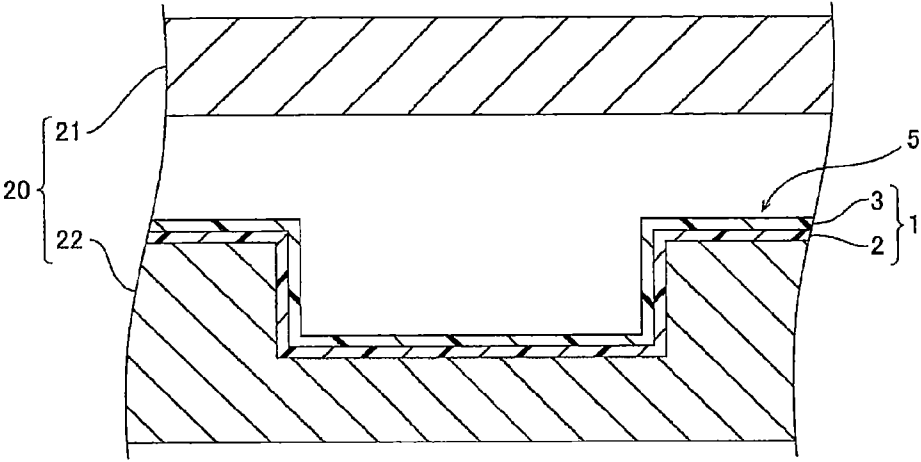


圖3B

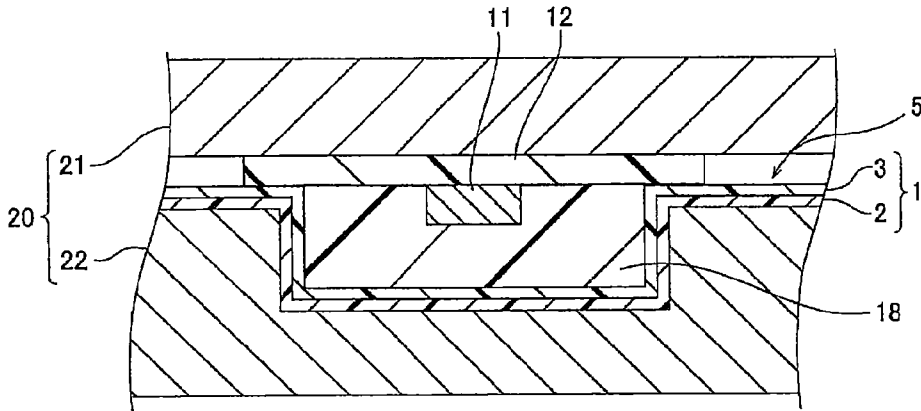


圖3C

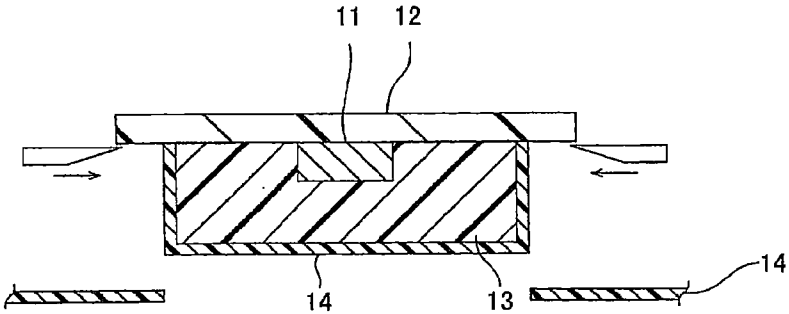
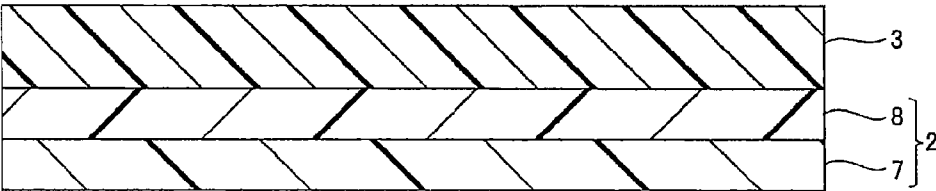


圖3D



1
圖4

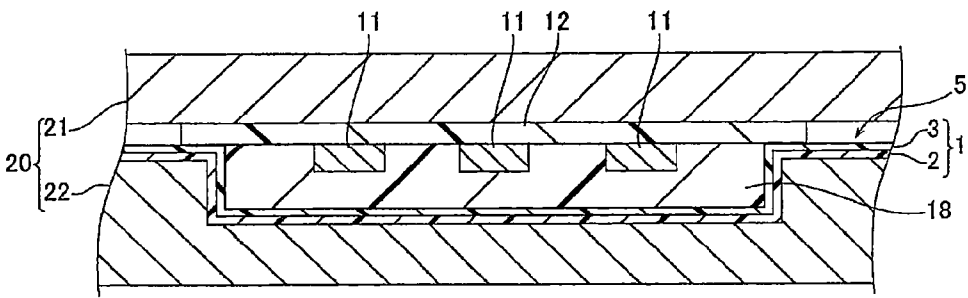


圖5A

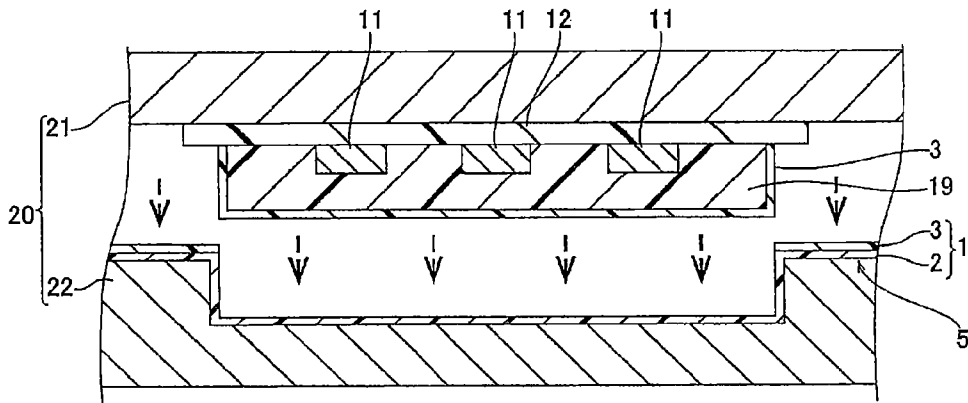


圖5B

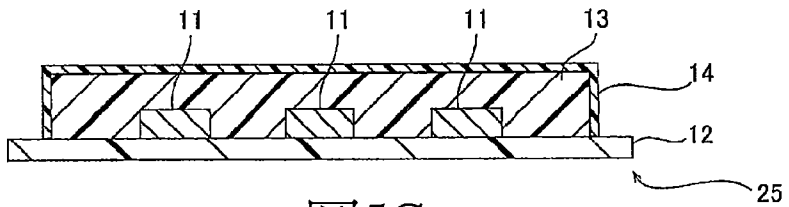


圖5C

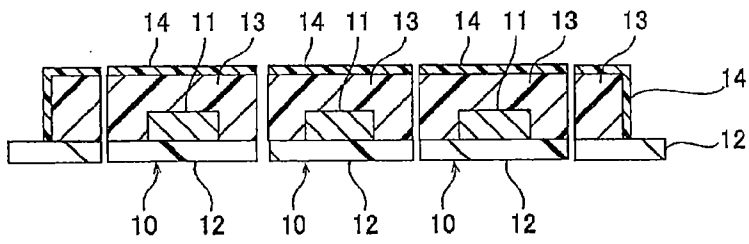


圖5D

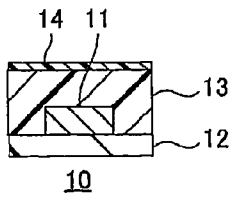


圖5E

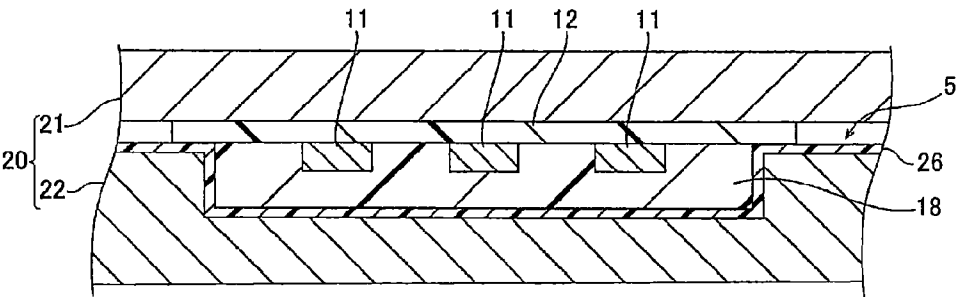


圖6A

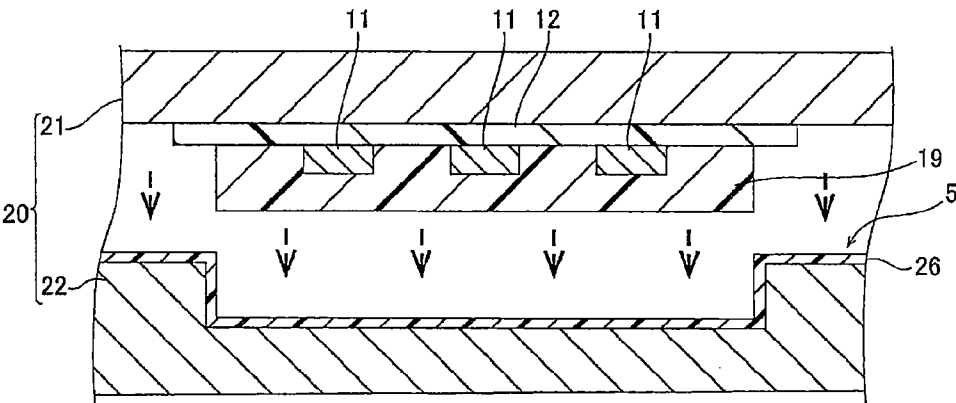


圖6B

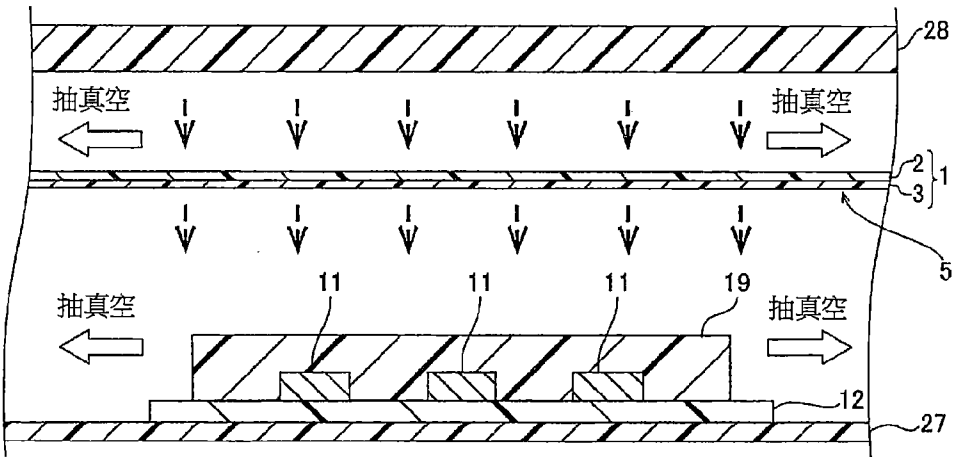


圖6C

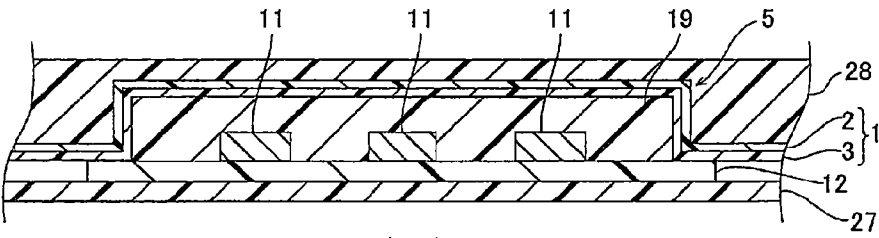


圖 7D

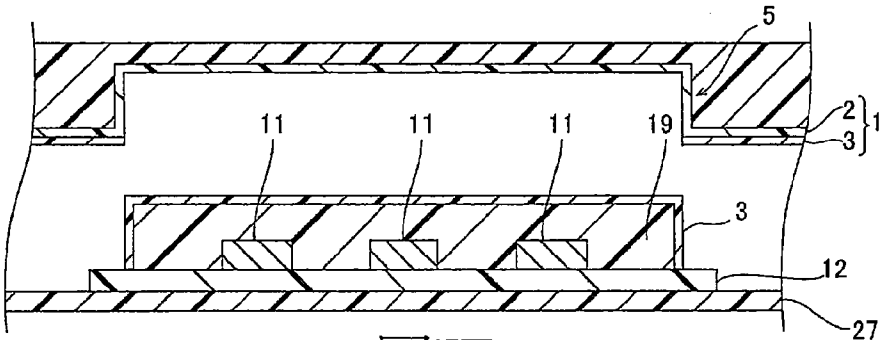


圖 7E

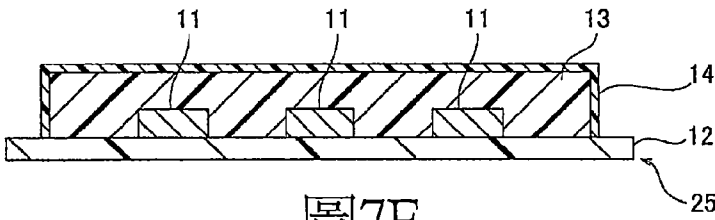


圖 7F

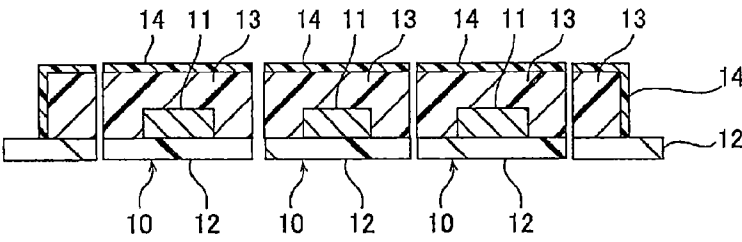


圖 7G

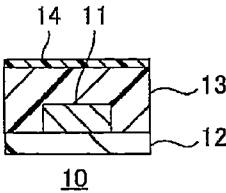


圖 7H

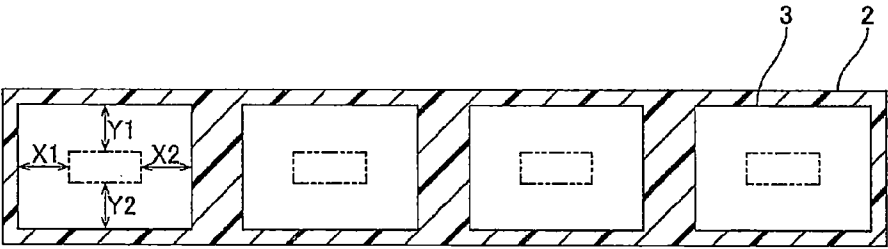


圖8