



(21)申請案號：106109942

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C08L83/07 (2006.01)

C08L83/05 (2006.01)

C08L83/14 (2006.01)

C08G77/50 (2006.01)

C08K5/5419 (2006.01)

C08K5/07 (2006.01)

C08K5/098 (2006.01)

C08K5/3477 (2006.01)

G02B1/04 (2006.01)

H01L23/29 (2006.01)

H01L23/31 (2006.01)

H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2016/03/25 日本

2016-062495

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

日本

(72)發明人：中川泰伸 NAKAGAWA, YASUNOBU (JP)；藪野眞也 YABUNO, SHINYA (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：1 共 140 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物、其硬化物、及半導體裝置

(57)摘要

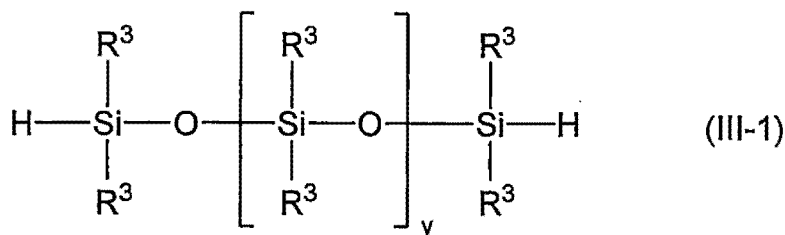
提供形成具有優異之阻氣性、耐熱性、耐光性、柔軟性、耐熱衝擊性、且黏性低之硬化物的硬化性樹脂組成物。

該硬化性樹脂組成物包含下述(A)~(D)成分，且(C)成分相對於組成物總量的含量為 0.3~20 重量%。

(A)：下列平均單元式表示的聚有機矽氧烷： $(\text{SiO}_{4/2})_{a1}(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_{a2}(\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_{a3}(\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_{a4}$

[ $\text{R}^1$  為烷基、芳基、烯基等，相對於  $\text{R}^1$  之總量，烷基之比例為 50~98 莫耳%、芳基之比例為 1~50 莫耳%、烯基之比例為 1~35 莫耳%； $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.5 \leq a1/a2 \leq 10$ 、 $a1+a2+a3+a4=1$ ]；(B)：下列平均實驗式表示的聚有機矽氧烷： $\text{R}^2_m\text{H}_n\text{SiO}_{[(4-m-n)/2]}$

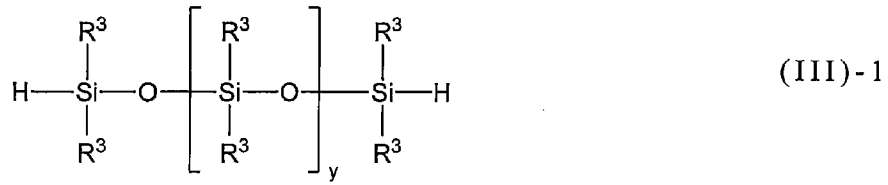
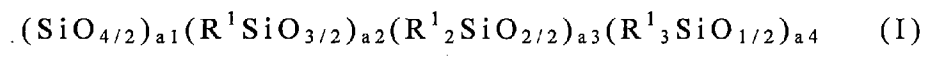
[ $\text{R}^2$  為烷基、芳基； $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1.0$ 、 $0.8 \leq m+n \leq 3$ ]；(C)：通式(III-1)表示的直鏈聚有機矽氧烷：



[式中， $\text{R}^3$  為烷基； $y$  為 1 以上 100 以下之整數]

(D)：矽氫化觸媒

特徵化學式：



## 發明摘要

G08L 83/07 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)  
 G08L 83/05 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)  
 G08L 83/14 (2006.01)  
 G08G 77/50 (2006.01)  
 G08K 5/5419 (2006.01)  
 G08K 5/07 (2006.01)  
 G08K 5/098 (2006.01)  
 G08K 5/3477 (2006.01)  
 G02B 1/04 (2006.01)  
 H01L 23/29 (2006.01)

※ 申請案號：106109942

※ 申請日：106/03/24

※IPC 分類：

## 【發明名稱】(中文/英文)

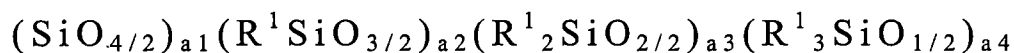
硬化性樹脂組成物、其硬化物、及半導體裝置

## 【中文】

提供形成具有優異之阻氣性、耐熱性、耐光性、柔軟性、耐熱衝擊性、且黏性低之硬化物的硬化性樹脂組成物。

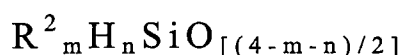
該硬化性樹脂組成物包含下述(A)~(D)成分，且(C)成分相對於組成物總量的含量為0.3~20重量%。

(A)：下列平均單元式表示的聚有機矽氧烷：



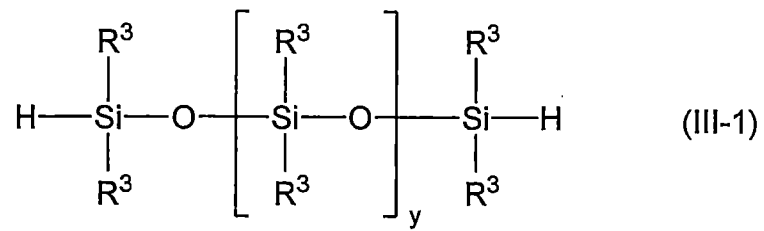
[R<sup>1</sup>為烷基、芳基、烯基等，相對於R<sup>1</sup>之總量，烷基之比例為50~98莫耳%、芳基之比例為1~50莫耳%、烯基之比例為1~35莫耳%；a<sub>1</sub>>0、a<sub>2</sub>>0、a<sub>3</sub>≥0、a<sub>4</sub>>0、0.5≤a<sub>1</sub>/a<sub>2</sub>≤10、a<sub>1</sub>+a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>+a<sub>4</sub>=1]；

(B)：下列平均實驗式表示的聚有機矽氧烷：



[R<sup>2</sup>為烷基、芳基；0.7≤m≤2.1、0.001≤n≤1.0、0.8≤m+n≤3]；

(C)：通式(III-1)表示的直鏈聚有機矽氧烷：



[式中， $\text{R}^3$ 為烷基； $y$ 為1以上100以下之整數]

(D)：矽氫化觸媒

**【英文】**

無。

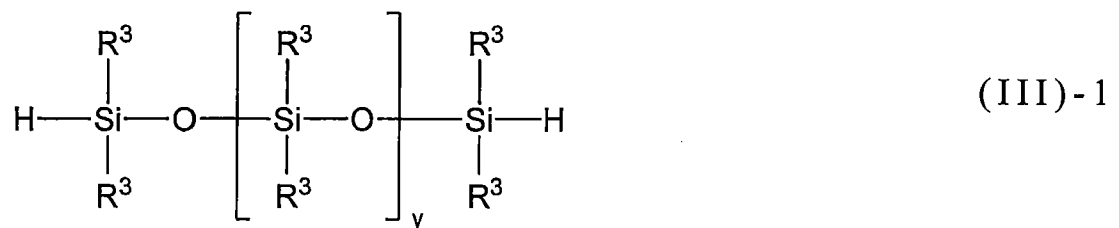
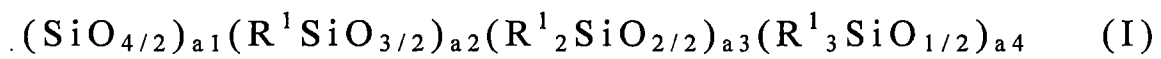
## 【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 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)

硬化性樹脂組成物、其硬化物、及半導體裝置

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於一種硬化性樹脂組成物、其硬化物、使用上述硬化性樹脂組成物之密封劑、及使用上述密封劑密封半導體元件(特別是光學半導體元件)所得之半導體裝置(特別是光學半導體裝置)。又，本發明係關於一種具有使上述硬化性樹脂組成物硬化而成之透鏡的半導體裝置(特別是光學半導體裝置)。本申請案主張2016年3月25日於日本申請之日本特願2016-062495號的優先權，並將其內容引用於此。

## 【先前技術】

【0002】近年來，發展光學半導體裝置的高輸出化、高輝度化，對於在這種光學半導體裝置中所使用的被覆光學半導體元件之密封材料或光學透鏡，變得要求更高的透明性、耐熱性、耐光性。另一方面，因電極的腐蝕所導致之光度隨著時間降低亦成爲問題，而亦同時要求對以 $\text{SO}_x$ 或 $\text{H}_2\text{S}$ 等硫化物爲代表之腐蝕性氣體的高阻氣性優異。

【0003】作爲光學半導體裝置中的密封材料，特別是高輝度、高電流的照明用途中，主流上使用耐熱性・耐光性優異的甲基聚矽氧(甲基聚矽氧系密封材料)(例如，

參照專利文獻1)。

另一方面，亦廣泛使用對腐蝕性氣體之阻氣性較爲良好的苯基聚矽氧系密封材料(例如，參照專利文獻2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0004】**

[專利文獻1]國際公開第2014/109349號

[專利文獻2]日本特開2004-143361號

**【發明內容】**

[發明欲解決之課題]

**【0005】**上述專利文獻1所記載之甲基聚矽氧系密封材料，雖具有高透明性、耐熱性、耐光性，且相較於以往使用的甲基聚矽氧系密封材料，對腐蝕性氣體的阻隔性亦較高，但其特性尙不充分，無法充分防止電極的腐蝕。又，使用甲基聚矽氧系密封材料的情況下，亦具有下述問題：密封材料表面容易變成黏著性(黏性)而附著灰塵等，成爲光度降低的主因。

另一方面，上述專利文獻2所記載之苯基聚矽氧系密封材料，雖呈現高阻氣性，且可一定程度上防止電極的腐蝕，但耐熱性、耐光性遠不及甲基聚矽氧系密封材料，特別是無法耐受高輸出、高輝度的照明用途。

**【0006】**由於這樣的背景，特別是在高輸出、高輝度的照明用途中，在使用耐熱性、耐光性優異之甲基聚矽氧系密封材料的同時，爲了防止腐蝕而加入在密封前以塗布液被覆電極的步驟，或電極本身使用無腐蝕性的金

等，但具有製造步驟變得繁雜、成本變高等的問題。另一方面，耐熱性、耐光性差的苯基聚矽氧系密封材料，被限於電流・輸出低、低照度的用途。

因此，期望一種兼具高耐熱性・耐光性與阻氣性的光學半導體用密封材料。

【0007】又，近年來，發展光學半導體裝置的封裝體(LED封裝體)之大型化，伴隨於此，對於密封材料亦變得要求柔軟性。然而，以往的聚矽氧樹脂在柔軟性方面較差，用作大型化LED封裝體之密封材料的情況下，在被施加冷熱循環(周期性地重複加熱與冷卻)這種熱衝擊時，有發生因產生龜裂(裂痕)，接合線(bonding wire)斷裂，而變得不亮燈等之問題的情況。

【0008】因此，本發明之目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，藉由使其硬化可形成兼具特別對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性・耐光性・柔軟性・耐熱衝擊性、且黏性低的材料(硬化物)。

再者，本發明之另一目的在於提供一種使用上述硬化性樹脂組成物之密封劑、及藉由使用該密封劑密封半導體元件(特別是光學半導體元件)所得到的品質與耐久性優異的半導體裝置(特別是光學半導體裝置)。

再者，本發明之另一目的在於提供一種使用上述硬化性樹脂組成物之透鏡形成用樹脂組成物、及具有藉由使該透鏡形成用樹脂組成物硬化所得到之透鏡的品質與耐久性優異的半導體裝置(特別是光學半導體裝置)。

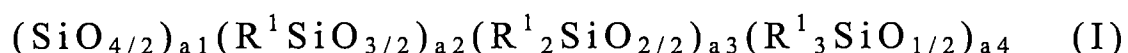
[解決課題之手段]

【0009】本案發明人爲了解決上述課題而進行深入研究的結果，發現若在包含「構成單元之比例(Q單元/T單元)經調整、且1分子中進一步具有甲基等烷基與苯基等芳基的聚有機矽氧烷」作爲必要成分的硬化性樹脂組成物中，摻合特定量的兩末端具有氫矽基(hydrosilyl)(SiH基)、且具有特定聚合度之直鏈狀二烷基聚矽氧樹脂，則藉由使其硬化，可形成兼具特別對腐蝕性氣體之高阻氣性與優異之耐熱性・耐光性・柔軟性・耐熱衝擊性、且黏性低的硬化物，進而完成本發明。

【0010】亦即，本發明提供一種硬化性樹脂組成物，其特徵爲：包含下述(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分，

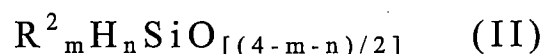
(C)成分相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)的含量(摻含量)爲0.3重量%以上20重量%以下。

(A)：以下列平均單元式(I)表示的聚有機矽氧烷：



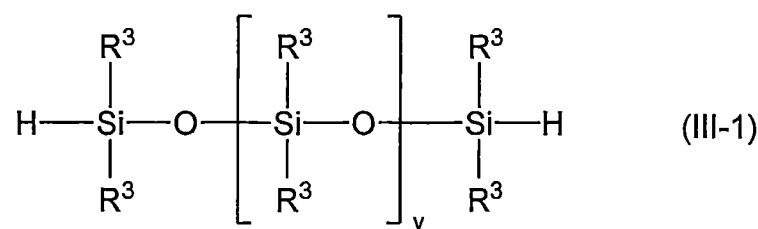
[式中， $\text{R}^1$ 係相同或相異，爲碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基、碳數2~8之烯基、碳數1~10之烷氧基、或羥基，在將相對於 $\text{R}^1$ 之總量(100莫耳%)的烷基之比例作爲X莫耳%、芳基之比例作爲Y莫耳%、烯基之比例作爲Z莫耳%時，X爲50~98莫耳%、Y爲1~50莫耳%、Z爲1~35莫耳%； $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及 $a_4$ 爲滿足 $a_1 > 0$ 、 $a_2 > 0$ 、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 > 0$ 、 $0.5 \leq a_1/a_2 \leq 10$ 及 $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$ 之數值]。

(B)：以下列平均實驗式(II)表示的聚有機矽氧烷：



[式中， $R^2$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基， $R^2$ 之至少1個為芳基；具有至少2個鍵結於矽原子之氫原子； $m$ 及 $n$ 為滿足 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 及 $0.8 \leq m+n \leq 3$ 之數值]。

(C)：以下列通式(III-1)表示、且在25°C下的黏度為10000mPa·s以下之液體的直鏈聚有機矽氧烷：



[式中， $R^3$ 係相同或相異，表示碳數1~10之烷基； $y$ 表示1以上100以下之整數]。

(D)：矽氫化觸媒

【0011】在該硬化性樹脂組成物中，該(A)成分可為下述聚有機矽氧烷：

在聚苯乙烯換算之下，其重量平均分子量為500以上50000以下；

分子量分布為1以上4以下；

且其係在25°C下的黏度為10mPa·s以上的液體或固體。

【0012】在該硬化性樹脂組成物的該成分(A)中，X與Y之比例(X/Y)可為0.5~25。

【0013】該硬化性樹脂組成物可進一步包含下述(E)成分。

(E)：分子內具有1個以上之包含脂肪族碳-碳不飽和

鍵之基團的聚有機矽烷氧基矽伸烷基 (polyorgano siloxy silalkylene)

【0014】該硬化性樹脂組成物可進一步包含下述 (F) 成分。

(F)：選自包含羧酸鋅及鋅β二酮錯合物之群組的至少1種鋅化合物

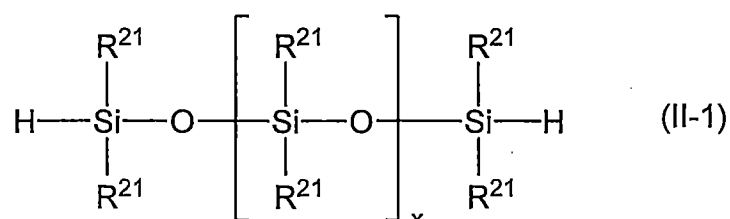
【0015】在該硬化性樹脂組成物中，相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，該(F)成分的含量可為0.01~1重量%。

【0016】該硬化性樹脂組成物可進一步包含下述 (G) 成分。

(G)：分子內具有1個以上之烯基及1個以上之芳基的梯型聚有機矽倍半氧烷 (polyorgano silsesquioxane)

【0017】在該硬化性樹脂組成物中，(B)成分可具有至少2個以 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ 表示之構成單元( $R^{2'}$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基)。

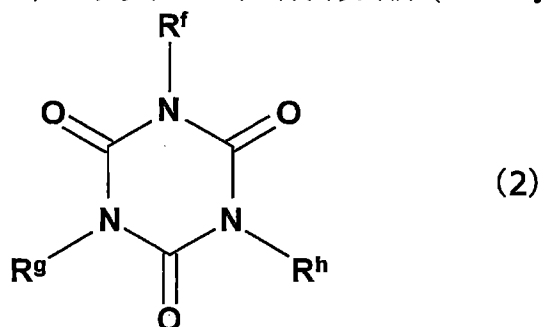
【0018】在該硬化性樹脂組成物中，(B)成分可包含1重量%以上99重量%以下的(B1)成分，該(B1)成分係以下式(II-1)表示、且在25°C下的黏度為10000mPa·s以下的液體：



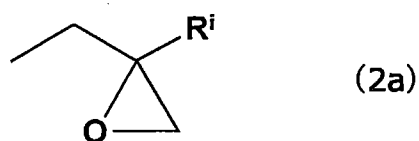
[式中， $R^{21}$ 係相同或相異，表示碳數1~10之烷基或

碳數 6 ~ 14 之芳基， $R^{21}$  之至少 1 個為芳基， $x$  表示 0 ~ 1000 之整數]。

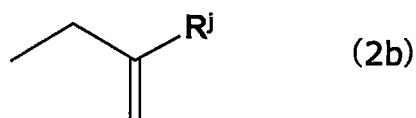
【0019】該硬化性樹脂組成物可進一步包含以下式 (2) 表示的異三聚氰酸酯 (isocyanurate) 化合物 (H)：



[式 (2) 中， $R^f$ 、 $R^g$  及  $R^h$  係相同或相異，表示以式 (2a) 表示之基團或以式 (2b) 表示之基團；其中， $R^f$ 、 $R^g$  及  $R^h$  之中至少 1 個為以式 (2b) 表示之基團；



[式 (2a) 中， $R^i$  表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-8}$  烷基]



[式 (2b) 中， $R^j$  表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-8}$  烷基]]。

【0020】該硬化性樹脂組成物可進一步包含矽烷偶合劑 (I)。

【0021】又，本發明提供一種該硬化性樹脂組成物的硬化物。

該硬化物在 589nm 下的折射率可為 1.46 以上 1.54 以

下。

【0022】又，該硬化性樹脂組成物可為密封劑。

又，該硬化性樹脂組成物可為透鏡形成用樹脂組成物。

【0023】又，本發明提供一種半導體裝置，其係具有半導體元件與密封該半導體元件之密封材料的半導體裝置，其特徵為：該密封材料係該硬化性樹脂組成物(密封劑)的硬化物。

【0024】又，本發明提供一種半導體裝置，其係具有半導體元件與透鏡的半導體裝置，其特徵為：該透鏡係該硬化性樹脂組成物(透鏡形成用樹脂組成物)的硬化物。

【0025】再者，本發明提供一種半導體裝置，其係具有半導體元件、密封該半導體元件之密封材料及透鏡的半導體裝置，其特徵為：該密封材料係該硬化性樹脂組成物(密封劑)的硬化物，且該透鏡係該硬化性樹脂組成物(透鏡形成用樹脂組成物)的硬化物。

【0026】在該半導體裝置中，硬化物在589nm下的折射率可為1.46以上1.54以下。

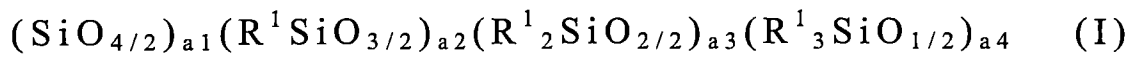
該半導體裝置可為光學半導體裝置。

【0027】更具體而言，本發明係關於以下者。

[1]一種硬化性樹脂組成物，其特徵為：包含下述(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分，

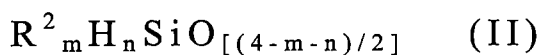
(C)成分相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)的含量(摻合量)為0.3重量%以上20重量%以下。

(A)：以下列平均單元式(I)表示的聚有機矽氧烷：



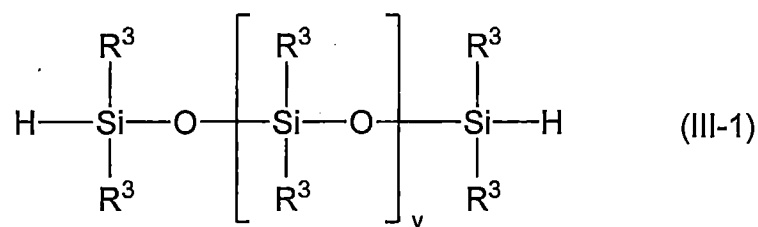
[式中， $\text{R}^1$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基(較佳為甲基)、碳數6~14之芳基(較佳為苯基)、碳數2~8之烯基(較佳為乙烯基)、碳數1~10之烷氧基(較佳為甲氧基、乙氧基)、或羥基，在將相對於 $\text{R}^1$ 之總量(100莫耳%)的烷基之比例作為X莫耳%、芳基之比例作為Y莫耳%、烯基之比例作為Z莫耳%時，X為50~98莫耳%、Y為1~50莫耳%、Z為1~35莫耳%； $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及 $a_4$ 為滿足 $a_1 > 0$ 、 $a_2 > 0$ 、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 > 0$ 、 $0.5 \leq a_1/a_2 \leq 10$ 及 $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$ 之數值]。

(B)：以下列平均實驗式(II)表示的聚有機矽氧烷：



[式中， $\text{R}^2$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基(較佳為甲基)或碳數6~14之芳基(較佳為苯基)， $\text{R}^2$ 之至少1個為芳基(較佳為苯基)；具有至少2個鍵結於矽原子之氫原子； $m$ 及 $n$ 為滿足 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 及 $0.8 \leq m+n \leq 3$ 之數值]。

(C)：以下列通式(III-1)表示、且在25°C下的黏度為10000mPa·s以下之液體的直鏈聚有機矽氧烷：



[式中， $\text{R}^3$ 係相同或相異，表示碳數1~10之烷基(較佳為甲基)； $y$ 表示1以上100以下之整數]。

(D)：矽氫化觸媒

[2]如上述[1]之硬化性樹脂組成物，其中X為55~95莫耳%(較佳為60~90莫耳%)。

[3]如上述[1]或[2]之硬化性樹脂組成物，其中Y為3~40莫耳%(較佳為5~30莫耳%)。

[4]如上述[1]至[3]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中Z為2~25莫耳%(較佳為3~15莫耳%)。

[5]如上述[1]至[4]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(A)成分為下述聚有機矽氧烷：

在聚苯乙烯換算之下，其重量平均分子量為500以上50000以下；

分子量分布為1以上4以下；

且其係在25℃下的黏度為10mPa·s以上的液體或固體。

[6]如上述[1]至[5]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，在成分(A)中，X與Y之比例(X/Y)為0.5~25(較佳為1~20，再佳為2~15)。

[7]如上述[1]至[6]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中a1為0.05~0.8(較佳為0.07~0.6，再佳為0.1~0.4)。

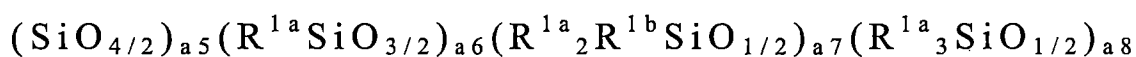
[8]如上述[1]至[7]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中a2為0.01~0.8(較佳為0.03~0.5，再佳為0.05~0.3)。

[9]如上述[1]至[8]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中a3為0~0.9(較佳為0~0.6，再佳為0~0.3)。

[10]如上述[1]至[9]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中a4為0.1~0.9(較佳為0.3~0.8，再佳為0.5~0.7)。

[11]如上述[1]至[10]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $a_1/a_2$ 為0.6~8(較佳為0.7~6，再佳為1~5，再佳為1.2~5，再佳為1.5~5，特佳為2~5)。

【0028】[12]如上述[1]至[11]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中該(A)成分包含以下列平均單元式表示的聚有機矽氧烷。



[式中， $\text{R}^{1a}$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基(較佳為甲基)、碳數6~14之芳基(較佳為苯基)、碳數1~10之烷氧基(較佳為甲氧基、乙氧基)、或羥基， $\text{R}^{1b}$ 係相同或相異，表示碳數2~8之烯基(較佳為乙烯基)；在將相對於 $\text{R}^{1a}$ 與 $\text{R}^{1b}$ 之總量(100莫耳%)的烷基之比例作為X莫耳%、芳基之比例作為Y莫耳%、烯基之比例作為Z莫耳%時，X為50~98莫耳%、Y為1~50莫耳%、Z為1~35莫耳%； $a_5$ 、 $a_6$ 、 $a_7$ 及 $a_8$ 為滿足 $a_5 > 0$ 、 $a_6 > 0$ 、 $a_7 > 0$ 、 $a_8 \geq 0$ 、 $a_5 + a_6 + a_7 + a_8 = 1$ 、 $0.5 \leq a_5/a_6 \leq 10$ 之數值]。

[13]如上述[12]之硬化性樹脂組成物，其中 $a_5$ 為0.05~0.8(較佳為0.07~0.6，再佳為0.1~0.4)。

[14]如上述[12]或[13]之硬化性樹脂組成物，其中 $a_6$ 為0.01~0.8(較佳為0.03~0.5，再佳為0.05~0.3)。

[15]如上述[12]至[14]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $a_7$ 為0.01~0.4(較佳為0.02~0.2)。

[16]如上述[12]至[15]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $a_8$ 為0.05~0.7(較佳為0.2~0.5)。

[17]如上述[12]至[16]中任一項之硬化性樹脂組成

物，其中  $a_7+a_8$  為 0.1 ~ 0.9 (較佳為 0.3 ~ 0.8，再佳為 0.5 ~ 0.7)。

[18]如上述 [12]至 [17]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中  $a_5/a_6$  為 0.6 ~ 8 (較佳為 0.7 ~ 6，再佳為 1 ~ 5，再佳為 1.2 ~ 5，再佳為 1.5 ~ 5，特佳為 2 ~ 5)。

[19]如上述 [12]至 [18]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中  $a_7/(a_7+a_8)$  為 0.005 ~ 0.95 (較佳為 0.01 ~ 0.92)。

[20]如上述 [12]至 [19]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中  $a_5/(a_5+a_6+a_7+a_8)$  為 0.05 ~ 0.95 (較佳為 0.10 ~ 0.92)。

【0029】 [21]如上述 [1]至 [20]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (A)成分的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 為 500 以上 50000 以下 (較佳為 600 以上 40000 以下，再佳為 700 以上 20000 以下，特佳為 1000 以上 10000 以下)。

[22]如上述 [1]至 [21]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (A)成分的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 為 1 以上 4 以下 (較佳為 1 ~ 3.5，再佳為 1 ~ 3，特佳為 1 ~ 2.5)。

[23]如上述 [1]至 [22]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (A)成分在 25°C 下的黏度為 10 mPa · s 以上 (較佳為 100 mPa · s 以上，再佳為 500 mPa · s 以上)。

[24]如上述 [1]至 [23]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (A)成分在 25°C 下的黏度為 1000000 mPa · s 以下 (較佳為 100000 mPa · s 以下)。

[25]如上述 [1]至 [24]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物之總量 (100 重量%)，(A)

成分的含量(摻含量)爲20~99重量%(更佳爲40~97重量%，再佳爲50~95重量%)。

【0030】[26]如上述[1]至[25]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，在(B)成分中，將烷基相對於 $R^2$ 之總量(100莫耳%)的比例作 $X'$ 莫耳%時， $X'$ 爲20~95莫耳%(更佳爲30~93莫耳%，再佳爲40~90莫耳%)。

[27]如上述[1]至[26]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，在(B)成分中，將芳基相對於 $R^2$ 之總量(100莫耳%)的比例作爲 $Y'$ 莫耳%時， $Y'$ 爲1~80莫耳%(較佳爲3~60莫耳%，再佳爲5~40莫耳%)。

[28]如上述[1]至[27]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，在(B)成分中，將SiH基(氫矽基)相對於 $R^2$ 之總量(100莫耳%)的比例作爲 $Z'$ 莫耳%時， $Z'$ 爲2~70莫耳%(較佳爲5~60莫耳%，再佳爲10~55莫耳%)。

[29]如上述[1]至[28]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中，在成分(B)中，烷基的含量( $X'$ )與芳基的含量( $Y'$ )的比例( $X'/Y'$ )爲1/100~100/1(較佳爲10/100~100/10，再佳爲20/100~100/20)。

[30]如上述[1]至[29]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $m$ 爲0.8~2.1(較佳爲1~2)。

[31]如上述[1]至[30]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $n$ 爲0.01~1(較佳爲0.2~1)。

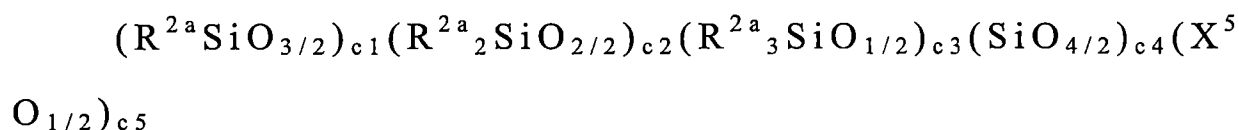
[32]如上述[1]至[31]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $m+n$ 爲1~2.9(較佳爲1.5~2.8)。

[33]如上述[1]至[32]中任一項之硬化性樹脂組成物

，其中(B)成分1分子中具有至少2個(較佳為2~4個，更佳為2個)以 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ 表示之構成單元[ $R^{2'}$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基(較佳為甲基)或碳數6~14之芳基(較佳為苯基)](M單元)。

[34]如上述[1]至[33]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(B)成分的性質狀態係在25°C下的黏度為0.1~10億mPa·s(較佳為0.1~10萬mPa·s)的液狀。

[35]如上述[1]至[34]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(B)成分包含以下列平均單元式表示、且具有至少2個以 $(R^{2a}_2HSiO_{1/2})$ 表示之構成單元(M單元)的聚有機矽氧烷。



[式中， $R^{2a}$ 係相同或相異，為氫原子、碳數1~10之烷基(較佳為甲基)或碳數6~14之芳基(較佳為苯基)； $X^5$ 為氫原子或烷基(較佳為甲基)； $c1$ 為0或正數、 $c2$ 為0或正數、 $c3$ 為0或正數、 $c4$ 為0或正數、 $c5$ 為0或正數，且 $(c1+c2+c3)$ 為正數]。

[36]如上述[35]之硬化性樹脂組成物，其中氫原子相對於 $R^{2a}$ 之總量(100莫耳%)的比例為2~70莫耳%。

【0031】[37]如上述[1]至[36]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(B)成分包含分子內的兩末端具有2個以上氫矽基的直鏈狀聚有機矽氧烷。

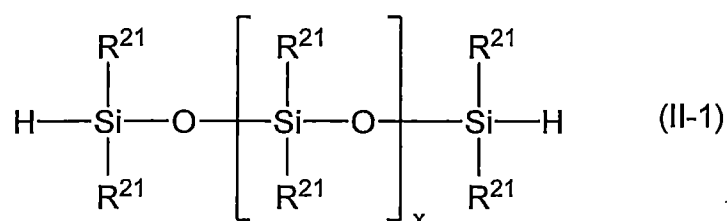
[38]如上述[37]之硬化性樹脂組成物，其中氫原子(鍵結於矽原子之氫原子)相對於鍵結於矽原子之基團的

總量(100莫耳%)的比例為2~70莫耳%。

[39]如上述[37]或[38]之硬化性樹脂組成物，其中烷基(特別是甲基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例為20~95莫耳%(較佳為40~95莫耳%)。

[40]如上述[37]至[39]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中芳基(特別是苯基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例為1~80莫耳%。

[41]如上述[37]至[40]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(B)成分包含以下式(II-1)表示的直鏈狀聚有機矽氧烷(以下有時稱為(B1)成分)：



[式中， $\text{R}^{21}$ 係相同或相異，表示碳數1~10之烷基(較佳為甲基)或碳數6~14之芳基(較佳為苯基)， $\text{R}^{21}$ 之至少1個為芳基(較佳為苯基)， $x$ 表示0~1000之整數(較佳為1~100之整數)]。

[42]如上述[41]之硬化性樹脂組成物，其中(B)成分含有1重量%以上99重量%以下(較佳為10重量%以上50重量%以下)的(B1)成分。

[43]如上述[41]或[42]之硬化性樹脂組成物，其中(B1)成分在25℃下為液體。

[44]如上述[41]至[43]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(B1)成分在25℃下的黏度為10000mPa·s以下(

較佳為 5000mPa · s 以下)。

[45]如上述 [41]至 [44]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (B1)成分在 25℃ 下的黏度為 1mPa · s 以上(較佳為 5mPa · s 以上)。

**【0032】** [46]如上述 [1]至 [45]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (B)成分包含分支鏈狀聚有機矽氧烷，該分支鏈狀聚有機矽氧烷於分子內具有 2 個以上以  $(R_2HSiO_{1/2})$  表示之 M 單元、且具有以  $RSiO_{3/2}$  表示之矽氧烷單元 (T 單元)[R 為碳數 1~10 之烷基(較佳為甲基)或碳數 6~14 之芳基(較佳為苯基)，R 之至少 1 個為芳基(較佳為苯基)]。

[47]如上述 [46]之硬化性樹脂組成物，其中烷基(特別是甲基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100 莫耳%)的比例為 20~95 莫耳%(較佳為 50~90 莫耳%)。

[48]如上述 [46]或 [47]之硬化性樹脂組成物，其中芳基(特別是苯基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100 莫耳%)的比例為 1~80 莫耳%。

[49]如上述 [46]至 [48]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中分支鏈狀聚有機矽氧烷係以 c1 為正數的如上述 [35]之平均單元式表示。

[50]如上述 [49]之硬化性樹脂組成物，其中  $c2/c1$  為 0~10 之數值。

[51]如上述 [49]或 [50]之硬化性樹脂組成物，其中  $c3/c1$  為 0~0.5 之數值。

[52]如上述 [49]至 [51]中任一項之硬化性樹脂組成

物，其中  $c_4/(c_1+c_2+c_3+c_4)$  為 0~0.3 之數值。

[53]如上述 [49]至 [52]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中  $c_5/(c_1+c_2+c_3+c_4)$  為 0~0.4 之數值。

[54]如上述 [46]至 [53]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中該分支鏈狀聚有機矽氧烷之利用 GPC 之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量為 100~5 萬(較佳為 150~4 萬，更佳為 150~1 萬，更佳為 200~3000)。

【0033】 [55]如上述 [1]至 [54]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (B) 成分的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 為 100 以上 50000 以下(較佳為 150 以上 40000 以下，再佳為 175 以上 20000 以下，特佳為 200 以上 10000 以下)。

[56]如上述 [1]至 [55]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (B) 成分的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 為 1 以上 4 以下(較佳為 1~3.5，再佳為 1~3，特佳為 1~2.5)。

[57]如上述 [1]至 [56]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (B) 成分在 25℃ 下的黏度為 1 mPa·s 以上(較佳為 5 mPa·s 以上)。

[58]如上述 [1]至 [57]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (B) 成分在 25℃ 下的黏度為 10000 mPa·s 以下(較佳為 5000 mPa·s 以下)。

【0034】 [59]如上述 [1]至 [58]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 (B) 成分包含：選自包含 1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷及 3-苯基-1,1,3,5,5-五甲基三矽氧烷之群組的至少 1 種。

[60]如上述 [1]至 [59]中任一項之硬化性樹脂組成物

，其中相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，(B)成分的含量(摻合量)為5~50重量%(較佳為7~30重量%，再佳為10~25重量%)。

[61]如上述[1]至[60]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於(A)成分100重量份，(B)成分的含量(摻合量)為1~200重量份(較佳為5~100重量份，再佳為10~50重量份)。

**【0035】** [62]如上述[1]至[61]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中式(III-1)中的 $y$ 為2~90之整數(較佳為3~80之整數)。

[63]如上述[1]至[62]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(C)成分在25℃下的黏度的上限值為10000mPa·s(較佳為5000mPa·s)。

[64]如上述[1]至[63]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(C)成分在25℃下的黏度的下限值為1mPa·s(較佳為5mPa·s)。

[65]如上述[1]至[64]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(C)成分的重量平均分子量( $M_w$ )為100以上50000以下(較佳為150以上40000以下，再佳為175以上20000以下，特佳為200以上10000以下)。

[66]如上述[1]至[65]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(C)成分的分子量分布( $M_w/M_n$ )為1以上4以下(較佳為1~3.5，再佳為1~3，特佳為1~2.5)。

[67]如上述[1]至[66]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(C)成分包含：選自包含1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧

烷、1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四矽氧烷及1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五矽氧烷之群組的至少1種。

[68]如上述[1]至[67]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(C)成分的含量(摻含量)為0.4~17.5重量%(較佳為0.5~15重量%)。

[69]如上述[1]至[68]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於(A)成分100重量份，(C)成分的含量(摻含量)為0.5~50重量份(較佳為0.6~40重量份，再佳為0.6~30重量份)。

[70]如上述[1]至[69]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於(B)成分100重量份，(C)成分的含量(摻含量)為1~100重量份(較佳為2~75重量份，再佳為3~50重量份)。

[71]如上述[1]至[70]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於(A)成分與(B)成分的合計量100重量份，(C)成分的含量(摻含量)為0.3~40重量份(較佳為0.4~35重量份，再佳為0.5~30重量份)。

**【0036】**[72]如上述[1]至[71]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(D)成分為選自包含鉑系觸媒(較佳為鉑微粉末、鉑黑、負載鉑之氧化矽微粉末、負載鉑之活性碳、氯鉑酸、氯鉑酸與醇、醛或酮之錯合物、鉑之烯烴錯合物、鉑之羰基錯合物(較佳為鉑-羰基乙炔基甲基錯合物)、鉑-乙炔基甲基矽氧烷錯合物(較佳為鉑-二乙炔基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙炔基(cyclovinyl)甲基矽氧烷錯合物)、鉑-膦錯合物及鉑-亞磷酸酯錯合物)、鈱系觸

媒(較佳為在上述鉑系觸媒中含有鈀原子替代鉑原子的觸媒)及銻系觸媒(較佳為在上述鉑系觸媒中含有銻原子替代鉑原子的觸媒)之群組的至少1種。

[73]如上述[1]至[72]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對硬化性樹脂組成物所包含之脂肪族碳-碳雙鍵(特別是烯基)之總量1莫耳，(D)成分的含量(摻含量)的含量(摻含量)為 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 莫耳(較佳為 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ 莫耳)。

[74]如上述[1]至[73]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(D)成分的含量(摻含量)為矽氫化觸媒中的鉑、鈀或銻以重量單元計在 $0.01 \sim 1000$ ppm之範圍內的量(較佳為在 $0.1 \sim 500$ ppm之範圍內的量)。

【0037】[75]如上述[1]至[74]中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含下述(E)成分。

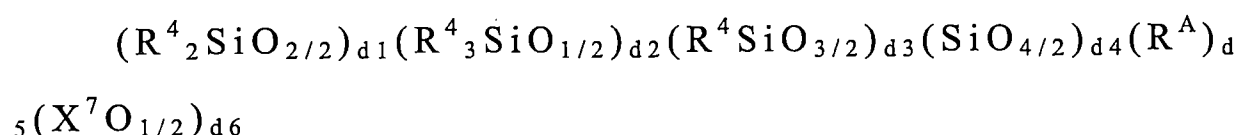
(E)：分子內具有1個以上之包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團(較佳為乙烯基)的聚有機矽烷氧基矽伸烷基

[76]如上述[75]之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分為聚有機矽氧烷，其分子內具有1個以上之包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團，且作為主鏈除了矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)以外更包含以-Si-R<sup>A</sup>-Si-表示之鍵結(R<sup>A</sup>表示二價之烴基；以下稱為「矽伸烷基鍵」)。

[77]如上述[76]之硬化性樹脂組成物，其中二價之烴基(R<sup>A</sup>)為直鏈或分支鏈狀的伸烷基(例如，以-[CH<sub>2</sub>]<sub>t</sub>-表示之基團等；t表示1以上之整數)或二價之脂環式烴基(較佳為直鏈或分支鏈狀的伸烷基，特佳為伸乙基)。

[78]如上述[75]至[77]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分所具有的包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團以外之鍵結於矽原子的基團為氫原子、一價之烴基或一價之雜環基(較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、癸基、苯基、萘基、蔥基、苯甲基、苯乙基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基(例如對苯乙烯基)、具有取代基之烴基(例如2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-縮水甘油基丙基(3-glycidylpropyl)、3-甲基丙烯醯氧基丙基(3-methacryloxypropyl)、3-丙烯醯氧基丙基(3-acryloxypropyl)、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基、3-胺基丙基、N-苯基-3-胺基丙基、3-巰基丙基、3-異氰酸酯丙基等)等)。

【0038】[79]如上述[75]至[78]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分包含以下列平均單元式表示的聚有機矽烷氧基矽伸烷基。



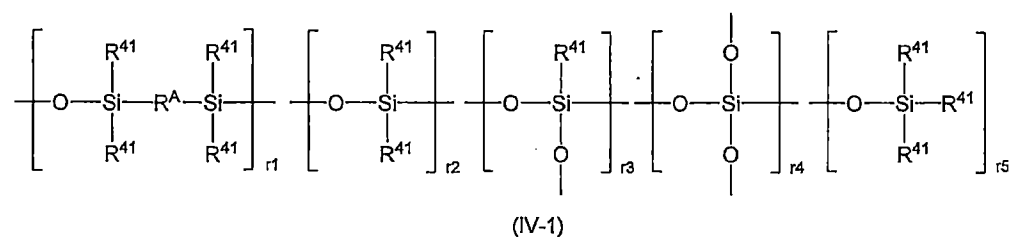
[式中， $R^4$ 係相同或相異，為氫原子、一價之烴基或一價之雜環基(較佳為碳數1~10之烷基(特別是甲基)、碳數4~14之芳基(特別是苯基)、碳數2~8之烯基(特別是乙烯基))；其中， $R^4$ 之一部分為包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團(較佳為碳數2~8之烯基，特別是乙烯基)，其比例控制在分子內為1個以上的範圍內； $R^A$ 為二價之烴基(特別是伸乙基)； $X^7$ 為氫原子或烷基(特別是甲基)； $d1$ 為

正數(較佳為1~200)、d2為正數(較佳為1~200)、d3為0或正數(較佳為1~10)、d4為0或正數(較佳為0~5)、d5為正數(較佳為1~100)、d6為0或正數]。

[80]如上述[79]之硬化性樹脂組成物，其中包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團相對於R<sup>4</sup>之總量(100莫耳%)的比例為0.1~40莫耳%。

[81]如上述[79]或[80]之硬化性樹脂組成物，其中(d3+d4)為正數。

【0039】[82]如上述[75]至[81]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分包含具有以下式(IV-1)表示之結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基。



[上式(IV-1)中，R<sup>41</sup>係相同或相異，為氫原子、一價之烴基、或一價之雜環基(較佳為碳數1~10之烷基(特別是甲基)、碳數4~14之芳基(特別是苯基)、碳數2~8之烯基(特別是乙烯基))；其中，R<sup>41</sup>之至少1個為包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團(較佳為碳數2~8之烯基，特別是乙烯基)；R<sup>A</sup>為二價之烴基(其中較佳為C<sub>2-4</sub>伸烷基，特別是伸乙基)；r1表示1以上之整數(較佳為1~100)；r2表示0或1以上之整數(較佳為0~400)；r3表示0或1以上之整數(較佳為0~50)；r4表示0或1以上之整數(較佳為0~50)；r5表示0或1以上之整數(較佳為0~50)]。

[83]如上述[82]之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分包含：在上式(III-1)中， $r_1$ 表示1以上之整數(較佳為1~100)， $r_2$ 表示1以上之整數(較佳為1~400)， $r_3$ 表示1以上之整數(較佳為1~50)， $r_4$ 為0， $r_5$ 表示1以上之整數(較佳為1~50)的分支鏈狀聚有機矽烷氧基矽伸烷基。

[84]如上述[82]或[83]之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分包含：在上式(III-1)中， $r_1$ 表示1以上之整數(較佳為1~100)， $r_2$ 表示1以上之整數(較佳為1~400)， $r_3$ 及 $r_4$ 為0， $r_5$ 表示1以上之整數(較佳為1~50)的直鏈狀聚有機矽烷氧基矽伸烷基。

**【0040】**[85]如上述[75]至[84]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分的重量平均分子量( $M_w$ )為500以上50000以下(較佳為700以上20000以下，再佳為1000以上10000以下)。

[86]如上述[75]至[85]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分的分子量分布( $M_w/M_n$ )為1以上4以下(較佳為1~3.5)。

[87]如上述[75]至[86]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分在25°C下的黏度為100mPa·s以上(較佳為500mPa·s以上)。

[88]如上述[75]至[87]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(E)成分在25°C下的黏度為50000mPa·s以下(較佳為10000mPa·s以下)。

[89]如上述[75]至[88]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，

(E)成分的含量(摻合量)為1~50重量%(較佳為1~40重量%，再佳為5~30重量%)。

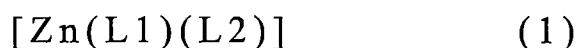
[90]如上述[75]至[89]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於(A)成分100重量份，(E)成分的含量(摻合量)為1~200重量份(較佳為5~100重量份，再佳為10~50重量份)。

【0041】[91]如上述[1]至[90]中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含下述(F)成分。

(F)：選自包含羧酸鋅及鋅β二酮錯合物之群組的至少1種鋅化合物

[92]如上述[91]之硬化性樹脂組成物，其中羧酸鋅為選自包含環烷酸鋅、辛酸鋅、乙醯乙酸鋅、(甲基)丙烯酸鋅及新癸酸鋅之群組的至少1種(較佳為環烷酸鋅、辛酸鋅，更佳為辛酸鋅)。

[93]如上述[91]或[92]之硬化性樹脂組成物，其中鋅β二酮錯合物包含以下式(1)表示之鋅β二酮錯合物。



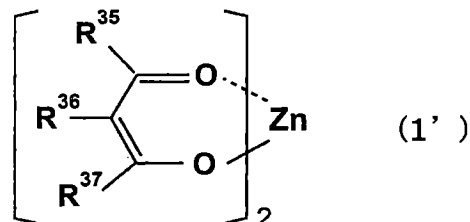
[式中，L1及L2係相同或相異，表示以下式(1a)表示之β-二酮、或者β-酮酯之陰離子或烯醇鹽(enolate)陰離子；



式(1a)中， $\text{R}^{31}$ 表示取代或未取代之 $\text{C}_{1-30}$ 烷基； $\text{R}^{32}$ 表示氫原子、或者取代或未取代之 $\text{C}_{1-30}$ 烷基(較佳為氫原子)； $\text{R}^{33}$ 表示取代或未取代之 $\text{C}_{1-30}$ 烷基、取代或未取代之芳香族雜環基、或 $-\text{OR}^{34}$ 基( $\text{R}^{34}$ 表示取代或未取代之 $\text{C}_{1-30}$ 烷基)； $\text{R}^{31}$ 及 $\text{R}^{32}$ 可互相鍵結而形成環； $\text{R}^{32}$ 及 $\text{R}^{33}$ 可

互相鍵結而形成環]。

[94]如上述[91]至[93]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中鋅β二酮錯合物包含以下式(1')表示之化合物。



[式(1')中， $R^{35}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基， $R^{36}$ 表示氫原子、或者取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基， $R^{37}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基、取代或未取代之芳香族雜環基、或 $-OR^{38}$ 基； $R^{38}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基； $R^{35}$ 及 $R^{36}$ 可互相鍵結而形成環， $R^{36}$ 及 $R^{37}$ 可互相鍵結而形成環]。

[95]如上述[93]或[94]之硬化性樹脂組成物，其中 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 及 $R^{38}$ 中的「 $C_{1-30}$ 烷基」分別獨立為 $C_{1-20}$ 烷基(更佳為 $C_{2-15}$ 烷基，再佳為 $C_{3-10}$ 烷基，特佳為具有分支鏈之 $C_{3-10}$ 烷基；最佳為異丙基、異丁基、第三丁基、第二丁基、異戊基、第三戊基)。

[96]如上述[93]至[95]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $R^{33}$ 及 $R^{37}$ 中的「芳香族雜環基」分別獨立為吡啶基、嘧啶基、吡啶基、嗒吡基、吡吡基、三吡基、咪喃基、噻吩基、吡啶基、噁唑基、噻唑基或咪唑基。

[97]如上述[93]至[96]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 及 $R^{38}$ 中的「取代基」分別獨立為選自包含鹵素原子、羥基及羧基之群組的至少1種。

[98]如上述[91]至[97]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中鋅 $\beta$ 二酮錯合物為選自包含雙乙醯丙酮鋅、雙(辛烷-2,4-二酮酸)鋅(bis(octane-2,4-dionato)zinc)、雙(2,2,7-三甲基-3,5-辛二酮酸)鋅(bis(2,2,7-trimethyl-3,5-octanedionato)zinc)及雙二-三甲基乙醯基甲烷鋅之群組的至少1種。

[99]如上述[91]至[98]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中鋅含量相對於(F)成分總重量(100重量%)為2~30重量%(較佳為4~25重量%，特佳為6~20重量%)。

[100]如上述[91]至[99]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於(A)成分與(B)成分之合計量(100重量份)，(F)成分的含量為0.01重量份以上且小於1重量份(較佳為0.03重量份以上且小於0.8重量份，更佳為0.05重量份以上且小於0.6重量份)。

[101]如上述[91]至[100]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，該(F)成分的含量為0.01~1重量%(較佳為0.05~0.5重量%)。

**【0042】** [102]如上述[1]至[101]中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含下述(G)成分。

(G)：分子內具有1個以上之烯基(較佳為乙烯基)及1個以上之芳基(較佳為苯基)的梯型聚有機矽倍半氧烷

[103]如上述[102]之硬化性樹脂組成物，其中烯基在(G)成分整體(100重量%)中所占的比例為2.0~10.0重量%(較佳為3.0~5.0重量%)。

[104]如上述[102]或[103]之硬化性樹脂組成物，其中芳基在(G)成分整體(100重量%)中所占的比例為10.0~30.0重量%(較佳為10.0~20.0重量%)。

[105]如上述[102]至[104]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中烷基在(G)成分整體(100重量%)中所占的比例為20.0~35.0重量%(較佳為20.0~30.0重量%)。

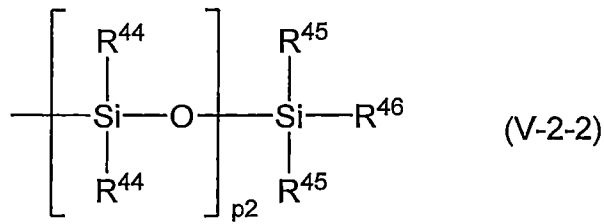
[106]如上述[102]至[105]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(G)成分包含：分子內具有2個以上之烯基(較佳為乙烯基)及1個以上之芳基(較佳為苯基)的梯型聚有機矽倍半氧烷(以下稱為「梯型聚有機矽倍半氧烷(a)」)。

[107]如上述[106]之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)在氮氣環境下的5%重量減少溫度( $T_{d5}$ )為150℃以上(較佳為240℃以上，再佳為260~500℃，特佳為262℃以上，最佳為265℃以上)。

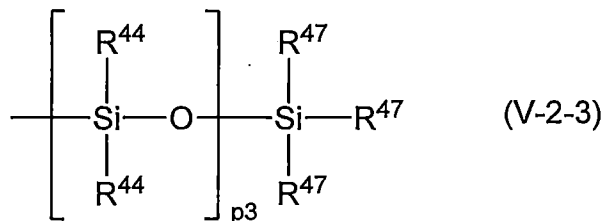
[108]如上述[106]或[107]之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)在25℃下的黏度為30000Pa·s以下(例如為1~30000Pa·s，較佳為25000Pa·s以下，再佳為10000Pa·s以下)。

[109]如上述[106]至[108]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)為以下式(V-2)表示的梯型聚有機矽倍半氧烷。





[式(V-2-2)中， $\text{R}^{44}$ 係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基(較佳為烷基)； $\text{R}^{45}$ 係相同或相異，為一價之取代或未取代烴基(較佳為烷基)； $\text{R}^{46}$ 為烯基(較佳為乙烯基)； $p2$ 表示0以上之整數(較佳為0~5之整數，更佳為0~3之整數，再佳為0)]。



[(V-2-3)中， $\text{R}^{44}$ 係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基(較佳為烷基)； $\text{R}^{47}$ 係相同或相異，為一價之飽和脂肪族烴基(較佳為烷基、環烷基，更佳為烷基，特佳為甲基)； $p3$ 表示0以上之整數(較佳為0~5之整數，更佳為0~3之整數，再佳為0)]。

[110]如上述[109]之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)的上式(V-2)中的 $\text{R}^{42}$ 之總量(100重量%)中，芳基、烯基及烷基的比例(合計含量)為50~100重量%(較佳為70~100重量%，再佳為80~100重量%)。

[111]如上述[109]或[110]之硬化性樹脂組成物，其中上式(V-2)中的 $\text{R}^{42}$ 之總量(100莫耳%)中，芳基(較佳為苯基)的比例(含量)為30~90莫耳%(較佳為40~80莫耳%)

，再佳為50~70莫耳%)。

[112]如上述[109]至[111]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中上式(V-2)中的 $R^{42}$ 之總量(100重量%)中，烯基的比例(含量)為5~30莫耳%(較佳為10~25莫耳%，再佳為15~20莫耳%)。

[113]如上述[109]至[112]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中上式(V-2)中的 $R^{42}$ 之總量(100莫耳%)中，烷基的比例(含量)為0~90莫耳%(較佳為1~80莫耳%，再佳為5~70莫耳%)。

[114]如上述[109]至[113]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中式(V-2)中的 $R^{42}$ 之任一個為烯基。

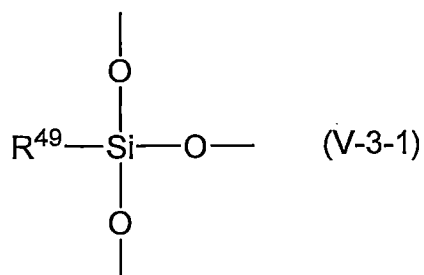
[115]如上述[109]至[114]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)包含以式(V-2)表示的化合物，該化合物具有 $R^{44}$ 及 $R^{45}$ 之任一個為烯基的以式(V-2-1)表示的一價之基團。

[116]如上述[109]至[115]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)包含以式(V-2)表示的化合物，該化合物具有 $R^{44}$ 及 $R^{45}$ 之任一個為烯基的以式(V-2-2)表示的一價之基團。

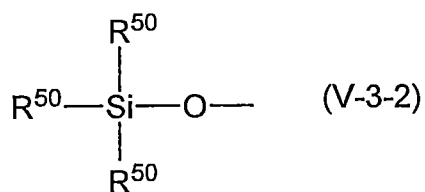
[117]如上述[109]至[116]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)包含以式(V-2)表示的化合物，該化合物具有 $R^{44}$ 之任一個為烯基的以式(V-2-3)表示的一價之基團。

**【0043】** [118]如上述[102]至[117]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(G)成分包含：於具有梯狀結構之聚有

機矽倍半氧烷的分子鏈末端之一部分或全部，具有包含以式(V-3-1)表示之構成單元(T單元)及以式(V-3-2)表示之構成單元(M單元)的聚有機矽倍半氧烷殘基(有時稱為「聚有機矽倍半氧烷殘基(a)」)之梯型聚有機矽倍半氧烷(以下稱為「梯型聚有機矽倍半氧烷(b)」)。



[式(V-3-1)中的 $\text{R}^{49}$ 表示烯基(較佳為 $\text{C}_{2-10}$ 烯基，更佳為 $\text{C}_{2-4}$ 烯基，再佳為乙烯基)]。



[ $\text{R}^{50}$ 係相同或相異，表示一價之取代或未取代烴基(較佳為烷基，更佳為 $\text{C}_{1-20}$ 烷基，再佳為 $\text{C}_{1-10}$ 烷基，特佳為 $\text{C}_{1-4}$ 烷基，最佳為甲基)]。

[119]如上述[118]之硬化性樹脂組成物，其中式(V-3-2)中的 $\text{R}^{50}$ 皆為甲基。

[120]如上述[118]或[119]之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽倍半氧烷殘基(a)進一步具有以下式(V-3-1')表示的構成單元。



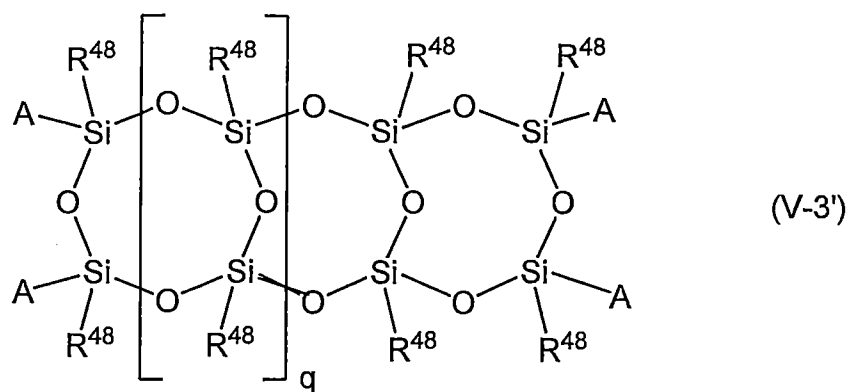
取代烴基相對於直接鍵結於聚有機矽倍半氧烷中之矽原子的基團基團之總量(100莫耳%)所占的比例為50莫耳%以上(較佳為80莫耳%以上，再佳為90莫耳%以上)。

[123]如上述[118]至[122]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中取代或未取代之 $C_{1-10}$ 烷基(特別是甲基、乙基等的 $C_{1-4}$ 烷基)、取代或未取代之 $C_{6-10}$ 芳基(特別是苯基)、取代或未取代之 $C_{7-10}$ 芳烷基(特別是苯甲基)的合計量相對於直接鍵結於聚有機矽倍半氧烷中之矽原子的基團基團之總量(100莫耳%)為50莫耳%以上(較佳為80莫耳%以上，再佳為90莫耳%以上)。

[124]如上述[118]至[123]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於構成聚有機矽倍半氧烷殘基(a)之矽原子的總量(100莫耳%)，聚有機矽倍半氧烷殘基(a)中式(V-3-1)中所示的與3個氧原子鍵結的矽原子之量為20~80莫耳%(較佳為25~60莫耳%)。

[125]如上述[118]至[124]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於構成聚有機矽倍半氧烷殘基(a)之矽原子的總量(100莫耳%)，聚有機矽倍半氧烷殘基(a)中式(V-3-2)中所示的與1個氧原子鍵結的矽原子之量為20~85莫耳%(較佳為30~75莫耳%)。

[126]如上述[118]至[125]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(b)包含以下式(V-3')表示之化合物。



[式(V-3')中， $q$ 為1以上之整數(例如為1~5000，較佳為1~2000之整數，再佳為1~1000之整數)； $R^{48}$ 係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基； $A$ 表示聚有機矽倍半氧烷殘基(a)、或者羥基、鹵素原子、烷氧基或醯氧基， $A$ 之一部分或全部為聚有機矽倍半氧烷殘基(a)；4個 $A$ 各自可相同，亦可相異]。

[127]如上述[118]至[126]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中分子內的烯基數為2~50個(較佳為2~30個)。

[128]如上述[118]至[127]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中之烯基的含量為0.7~5.5mmol/g(較佳為1.1~4.4mmol/g)。

[129]如上述[118]或[128]之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中分子內的芳基數為2~50個(較佳為2~30個)。

[130]如上述[118]至[129]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中之芳基的含量為0.7~5.5mmol/g(較佳為1.1~4.4mmol/g)。

【0044】[131]如上述[106]至[130]中任一項之硬化性

樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)及梯型聚有機矽倍半氧烷(b)的重量平均分子量( $M_w$ )分別為100~80萬(較佳為200~10萬，再佳為300~1萬，特佳為500~8000，最佳為1700~7000)。

[132]如上述[106]至[131]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)及梯型聚有機矽倍半氧烷(b)的數量平均分子量( $M_n$ )分別為80~80萬(較佳為150~10萬，再佳為250~1萬，特佳為400~8000，最佳為1500~7000)。

[133]如上述[106]至[132]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(a)及梯型聚有機矽倍半氧烷(b)利用凝膠滲透層析法之標準聚苯乙烯換算的分子量分散度( $M_w/M_n$ )分別為1.00~1.40(較佳為1.35以下(例如為1.05~1.35)，再佳為1.30以下(例如為1.10~1.30))。

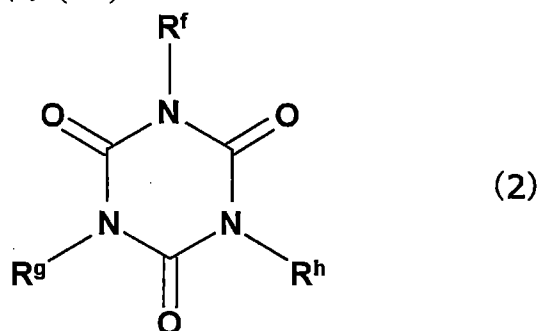
[134]如上述[118]至[133]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中梯型聚有機矽倍半氧烷(b)在23°C下的黏度為100~100000mPa·s(較佳為500~10000mPa·s，再佳為1000~8000mPa·s)。

[135]如上述[102]至[134]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於(A)成分及(B)成分之合計100重量份，(G)成分的含量(摻含量)為0.05~50重量份(較佳為0.1~45重量份，再佳為0.2~40重量份)。

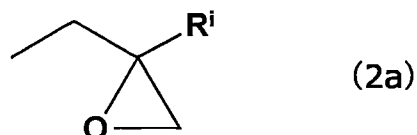
[136]如上述[102]至[135]中任一項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物(100重量%)，(G)

成分的含量(摻含量)為0.01~20重量%(較佳為0.05~15重量%，再佳為0.1~10重量%)。

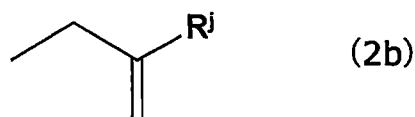
【0045】[137]如上述[1]至[136]中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含以下式(2)表示的異三聚氰酸酯化合物(H)。



[式(2)中， $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 係相同或相異，表示以式(2a)表示之基團或以式(2b)表示之基團；其中， $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 之中至少1個為以式(2b)表示之基團；



[式(2a)中， $R^i$ 表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之 $C_{1-8}$ 烷基(較佳為氫原子)]



[式(2b)中， $R^j$ 表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之 $C_{1-8}$ 烷基(較佳為氫原子)]。

[138]如上述[137]之硬化性樹脂組成物，其中異三聚氰酸酯化合物(H)包含：選自包含式(2)中的 $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 之中1個為以式(2b)表示之基團的化合物(例如，異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油酯、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)-3,5-二縮水甘油酯、異三聚氰酸1-(2-甲基丙烯基)-3,5-雙(2-甲基環氧丙基)酯)、式(2)中的 $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 之中2個為以式(2b)表示之化合物(例如，異三聚氰酸二烯丙基單縮水甘油酯、異三聚氰酸1,3-二烯丙基-5-(2-甲基環氧丙基)酯、異三聚氰酸1,3-雙(2-甲基丙烯基)-5-縮水甘油酯、異三聚氰酸1,3-雙(2-甲基丙烯基)-5-(2-甲基環氧丙基)酯)及式(2)中的 $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 全部為以式(2b)表示之化合物(例如，異三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸參(2-甲基丙烯基)酯)之群組的至少1種。

[139]如上述[137]或[138]之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物(100重量%)，異三聚氰酸酯化合物(H)的含量(摻含量)為0.01~6重量%(較佳為0.05~4重量%，再佳為0.08~3重量%)。

【0046】[140]如上述[1]至[139]中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含矽烷偶合劑(I)(較佳為含有環氧基之矽烷偶合劑，特佳為3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷(3- glycidoxypropyltrimethoxysilane))。

[141]如上述[140]之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物(100重量%)，矽烷偶合劑(I)的含量(摻含量)為0.01~15重量%(較佳為0.1~10重量%，再佳為0.5~5重量%)。

【0047】[142]如上述[1]至[141]中任一項之硬化性樹脂組成物，其係相對於存在於硬化性樹脂組成物中的烯基(包含含有脂肪族碳-碳雙鍵之基團)1莫耳，(B)成分及

(C)成分所包含之氫矽基(SiH基)為0.1莫耳以上100莫耳以下莫耳(較佳為0.3~50莫耳,再佳為0.5~30莫耳)的組成(摻合組成)。

[143]如上述[1]至[142]中任一項之硬化性樹脂組成物,其中硬化性樹脂組成物在23°C下的黏度為300~2萬mPa·s(較佳為500~1萬mPa·s,再佳為1000~8000mPa·s)。

**【0048】**[144]一種硬化物,其係如上述[1]至[143]中任一項之硬化性樹脂組成物的硬化物。

[145]如上述[144]之硬化物,其特徵為:在589nm下的折射率為1.46以上1.54以下(較佳為1.465~1.535,再佳為1.47~1.53)。

[146]如上述[1]至[143]中任一項之硬化性樹脂組成物,其係密封劑。

[147]如上述[1]至[143]中任一項之硬化性樹脂組成物,其係透鏡形成用樹脂組成物。

[148]一種半導體裝置,其係具有半導體元件與密封該半導體元件之密封材料的半導體裝置,其特徵為:該密封材料係如上述[146]之硬化性樹脂組成物的硬化物。

[149]一種半導體裝置,其係具有半導體元件與透鏡的半導體裝置,其特徵為:該透鏡係如上述[147]之硬化性樹脂組成物的硬化物。

[150]一種半導體裝置,其係具有半導體元件、密封該半導體元件之密封材料、及透鏡的半導體裝置,其特徵為:該密封材料係如上述[146]之硬化性樹脂組成物的

硬化物，且該透鏡係如上述[147]之硬化性樹脂組成物的硬化物。

[151]如上述[148]至[150]中任一項之半導體裝置，其中硬化物在589nm下的折射率為1.46以上1.54以下(較佳為1.465~1.535，再佳為1.47~1.53)。

[152]如上述[148]至[151]中任一項之半導體裝置，其係光學半導體裝置。

[發明之效果]

**【0049】**本發明之硬化性樹脂組成物具有上述構成，故藉由使其硬化，可形成兼具特別對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性、耐光性、且黏性低的硬化物。因此，將上述硬化物用作例如高輝度、高電流之照明用途的光學半導體裝置中的半導體元件之密封材料或透鏡的情況下，即使長時間暴露於高溫且高輝度的光線下，亦可維持高透明性，再者，由於黏性亦較低而可抑制因灰塵等的附著所導致的光度降低，故可長時間維持高光度，同時高度抑制上述光學半導體裝置之電極的腐蝕，明顯提高上述光學半導體裝置的耐久性。又，本發明之硬化性樹脂組成物的硬化物，其柔軟性、耐熱衝擊性亦優異，故即使在用作大型光學半導體裝置之封裝體(LED封裝體)的密封材料，而被施加冷熱循環這種熱衝擊的情況下，亦不易發生因產生龜裂，接合線斷裂，而變得不亮燈這樣的問題。因此，本發明之硬化性樹脂組成物特佳可用作用以形成高輸出、高輝度且大型之光學半導體裝置中的光學半導體元件(LED

元件)之密封材料或光學透鏡的材料(密封劑、透鏡形成用樹脂組成物)。將本發明之硬化性樹脂組成物用作密封劑或透鏡形成用樹脂組成物所得到的光學半導體裝置，具備優異的品質與耐久性。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0050】

圖1係顯示藉由本發明之硬化性樹脂組成物的硬化物而密封光學半導體元件的光學半導體裝置之一實施形態的概略圖。左側的圖(a)係斜視圖，右側的圖(b)係剖面圖。

### 【實施方式】

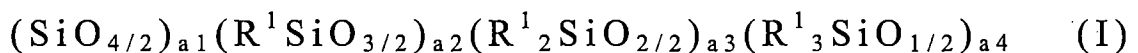
[實施發明之形態]

#### 【0051】<硬化性樹脂組成物>

本發明之硬化性樹脂組成物，其特徵為：包含下述(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分作為必要成分，

且(C)成分相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)的含量(摻含量)為0.3重量%以上20重量%以下。

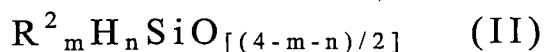
(A)：以下列平均單元式(I)表示的聚有機矽氧烷：



[式中， $\text{R}^1$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基、碳數2~8之烯基、碳數1~10之烷氧基、或羥基，在將相對於 $\text{R}^1$ 之總量(100莫耳%)的烷基之比例作為X莫耳%、芳基之比例作為Y莫耳%、烯基之比例作為Z莫耳%時，X為50~98莫耳%、Y為1~50莫耳%、Z為1~35莫耳%； $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 及 $a4$ 為滿足 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$

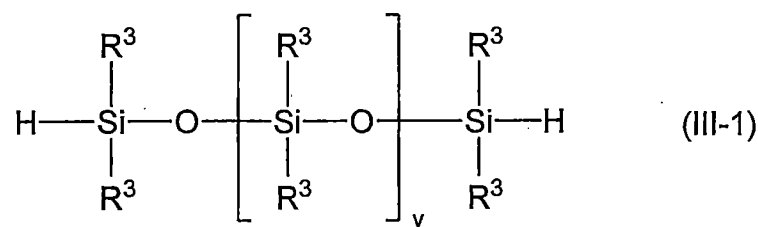
、 $a_4 > 0$ 、 $0.5 \leq a_1/a_2 \leq 10$ 及 $a_1+a_2+a_3+a_4=1$ 之數值]。

(B)：以下列平均實驗式(II)表示的聚有機矽氧烷：



[式中， $R^2$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基， $R^2$ 之至少1個為芳基；具有至少2個鍵結於矽原子之氫原子； $m$ 及 $n$ 為滿足 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 及 $0.8 \leq m+n \leq 3$ 之數值]。

(C)：以下列通式(III-1)表示、且在25°C下的黏度為10000mPa·s以下之液體的直鏈聚有機矽氧烷：



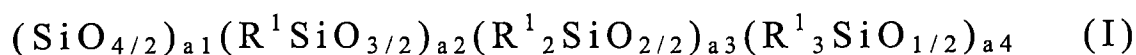
[式中， $R^3$ 係相同或相異，表示碳數1~10之烷基； $y$ 表示1以上100以下之整數]。

(D)：矽氫化觸媒

【0052】本發明之硬化性樹脂組成物除了上述必要成分以外，可進一步包含例如下述(E)成分、(F)成分、(G)成分、異三聚氰酸酯化合物(H)、矽烷偶合劑(I)等的其他成分。

【0053】[(A)成分]

本發明之硬化性樹脂組成物之必要成分的(A)成分，如上所述，係以下列平均單元式(I)表示的聚有機矽氧烷：



[式中， $R^1$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基、碳數2~8之烯基、碳數1~10之烷氧基、或羥基，在將相對於 $R^1$ 之總量(100莫耳%)的烷基之比例作為X莫耳%、芳基之比例作為Y莫耳%、烯基之比例作為Z莫耳%時，X為50~98莫耳%、Y為1~50莫耳%、Z為1~35莫耳%； $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 及 $a_4$ 為滿足 $a_1 > 0$ 、 $a_2 > 0$ 、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 > 0$ 、 $0.5 \leq a_1/a_2 \leq 10$ 及 $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$ 之數值]。

【0054】亦即，(A)成分係具有烯基的聚矽氧烷，係與具有氫矽基之成分(例如下述(B)成分、(C)成分等)發生矽氫化反應的成分。

【0055】上述平均單元式(I)中，作為以 $R^1$ 表示的碳數1~10之烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、異辛基、癸基等的直鏈或分支鏈之烷基等，其中，較佳為甲基。又，(A)成分可為僅具有1種烷基者，亦可為具有2種以上烷基者。

【0056】上述平均單元式(I)中，作為以 $R^1$ 表示的碳原子數6~14之芳基，可列舉例如：苯基、萘基等；其中，較佳為苯基。又，(A)成分可為僅具有1種芳基者，亦可為具有2種以上芳基者。

【0057】上述平均單元式(I)中，作為以 $R^1$ 表示的碳原子數2~8之烯基，可列舉例如：乙烯基、烯丙基、丁烯基、戊烯基、己烯基等取代或未取代的直鏈或分支鏈之烯基。作為取代基，可列舉：鹵素原子、羥基、羧基等。其中，較佳為乙烯基。又，(A)成分可為僅具有1種烯基者，亦可為具有2種以上烯基者。

【0058】上述平均單元式(I)中，作為以 $R^1$ 表示的碳數1~10之烷氧基，可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、己氧基、辛氧基、異辛氧基、癸氧基等的直鏈或分支鏈之烷氧基等，其中，較佳為甲氧基、乙氧基。又，(A)成分可為僅具有1種烷氧基者，亦可為具有2種以上烷氧基者。

【0059】在(A)成分中，在將烷基相對於 $R^1$ 之總量(100莫耳%)的比例作為X莫耳%時，X為50~98莫耳%，較佳為55~95莫耳%，更佳為60~90莫耳%。藉由X為50莫耳%以上，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，容易得到耐熱性、耐光性優異的硬化物。另一方面，藉由使X為98莫耳%以下，而有硬化物對腐蝕氣體的阻隔性提高、黏性降低的傾向。

【0060】在(A)成分中，在將芳基相對於 $R^1$ 之總量(100莫耳%)的比例作為Y莫耳%時，Y為1~50莫耳%，較佳為3~40莫耳%，更佳為5~30莫耳%。藉由Y為1莫耳%以上，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，容易得到硬化物對腐蝕氣體的阻隔性優異的硬化物。另一方面，藉由使Y為50莫耳%以下，而有硬化物的耐熱性、耐光性提高的傾向。

【0061】在(A)成分中，在將烯基相對於 $R^1$ 之總量(100莫耳%)的比例作為Z莫耳%時，Z為1~35莫耳%，較佳為2~25莫耳%，更佳為3~15莫耳%。藉由將Z控制在上述範圍內，而有硬化性樹脂組成物之硬化物的強韌性更提高的傾向。

【0062】在成分(A)中，烷基之比例(X)與芳基之比例(Y)的比例(X/Y)並無特別限定，但較佳為0.5~25，更佳為1~20，再佳為2~15。藉由將X/Y控制在上述範圍內，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到兼具對腐蝕性氣體(例如H<sub>2</sub>S氣體、SO<sub>x</sub>氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性・耐光性、且黏性低的硬化物。亦即，藉由X/Y為0.5以上，在使發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到維持耐熱性・耐光性的硬化物。另一方面，藉由使X/Y為25以下，變得容易得到維持對腐蝕性氣體(例如H<sub>2</sub>S氣體、SO<sub>x</sub>氣體)之高阻氣性、且抑制黏性的硬化物。

【0063】此外，可藉由例如<sup>1</sup>H-核磁共振光譜測量等，而分別算出相對於上述R<sup>1</sup>之總量(100莫耳%)，烷基之比例(莫耳%)、芳基之比例(莫耳%)及烯基之比例(莫耳%)。

【0064】上述平均單元式(I)中，a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>及a<sub>4</sub>為滿足a<sub>1</sub>>0、a<sub>2</sub>>0、a<sub>3</sub>≥0、a<sub>4</sub>>0、0.5≤a<sub>1</sub>/a<sub>2</sub>≤10及a<sub>1</sub>+a<sub>2</sub>+a<sub>3</sub>+a<sub>4</sub>=1之數值。

亦即，(A)成分係包含以(SiO<sub>4/2</sub>)表示之Q單元、以(R<sup>1</sup>SiO<sub>3/2</sub>)表示之T單元及以(R<sup>1</sup><sub>3</sub>SiO<sub>1/2</sub>)表示之M單元作為必要構成單元的聚有機矽氧烷(MTQ樹脂)。藉由(A)成分為具有這種MTQ樹脂之結構的聚有機矽氧烷，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到兼具對腐蝕性氣體(例如H<sub>2</sub>S氣體、SO<sub>x</sub>氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性・耐光性、且黏性低的硬化物。

【0065】a<sub>1</sub>為正數(a<sub>1</sub>>0)，其相當於(A)成分中之Q單

元的存在比例(莫耳換算)，較佳為0.05~0.8，更佳為0.07~0.6，再佳為0.1~0.4。

$a_2$ 為正數( $a_2 > 0$ )，其相當於(A)成分中之T單元的存在比例(莫耳換算)，較佳為0.01~0.8，更佳為0.03~0.5，再佳為0.05~0.3。

$a_3$ 為0或正數( $a_3 \geq 0$ )，其相當於(A)成分中之D單元的存在比例(莫耳換算)，較佳為0~0.9，更佳為0~0.6，再佳為0~0.3。

$a_4$ 為正數( $a_4 > 0$ )，其相當於(A)成分中之M單元的存在比例(莫耳換算)，較佳為0.1~0.9，更佳為0.3~0.8，再佳為0.5~0.7。

藉由 $a_1 \sim a_4$ 在上述範圍內，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性、耐光性、且黏性低的硬化物。

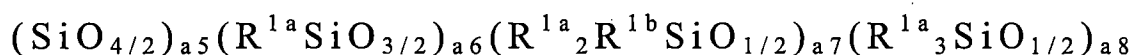
**【0066】**在上述平均單元式(I)中， $a_1/a_2$ 相當於(A)成分中之Q單元與T單元的比例(Q/T、莫耳換算)，且為0.5~10，較佳為0.6~8，更佳為0.7~6，再佳為1~5，再佳為1.2~5，再佳為1.5~5，特佳為2~5。藉由 $a_1/a_2$ 為0.5以上，在使發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到耐熱性、耐光性優異的硬化物。另一方面，藉由使 $a_1/a_2$ 為10以下，變得容易得到柔軟性優異的硬化物。

**【0067】**在下述(A)成分之製造方法中，可藉由用以形成該等構成單元之原料(下述水解性矽烷化合物)的於矽原子作取代之基團的種類或組成，而適當調整本發明之

(A)成分中的 X、Y、Z、X/Y、a1~a4、a1/a2等。

【0068】作為(A)成分，可列舉例如具有具一部分分支的直鏈狀、分支鏈狀、網狀之分子結構者。此外，(A)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。具體而言，可併用2種以上分子結構不同的(A)成分，例如，亦可併用具一部分分支的直鏈狀(A)成分與分支鏈狀(A)成分。

【0069】作為(A)成分之一較佳例，可列舉例如：上述平均單元式(I)中，a3為0的以下列平均單元式表示的聚有機矽氧烷。



【0070】上述平均單元式中， $\text{R}^{1a}$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基、碳數1~10之烷氧基、或羥基， $\text{R}^{1b}$ 係相同或相異，表示碳數2~8之烯基。

作為以 $\text{R}^{1a}$ 表示的碳數1~10之烷基，可列舉與上述平均單元式(I)中的 $\text{R}^1$ 所說明者相同者，較佳為甲基。

作為以 $\text{R}^{1a}$ 表示的碳數6~14之芳基，可列舉與上述平均單元式(I)中的 $\text{R}^1$ 所說明者相同者，較佳為苯基。

作為以 $\text{R}^{1a}$ 表示的碳數1~10之烷氧基，可列舉與上述平均單元式(I)中的 $\text{R}^1$ 所說明者相同者，較佳為甲氧基、乙氧基。

以 $\text{R}^{1b}$ 表示的碳數2~8之烯基，可列舉與上述平均單元式(I)中的 $\text{R}^1$ 所說明者相同者，較佳為乙烯基。

【0071】a5、a6、a7及a8為滿足 $a5 > 0$ 、 $a6 > 0$ 、 $a7 > 0$ 、 $a8 \geq 0$ 、 $a5 + a6 + a7 + a8 = 1$ 、 $0.5 \leq a5/a6 \leq 10$ 之數值。

a5之較佳範圍與平均單元式(I)中的a1相同。

$a_6$ 之較佳範圍與平均單元式(I)中的  $a_2$ 相同。

$a_7$ 為正數( $a_7 > 0$ )，其相當於(A)成分中具有烯基之M單元的存在比例(莫耳換算)，較佳為0.01~0.4，更佳為0.02~0.2。

$a_8$ 為0或正數( $a_8 \geq 0$ )，其相當於(A)成分中不具有烯基之M單元的存在比例(莫耳換算)，較佳為0.05~0.7，更佳為0.2~0.5。

$a_7+a_8$ 之較佳範圍與平均單元式(I)中的  $a_4$ 相同。

$a_5/a_6$ 之較佳範圍與平均單元式(I)中的  $a_1/a_2$ 相同。

**【0072】**較佳為進一步滿足  $a_7/(a_7+a_8)=0.005 \sim 0.95$ 、 $a_5/(a_5+a_6+a_7+a_8)=0.05 \sim 0.95$ 的成分(A)。

從硬化性樹脂組成物之硬化性的觀點來看， $a_7/(a_7+a_8)$ 較佳為0.01~0.92。又，從硬化物之硬度或機械強度的觀點來看， $a_5/(a_5+a_6+a_7+a_8)$ 較佳為0.10~0.92。

作為這種聚有機矽氧烷，可列舉例如：以 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 單元所構成的聚有機矽氧烷；以 $\text{SiO}_{4/2}$ 單元、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 單元、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 單元及 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 單元所構成的聚有機矽氧烷等。

**【0073】**(A)成分的重量平均分子量(Mw)並無特別限定，但較佳為500以上50000以下，更佳為600以上40000以下，再佳為700以上20000以下，特佳為1000以上10000以下。若重量平均分子量為500以上，則有硬化物的強韌性更提高、且黏性減少的傾向。另一方面，若重量平均分子量為50000以下，則有與其他成分之相容性提高的傾

向。此外，可從利用凝膠滲透層析法(GPC)之標準聚苯乙烯換算的分子量，算出上述重量平均分子量。

**【0074】**(A)成分的分子量分布( $M_w/M_n$ )並無特別限定，但較佳為1以上4以下，更佳為1~3.5，再佳為1~3，特佳為1~2.5。若分子量分布為4以下，則有硬化物之相容性更提高的傾向。此外，可藉由從利用凝膠滲透層析法(GPC)之標準聚苯乙烯換算的分子量所算出的重量平均分子量( $M_w$ )及數量平均分子量( $M_n$ )，而算出上述分子量分布。

**【0075】**(A)成分在25℃下可為液體亦可為固體，較佳為液體。更具體而言，(A)成分在25℃下的黏度並無特別限定，但較佳為10mPa·s以上，更佳為100mPa·s以上，再佳為500mPa·s以上。若黏度為10mPa·s以上，則有容易製備或處理硬化性樹脂組成物的傾向。另一方面，該黏度的上限並無特別限定，但較佳為1000000mPa·s，更佳為100000mPa·s。若黏度為1000000mPa·s以下，則有容易製備或處理硬化性樹脂組成物的傾向。此外，25℃下的黏度，係使用流變儀(商品名「Physica MCR-302」，Anton Paar公司製)與平行板(圓錐直徑：25mm，錐角=0°)，在溫度：25℃、旋轉數：20rpm的條件下進行測量。

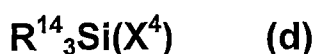
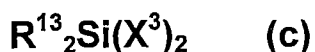
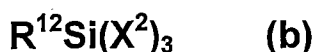
**【0076】**在下述(A)成分之製造方法中，可藉由用以形成該等構成單元之原料(下述水解性矽烷化合物)的鍵結於矽原子之基團的種類或組成、製造條件(反應溫度、反應時間等)，而適當調整本發明之(A)成分中的重量平均

分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)及25°C下的黏度(mPa · s)。

【0077】(A)成分可藉由習知或慣用的聚矽氧烷之製造方法進行製造，並無特別限定，例如，可藉由使1種或2種以上的水解性矽烷化合物進行水解及縮合的方法而製造。然而，作為上述水解性矽烷化合物，必須使用用以形成以上述平均單元式(I)表示之構成單元的水解性四官能矽烷化合物(以下式(a)表示之化合物)、水解性三官能矽烷化合物(以下式(b)表示之化合物)及水解性單官能矽烷化合物(以下式(d)表示之化合物)作為必要的水解性矽烷化合物，並因應需求而使用水解性二官能矽烷化合物(以下式(c)表示之化合物)。

【0078】更具體而言，例如，可藉由使用以形成Q單元之水解性矽烷化合物的以下式(a)表示之化合物、用以形成T單元之水解性矽烷化合物的以下式(b)表示之化合物、用以形成M單元之水解性矽烷化合物的以下式(d)表示之化合物、及進一步因應需求的用以形成D單元之水解性矽烷化合物的以下式(c)表示之化合物進行水解及縮合的方法，來製造(A)成分。

【0079】



【0080】以上式(a)表示之化合物，係形成本發明之

(A)成分中的Q單元的化合物。上式(a)中的 $X^1$ 表示烷氧基或鹵素原子。作為 $X^1$ 中的烷氧基，可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等的碳數1~10之烷氧基等。又，作為 $X^1$ 中的鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。其中，作為 $X^1$ ，較佳為烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基。此外，4個 $X^1$ 各自可相同，亦可相異。

【0081】以上式(b)表示之化合物，係形成本發明之(A)成分中的T單元的化合物。式(b)中的 $R^{12}$ 為碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基或碳數2~8之烯基。以 $R^{12}$ 表示的碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基及碳數2~8之烯基的示例及較佳態樣，分別與上述平均單元式(I)中的 $R^1$ 相同。

上式(b)中的 $X^2$ 表示烷氧基或鹵素原子。作為 $X^2$ 中的烷氧基，可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等的碳數1~10之烷氧基等。又，作為 $X^2$ 中的鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。其中，作為 $X^2$ 較佳為烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基。此外，3個 $X^2$ 各自可相同，亦可相異。

【0082】以上式(c)表示之化合物，係形成本發明之(A)成分中的D單元的化合物。式(c)中的 $R^{13}$ 為碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基或碳數2~8之烯基。以 $R^{13}$ 表示的碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基及碳數2~8之烯基的示例及較佳態樣，分別與上述平均單元式(I)中的

$R^1$ 相同。此外，2個 $R^{13}$ 各自可相同，亦可相異。

上式(c)中的 $X^3$ 表示烷氧基或鹵素原子。作為 $X^3$ 中的烷氧基，可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等的碳數1~10之烷氧基等。又，作為 $X^3$ 中的鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。其中，作為 $X^3$ 較佳為烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基。此外，2個 $X^3$ 各自可相同，亦可相異。

【0083】以上式(d)表示之化合物，係形成本發明之(A)成分中的M單元的化合物。

式(d)中的 $R^{14}$ 為碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基或碳數2~8之烯基。以 $R^{14}$ 表示的碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基及碳數2~8之烯基的示例及較佳態樣，分別與上述平均單元式(I)中的 $R^1$ 相同。此外，3個 $R^{14}$ 各自可相同，亦可相異。

上式(d)中的 $X^4$ 表示烷氧基、鹵素原子、或以 $-\text{OSiR}^{14}_3$ 表示之基團。作為 $X^4$ 中的烷氧基，可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等的碳數1~10之烷氧基等。又，作為 $X^4$ 中的鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。其中，作為 $X^4$ 較佳為烷氧基或以 $-\text{OSiR}^{14}_3$ 表示之基團，更佳為甲氧基、乙氧基、以 $-\text{OSiR}^{14}_3$ 表示之基團。又， $X^4$ 為以 $-\text{OSiR}^{14}_3$ 表示之基團的情況下，3個 $R^{14}$ 各自可相同，亦可相異。

【0084】上述水解性矽烷化合物的使用量或組成，可

因應所期望的本發明之(A)成分的結構而適當調整。例如，以上式(a)表示之化合物的使用量並無特別限定，相對於使用之水解性矽烷化合物的總量(100莫耳%)，較佳為5~80莫耳%，更佳為7~60莫耳%，再佳為10~40莫耳%。

【0085】又，以上式(b)表示之化合物的使用量並無特別限定，相對於使用之水解性矽烷化合物的總量(100莫耳%)，較佳為1~80莫耳%，更佳為3~50莫耳%，再佳為5~30莫耳%。

【0086】又，以上式(d)表示之化合物的使用量並無特別限定，相對於使用之水解性矽烷化合物的總量(100莫耳%)，較佳為10~90莫耳%，更佳為30~80莫耳%，再佳為50~70莫耳%。

【0087】又，使用以上式(c)表示之化合物的情況下，其使用量並無特別限定，相對於使用之水解性矽烷化合物的總量(100莫耳%)，較佳為0~90莫耳%，更佳為0~60莫耳%，再佳為0~30莫耳%。

【0088】又，作為上述水解性矽烷化合物，併用2種以上的情況下，該等水解性矽烷化合物的水解及縮合反應可同時進行，亦可逐次進行。逐次進行上述反應的情況下，進行反應的順序並無特別限定。

可列舉例如將以上式(a)、(b)及(d)表示之化合物加以水解及縮合反應後，追加以式(d)表示之化合物的態樣。

【0089】上述水解性矽烷化合物的水解及縮合反應可在溶劑的存在或不存在下進行。其中，較佳為在溶劑的存在下進行。作為上述溶劑，可列舉例如：苯、甲苯、

二甲苯、乙苯等的芳香族烴；二乙醚、二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷等的醚；丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮等的酮；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯等的酯；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等的醯胺；乙腈、丙腈、苯甲腈等的腈；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等的醇等。作為上述溶劑，其中較佳為酮、醚。此外，溶劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0090】溶劑的使用量並無特別限定，相對於水解性矽烷化合物之總量100重量份，可在0~2000重量份的範圍內因應所期望的反應時間等而適當調整。

【0091】較佳在觸媒及水的存在下進行上述水解性矽烷化合物的水解及縮合反應。上述觸媒可為酸觸媒亦可為鹼觸媒。作為上述酸觸媒，可列舉例如：鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼酸等的礦酸；磷酸酯；乙酸、甲酸、三氟乙酸等的羧酸；甲磺酸、三氟甲磺酸、對甲苯磺酸等的磺酸；活性黏土等的固態酸；氯化鐵等的路易士酸等。作為上述鹼觸媒，可列舉例如：氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻等的鹼金屬之氫氧化物；氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇等的鹼土金屬之氫氧化物；碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銻等的鹼金屬之碳酸鹽；碳酸鎂等的鹼土金屬之碳酸鹽；碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫銻等的鹼金屬之碳酸氫鹽；乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銻等的鹼金屬之有機酸鹽(例如乙酸鹽)；乙酸鎂等的鹼土金屬之有機酸鹽(例如乙酸鹽)；甲氧鋰、甲氧鈉、乙氧鈉、異丙氧鈉、乙

氧鉀、第三丁氧鉀等的鹼金屬之烷氧化物；苯氧化鈉等的鹼金屬之苯氧化物；三乙胺、N-甲基哌啶、1,8-二吡雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二吡雙環[4.3.0]壬-5-烯等的胺類(三級胺等)；吡啶、2,2'-聯吡啶基、1,10-啡啉等的含氮芳香族雜環化合物等。此外，觸媒可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。又，觸媒亦可在溶解或分散於水或溶劑等的狀態下使用。

**【0092】**上述觸媒的使用量並無特別限定，相對於水解性矽烷化合物之總量1莫耳，可在0.002~0.200莫耳的範圍內適當調整。

**【0093】**上述水解及縮合反應時水的使用量並無特別限定，相對於水解性矽烷化合物之總量1莫耳，可在0.5~20莫耳的範圍內適當調整。

**【0094】**上述水的添加方法並無特別限定，可一次添加使用之水的總量(總使用量)，亦可逐次添加。逐次添加時，可連續添加，亦可間歇添加。

**【0095】**作為進行上述水解性矽烷化合物之水解及縮合反應時的反應條件，特佳為以本發明之(A)成分中的重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、25℃下的黏度等在既定範圍的方式選擇反應條件。上述水解及縮合反應的反應溫度並無特別限定，但較佳為-10~100℃，更佳為0~80℃。藉由將反應溫度控制在上述範圍內，而有可將(A)成分中的重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)、25℃下的黏度等控制在既定範圍的傾向。又，上述水解及縮合反應的反應時間並無特別限定，但較

佳為0.1~24小時，更佳為1.5~18小時。又，上述水解及縮合反應可在常壓下進行，亦可在加壓下或減壓下進行。此外，進行上述水解及縮合反應時的氣體環境並無特別限定，例如，可為氮氣環境、氬氣環境等惰性氣體環境下、空氣下等的氧存在下等之任一種，但較佳為惰性氣體環境下。

【0096】藉由上述水解性矽烷化合物的水解及縮合反應，可得到本發明之(A)成分。例如可藉由水洗、酸洗、鹼洗、過濾、濃縮、蒸餾、萃取、晶析、再結晶、管柱層析法等的分離方法或組合該等的分離方法等，而將本發明之(A)成分進行分離精製。

【0097】本發明之(A)成分具有上述構成，故藉由使包含該(A)成分作為必要成分的硬化性樹脂組成物硬化，可形成兼具對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性、耐光性、且黏性低的硬化物。

【0098】此外，在本發明之硬化性樹脂組成物中，(A)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

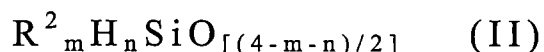
組合2種以上(A)成分使用的情況下，上述X、Y、Z、X/Y、a1~a4、a1/a2等，可為因應各自(A)成分之摻合比例的平均值。

【0099】本發明之硬化性樹脂組成物中的(A)成分的含量(摻含量)並無特別限定，相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，較佳為20~99重量%，更佳為40~97重量%，再佳為50~95重量%。藉由使含量為20重量%以上，有硬化物對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)

之高阻氣性與優異之耐熱性・耐光性更提高的傾向。

**【0100】 [(B)成分]**

本發明之硬化性樹脂組成物之必要成分的(B)成分，如上所述，係以下列平均實驗式(II)表示的聚有機矽氧烷：



[式中， $R^2$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基， $R^2$ 之至少1個為芳基；具有至少2個鍵結於矽原子之氫原子； $m$ 及 $n$ 為滿足 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 及 $0.8 \leq m+n \leq 3$ 之數值]。

**【0101】**亦即，(B)成分係具有氫矽基的聚有機矽氧烷，係與具有烯基之成分(例如(A)成分、下述(E)成分、下述(G)成分等)發生矽氫化反應的成分。

**【0102】**上述平均實驗式(II)中，作為以 $R^2$ 表示的碳數1~10之烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、異辛基、癸基等的直鏈或分支鏈之烷基等，其中，較佳為甲基。又，(B)成分可為僅具有1種烷基者，亦可為具有2種以上烷基者。

**【0103】**上述平均實驗式(II)中，作為以 $R^2$ 表示的碳原子數6~14之芳基，可列舉例如：苯基、萘基等，其中，較佳為苯基。又，(B)成分可為僅具有1種芳基者，亦可為具有2種以上芳基者。

**【0104】**在(B)成分中，在將烷基相對於 $R^2$ 之總量(100莫耳%)的比例作為X'莫耳%時，X'並無特別限定，但較佳為20~95莫耳%，更佳為30~93莫耳%，再佳為40~90

莫耳%。藉由X'為20莫耳%以上，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，容易得到耐熱性、耐光性優異的硬化物。另一方面，藉由使X'為95莫耳%以下，而有硬化物對腐蝕氣體的阻隔性提高、且黏性降低的傾向。

【0105】在(B)成分中，在將芳基相對於R<sup>2</sup>之總量(100莫耳%)的比例作為Y'莫耳%時，Y'並無特別限定，但較佳為1~80莫耳%，更佳為3~60莫耳%，再佳為5~40莫耳%。藉由使Y'為1莫耳%以上，而有硬化物對腐蝕氣體的阻隔性提高、且黏性降低的傾向。另一方面，藉由使Y'為80莫耳%以下，而有硬化物的耐熱性、耐光性提高的傾向。

【0106】在(B)成分中，在將SiH基(氫矽基)相對於R<sup>2</sup>之總量(100莫耳%)的比例作為Z'莫耳%時，Z'並無特別限定，但較佳為2~70莫耳%，更佳為5~60莫耳%，再佳為10~55莫耳%。藉由將Z'控制在上述範圍內，而有硬化性樹脂組成物的硬化性更提高的傾向。

【0107】在成分(B)中，烷基含量(X')與芳基含量(Y')的比例(X'/Y')並無特別限定，但較佳為1/100~100/1，更佳為10/100~100/10，再佳為20/100~100/20。藉由將X'/Y'控制在上述範圍內，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到兼具對腐蝕性氣體(例如H<sub>2</sub>S氣體、SO<sub>x</sub>氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性、耐光性、且黏性低的硬化物。亦即，藉由X'/Y'為1/100以上，在使發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到維持耐熱性、耐光性的硬化物。另一方面，藉由使X'/Y'為100/1

以下，變得容易得到維持對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)之高阻氣性、且抑制黏性的硬化物。

【0108】此外，相對於上述 $R^2$ 之總量(100莫耳%)，烷基之比例(莫耳%)、芳基的含量之比例(莫耳%)及 $SiH$ 基之比例(莫耳%)，例如可藉由 $^1H$ -NMR光譜測量等而算出。

【0109】上述平均實驗式(II)中， $m$ 及 $n$ 為滿足 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 及 $0.8 \leq m+n \leq 3$ 之數值。

$m$ 表示(B)成分中每1個矽原子的 $R^2$ 之平均數，其選自0.7~2.1的範圍內，較佳為0.8~2.1，更佳為1~2。

$n$ 表示(B)成分中每1個矽原子的矽原子鍵結氫原子數，其選自0.001~1的範圍內，較佳為0.01~1，更佳為0.2~1。

$m+n$ 表示(B)成分中每1個矽原子的 $R^2$ 與矽原子鍵結氫原子數的合計之平均數，其選自0.8~3的範圍內，較佳為1~2.9，更佳為1.5~2.8。

藉由 $m$ 及 $n$ 滿足上述條件，在使本發明之硬化性樹脂組成物硬化時，變得容易得到兼具對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性、耐光性、且黏性低的硬化物。

【0110】在下述(B)成分的製造中，本發明之(B)成分中的 $X'$ 、 $Y'$ 、 $Z'$ 、 $X'/Y'$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $m+n$ 等，可藉由用以形成該等構成單元之原料(水解性矽烷化合物)的鍵結於矽原子之基團的種類或組成而適當調整。

【0111】(B)成分較佳為1分子中具有至少2個以 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ 表示之構成單元(M單元)。亦即，(B)成分較

佳為具有至少2個末端被以 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ 表示之M單元封端的結構。該M單元中的 $R^{2'}$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基。以 $R^{2'}$ 表示的碳數1~10之烷基及碳數6~14之芳基，係例示與上述平均實驗式(II)中的 $R^2$ 相同者，較佳為碳數1~10之烷基，更佳為甲基。

藉由(B)成分具有這種至少2個末端具有SiH基(氫矽基)的結構，在使硬化性樹脂組成物硬化時，容易得到柔軟性、耐熱性、耐光性優異的硬化物。

(B)成分具有以 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ 表示之M單元的情況下，其數量只要為2個以上，則並無特別限定，但較佳為2~4個，更佳為2個。2個以上以 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ 表示之M單元可相同，亦可相異。

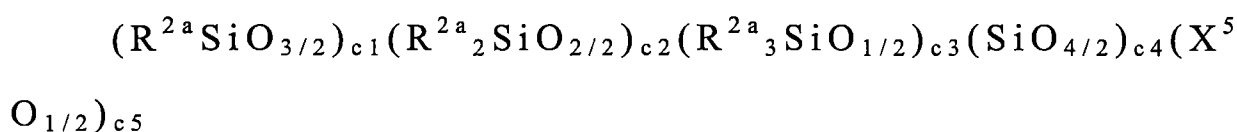
又，(B)成分，除了以 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ 表示之M單元以外，側鏈亦可具有SiH基。

【0112】作為(B)成分，可列舉例如具有直鏈狀、具一部分分支之直鏈狀、分支鏈狀、網狀的分子結構者。此外，(B)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。具體而言，可併用2種以上分子結構不同的(B)成分，例如，亦可併用直鏈狀(B)成分與分支鏈狀(B)成分。

【0113】(B)成分的性質狀態可為液狀，亦可為固體狀。其中，較佳為液狀，更佳為在25℃下的黏度為0.1~10億 $mPa \cdot s$ 、較佳為0.1~10萬 $mPa \cdot s$ 的液狀。(B)成分在25℃下的黏度，可以與上述(A)成分相同的方法進行測量。

【0114】作為(B)成分之一例，可列舉例如具有至少2個以下列平均單元式表示、較佳為以 $(R^{2a}_2HSiO_{1/2})$ 表示之

構成單元(M單元)的聚有機矽氧烷。



上述平均單元式及M單元中， $R^{2a}$ 係相同或相異，為氫原子、碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基。以 $R^{2a}$ 表示的碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基的示例及較佳態樣與上述平均實驗式(II)中的 $R^2$ 相同。

【0115】 $R^{2a}$ 之一部分可為氫原子(構成氫矽基之氫原子)。氫原子相對於 $R^{2a}$ 之總量(100莫耳%)的比例並無特別限定，但較佳為2~70莫耳%。藉由將氫原子之比例控制在上述範圍內，而有硬化性樹脂組成物之硬化性更提高的傾向。

【0116】上述平均單元式中， $X^5$ 為氫原子或烷基。作為烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等，特佳為甲基。

【0117】上述平均單元式中， $c1$ 為0或正數、 $c2$ 為0或正數、 $c3$ 為0或正數、 $c4$ 為0或正數、 $c5$ 為0或正數，且 $(c1+c2+c3)$ 為正數。

【0118】作為(B)成分之一較佳例，可列舉例如：分子內的兩末端具有2個以上氫矽基的直鏈狀聚有機矽氧烷。

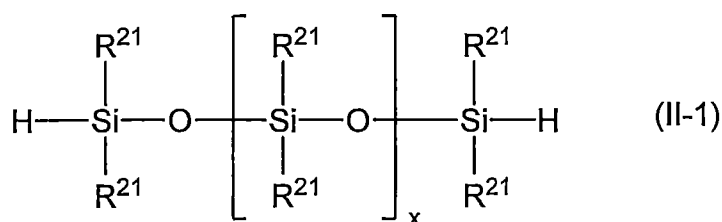
【0119】上述直鏈狀聚有機矽氧烷中氫原子(鍵結於矽原子之氫原子)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例較佳為2~70莫耳%。又，烷基(特別是甲基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例較佳為20~95莫耳%。再者，芳基(特別是苯基)相對

於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例較佳為1~80莫耳%。特別是藉由使用烷基(特別是甲基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例為20莫耳%以上(例如40~95莫耳%)者作為上述直鏈狀聚有機矽氧烷，而有硬化物之耐熱性更提高的傾向。

此外，烷基、芳基及氫原子相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例(莫耳%)，例如，可藉由<sup>1</sup>H-NMR光譜測量等而算出。

【0120】上述直鏈狀聚有機矽氧烷，例如較佳為以下式(II-1)表示之聚有機矽氧烷(以下有時稱為(B1)成分)。

【0121】



[上式中，R<sup>21</sup>係相同或相異，表示碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基，R<sup>21</sup>之至少1個為芳基，x表示0~1000之整數]。

【0122】以R<sup>21</sup>表示的碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基的示例及較佳態樣與上述平均實驗式(II)中的R<sup>2</sup>相同。

X為表示0~1000之整數，較佳為1~100之整數。

【0123】(B)成分較佳為含有1重量%以上99重量%以下之(B1)成分的態樣，更佳為含有10重量%以上50重量%以下。

(B1)成分在25°C下可為液體亦可為固體，較佳為液體。(B1)成分在25°C下的黏度並無特別限定，但較佳為10000mPa·s以下，更佳為5000mPa·s以下。若黏度為10000mPa·s以下，則有硬化物之相容性更提高的傾向。另一方面，該黏度的下限並無特別限定，但較佳為1mPa·s，更佳為5mPa·s。若黏度為1mPa·s以上，則有容易製備或處理硬化性樹脂組成物的傾向。此外，25°C下的黏度，可以與上述(A)成分相同的條件進行測量。

【0124】作為(B)成分的其他例，可列舉分子內具有2個以上以 $(R_2HSiO_{1/2})$ 表示之M單元、且具有以 $RSiO_{3/2}$ 表示之矽氧烷單元(T單元)的分支鏈狀聚有機矽氧烷。與上述通式(II)中的 $R^2$ 相同地，R為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基，R之至少1個為芳基。

【0125】上述分支鏈狀聚有機矽氧烷中烷基(特別是甲基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例較佳為20~95莫耳%。再者，芳基(特別是苯基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例較佳為1~80莫耳%。又，藉由使用烷基(特別是甲基)相對於鍵結於矽原子之基團的總量(100莫耳%)的比例為20莫耳%以上(例如50~90莫耳%)者，而有硬化物之耐熱性更提高的傾向。

【0126】上述分支鏈狀聚有機矽氧烷，例如，可以c1為正數的上述平均單元式表示。此情況下， $c2/c1$ 較佳為0~10之數、 $c3/c1$ 較佳為0~0.5之數、 $c4/(c1+c2+c3+c4)$ 較佳為0~0.3之數、 $c5/(c1+c2+c3+c4)$ 較佳為0~0.4之數

。又，上述分支鏈狀聚有機矽氧烷的分子量，利用GPC之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量較佳為100~5萬，較佳為150~4萬，更佳為150~1萬，更佳為200~3000。

【0127】(B)成分的重量平均分子量(Mw)並無特別限定，但較佳為100以上50000以下，更佳為150以上40000以下，再佳為175以上20000以下，特佳為200以上10000以下。若重量平均分子量為100以上，則有硬化物的強韌性更提高、且黏性減少的傾向。另一方面，若重量平均分子量為50000以下，則有與其他成分的相容性提高的傾向。此外，可由利用凝膠滲透層析法(GPC)之標準聚苯乙烯換算的分子量，算出上述重量平均分子量。

【0128】(B)成分的分子量分布(Mw/Mn)並無特別限定，但較佳為1以上4以下，更佳為1~3.5，再佳為1~3，特佳為1~2.5。若分子量分布為4以下，則有硬化物之相容性更提高的傾向。此外，可藉由從利用凝膠滲透層析法(GPC)之標準聚苯乙烯換算的分子量所算出的重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)，而算出上述分子量分布。

【0129】(B)成分在25℃下可為液體亦可為固體，較佳為液體。(B)成分在25℃下的黏度並無特別限定，但較佳為1mPa·s以上，更佳為5mPa·s以上。若黏度為1mPa·s以上，則有容易製備或處理硬化性樹脂組成物的傾向更提高的傾向。另一方面，該黏度的上限並無特別限定，但較佳為10000mPa·s，更佳為5000mPa·s。若黏度為10000mPa·s以下，則有相容性變好的傾向。此外，25℃

下的黏度，可以與上述(A)成分相同的條件進行測量。

【0130】(B)成分，可藉由習知或慣用的聚矽氧烷之製造方法進行製造，並無特別限定。具體而言，在上述(A)成分之製造方法中所使用的以式(b)、(c)及(d)表示之水解性矽烷化合物中，除了以將 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 及 $R^{14}$ 中的碳數2~8之烯基取代成氫原子的水解性矽烷化合物為原料以外，與上述(A)成分之製造方法相同地，可藉由使1種或2種以上的水解性矽烷化合物進行水解及縮合的方法而製造。

又，(B)成分含有末端具有SiH之M單元的情況下，除了進一步使用用以形成該M單元之水解性矽烷化合物的以下式(e)表示之化合物作為原料以外，與上述(A)成分之製造方法相同地，可藉由使1種或2種以上的水解性矽烷化合物進行水解及縮合的方法而製造。

【0131】



【0132】以上式(e)表示之化合物，係形成本發明之(B)成分中具有末端SiH基之M單元的化合物。式(e)中的 $R^{22}$ 為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基。以 $R^{22}$ 表示的碳數1~10之烷基及碳數6~14之芳基的示例及較佳態樣，分別與上述平均實驗式(II)中的 $R^2$ 相同。此外，2個 $R^{22}$ 各自可相同，亦可相異。

上式(e)中的 $X^6$ 表示烷氧基、鹵素原子或以 $-OSiHR^{22}_2$ 表示之基團。作為 $X^6$ 中的烷氧基，可列舉例如：甲氧基

、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等的碳數1~10之烷氧基等。又，作為 $X^6$ 中的鹵素原子，可列舉例如：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。其中，作為 $X^6$ ，較佳為烷氧基或以 $-OSiHR^{22}_2$ 表示之基團，更佳為甲氧基、乙氧基、以 $-OSiHR^{22}_2$ 表示之基團。又， $X^6$ 為以 $-OSiHR^{22}_2$ 表示之基團的情況下，2個 $R^{22}$ 各自可相同，亦可相異。

【0133】作為本發明之(B)成分的較佳具體例，可列舉例如：1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷、3-苯基-1,1,3,5,5-五甲基三矽氧烷等，作為包含(B)成分的產品，例如可取得商品名「HMS-031」、「HPM-502」、「HMS-991」、3-苯基-1,1,3,5,5-五甲基三矽氧烷(皆為Gelest.Inc製)、1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷(NANJING SiSiB Silicones公司)等。

【0134】本發明之(B)成分具有上述構成，故藉由使包含該(B)成分作為必要成分的硬化性樹脂組成物硬化，可形成兼具對腐蝕性氣體(例如 $H_2S$ 氣體、 $SO_x$ 氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性、耐光性、且黏性低的硬化物。

【0135】此外，在本發明之硬化性樹脂組成物中，(B)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

組合使用2種以上(B)成分的情況下，上述 $X'$ 、 $Y'$ 、 $Z'$ 、 $X'/Y'$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $m+n$ 、 $c1\sim c5$ 、 $x$ 等，可為因應各自(B)成分之摻合比例的平均值。

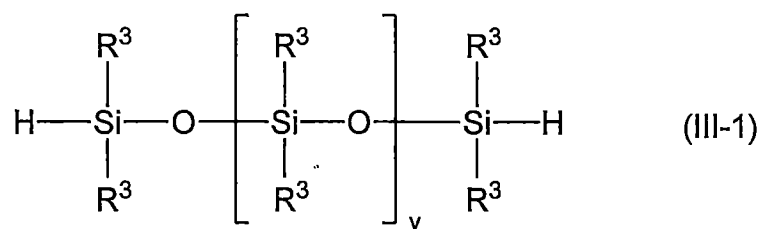
【0136】本發明之硬化性樹脂組成物中(B)成分的含量(摻含量)並無特別限定，相對於硬化性樹脂組成物之

總量(100重量%)，較佳為5~50重量%，更佳為7~30重量%，再佳為10~25重量%。藉由使含量為5重量%以上，而有硬化物對腐蝕性氣體(例如H<sub>2</sub>S氣體、SO<sub>x</sub>氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性・耐光性更提高的傾向。

【0137】本發明之硬化性樹脂組成物中(B)成分相對於(A)成分的含量(摻含量)並無特別限定，相對於(A)成分100重量份，較佳為1~200重量份，更佳為5~100重量份，再佳為10~50重量份。藉由使含量為1重量份以上，而有硬化物對腐蝕性氣體(例如H<sub>2</sub>S氣體、SO<sub>x</sub>氣體)之高阻氣性與優異之耐熱性・耐光性更提高的傾向。

【0138】[(C)成分]

本發明之硬化性樹脂組成物之必要成分的(C)成分，如上所述，係以下列通式(III-1)表示、且在25℃下的黏度為10000mPa·s以下之液體的直鏈聚有機矽氧烷：



[式中，R<sup>3</sup>係相同或相異，表示碳數1~10之烷基；y表示1以上100以下之整數]。

【0139】亦即，(C)成分係具有氫矽基的聚有機矽氧烷，係與具有烯基之成分(例如(A)成分、下述(E)成分、下述(G)成分等)發生矽氫化反應的成分。

【0140】若本發明之硬化性樹脂組成物含有特定量的(C)成分這種兩末端具有氫矽基(SiH基)、且具有特定聚

合度的直鏈狀二烷基聚矽氧樹脂，則所得到之硬化物的柔軟性提高，變得容易得到例如拉伸伸度高、楊氏係數低的硬化物。因此，即使在將本發明之硬化性樹脂組成物的硬化物用作大型光學半導體裝置之封裝體(LED封裝體)的密封材料，而被施加冷熱循環這種熱衝擊的情況下，亦變得不易發生因產生龜裂，接合線斷裂，而變得不亮燈這樣的問題。

【0141】上述通式(III)中，作為以 $R^3$ 表示的碳數1~10之烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、異辛基、癸基等的直鏈或分支鏈之烷基等，其中，較佳為甲基。又，(C)成分可為僅具有1種烷基者，亦可為具有2種以上烷基者。

【0142】 $y$ 為(C)成分之直鏈聚矽氧烷的聚合度( $y+2$ 為聚合度)，其表示1~100之整數(亦即，聚合度：3~102)，較佳為2~90之整數，更佳為3~80之整數。若 $y$ 為0(亦即，聚合度為2)，則所得到之硬化物的柔軟性或耐熱衝擊性變得不充分，在用作大型光學半導體裝置之封裝體(LED封裝體)的密封材料，而被施加冷熱循環這種熱衝擊的情況下，有因產生龜裂，接合線斷裂，而變得不亮燈的情況。另一方面， $y$ 為101以上的情況下(亦即，聚合度為103以上)，硬化物容易變得白濁而穿透率降低，又，容易出現黏著性(黏性)。

【0143】(C)成分在25℃下可為液體亦可為固體，較佳為液體。(C)成分在25℃下的黏度並無特別限定，但較佳為10000mPa·s以下，更佳為5000mPa·s以下。若黏度

為  $10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下，則有硬化物之相容性更提高的傾向。另一方面，該黏度的下限並無特別限定，但較佳為  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，更佳為  $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。若黏度為  $1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上，則有容易製備或處理硬化性樹脂組成物的傾向。此外， $25^\circ\text{C}$  下的黏度，可以與上述 (A) 成分相同的條件進行測量。

【0144】(C) 成分的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 並無特別限定，但較佳為 100 以上 50000 以下，更佳為 150 以上 40000 以下，再佳為 175 以上 20000 以下，特佳為 200 以上 10000 以下。若重量平均分子量為 500 以上，則有硬化物的強韌性更提高、且黏性減少的傾向。另一方面，若重量平均分子量為 50000 以下，則有與其他成分之相容性提高的傾向。此外，可從利用凝膠滲透層析法 (GPC) 之標準聚苯乙烯換算的分子量，算出上述重量平均分子量。

【0145】(C) 成分的分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) 並無特別限定，但較佳為 1 以上 4 以下，更佳為  $1 \sim 3.5$ ，再佳為  $1 \sim 3$ ，特佳為  $1 \sim 2.5$ 。若分子量分布為 4 以下，則有硬化物之相容性更提高的傾向。此外，可藉由從利用凝膠滲透層析法 (GPC) 之標準聚苯乙烯換算的分子量所算出的重量平均分子量 ( $M_w$ ) 及數量平均分子量 ( $M_n$ )，而算出上述分子量分布。

【0146】作為本發明之 (C) 成分的較佳具體例，可列舉例如：1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四矽氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五矽氧烷等的兩末端具有 SiH 基的具有  $3 \sim 102$  個 (較佳為  $4 \sim 92$  個) (Si-O) 單元的直鏈狀聚二甲基矽氧烷或該等之混合物，作為包

含(C)成分的產品，例如，可取得商品名「DMS-H03」、「DMS-H11」、「DMS-H21」(皆為Gelest.Inc製)等。

【0147】本發明之(C)成分具有上述構成，故藉由使包含該(C)成分作為必要成分的硬化性樹脂組成物硬化，可形成柔軟性高(例如拉伸伸度高、楊氏係數低)、且耐熱衝擊性優異的硬化物。

【0148】此外，在本發明之硬化性樹脂組成物中，(C)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

組合使用2種以上(C)成分的情況下，上述y可為因應各自(C)成分之摻合比例的平均值。

【0149】如上所述，相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，本發明之硬化性樹脂組成物中的(C)成分之含量(摻含量)為0.3重量%以上20重量%以下，較佳為0.4~17.5重量%，更佳為0.5~15重量%。藉由使(C)成分的含量為0.3重量%以上，變得容易得到作為高輸出、高輝度、大型光學半導體裝置之密封材料的具有充分柔軟性與耐熱衝擊性的硬化物。另一方面，若(C)成分的含量超過20重量%，則硬化物容易出現黏著性(黏性)，因而不佳。

【0150】本發明之硬化性樹脂組成物中(C)成分相對於(A)成分的含量(摻含量)並無特別限定，相對於(A)成分100重量份，較佳為0.5~50重量份，更佳為0.6~40重量份，再佳為0.6~30重量份。藉由使(C)成分的該含量為0.5重量份以上，變得容易得到作為高輸出、高輝度、大型光學半導體裝置之密封材料的具有充分柔軟性與耐熱衝擊性的硬化物。另一方面，若(C)成分的含量超過50重

量份，則硬化物容易出現黏著性(黏性)，因而不佳。

【0151】本發明之硬化性樹脂組成物中(C)成分相對於(B)成分的含量(摻含量)並無特別限定，相對於(B)成分100重量份，較佳為1~100重量份，更佳為2~75重量份，再佳為3~50重量份。藉由使(C)成分的該含量為1重量份以上，變得容易得到作為高輸出、高輝度、大型光學半導體裝置之密封材料的具有充分柔軟性與耐熱衝擊性的硬化物。另一方面，若(C)成分的含量超過100重量份，則硬化物容易出現黏著性(黏性)，因而不佳。

【0152】本發明之硬化性樹脂組成物中(C)成分相對於(A)成分與(B)成分之合計量的含量(摻含量)並無特別限定，相對於(A)成分與(B)成分之合計量100重量份，較佳為0.3~40重量份，更佳為0.4~35重量份，再佳為0.5~30重量份。藉由使(C)成分的該含量為0.3重量份以上，變得容易得到作為高輸出、高輝度、大型光學半導體裝置之密封材料的具有充分柔軟性與耐熱衝擊性的硬化物。另一方面，若(C)成分的含量超過40重量份，則硬化物容易出現黏著性(黏性)，因而不佳。

#### 【0153】[(D)成分]

如上所述，本發明之硬化性樹脂組成物之必要成分的(D)成分為矽氫化觸媒。本發明之硬化性樹脂組成物包含矽氫化觸媒，藉此有可藉由加熱而使硬化性樹脂組成物中的脂肪族碳-碳雙鍵(特別是烯基)與氫矽基之間的矽氫化反應更有效率地進行的傾向。

【0154】作為上述矽氫化觸媒，係例示：鉑系觸媒、

銻系觸媒、鈀系觸媒等周知的矽氫化反應用觸媒，具體而言，可列舉：鉑微粉末、鉑黑、負載鉑之氧化矽微粉末、負載鉑之活性碳、氯鉑酸、氯鉑酸與醇、醛、酮等的錯合物、鉑之烯烴錯合物、鉑-羰基乙烯基甲基錯合物等的鉑之羰基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物或鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物等的鉑乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-膦錯合物、鉑-亞磷酸酯錯合物等的鉑系觸媒、以及在上述鉑系觸媒中含有鈀原子或銻原子替代鉑原子的鈀系觸媒或銻系觸媒。其中，作為矽氫化觸媒，鉑-乙烯基甲基矽氧烷錯合物或鉑-羰基乙烯基甲基錯合物或氯鉑酸與醇、醛之錯合物由於反應速度良好而較佳。

【0155】此外，在本發明之硬化性樹脂組成物中，矽氫化觸媒可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0156】相對於硬化性樹脂組成物所包含之脂肪族碳-碳雙鍵(特別是烯基)之總量1莫耳，本發明之硬化性樹脂組成物中矽氫化觸媒的含量(摻含量)較佳為 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ 莫耳，更佳為 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ 莫耳。藉由使含量為 $1 \times 10^{-8}$ 莫耳以上，而有可更有效率地形成硬化物的傾向。另一方面，藉由使含量為 $1 \times 10^{-2}$ 莫耳以下，而有可得到色相更優異之(著色少之)硬化物的傾向。

【0157】又，本發明之硬化性樹脂組成物中矽氫化觸媒的含量(摻含量)較佳為例如矽氫化觸媒中的鉑、鈀、或銻以重量單元計在0.01~1000ppm之範圍內的量，更佳為0.1~500ppm之範圍內的量。若矽氫化觸媒的含量在此

範圍內，則可更有效率地形成硬化物，又，有可得到色相更優異之硬化物的傾向。

**【0158】 [(E)成分]**

本發明之硬化性樹脂組成物可含有：分子內具有1個以上之包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團的聚有機矽氧烷基矽伸烷基(有時僅稱為「(E)成分」)。亦即，(E)成分為具有烯基等包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團的聚矽氧烷，係與具有氫矽基之成分(例如上述(B)成分、(C)成分等)發生矽氫化反應的成分。

**【0159】** (E)成分係分子內具有1個以上之包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團、且作為主鏈除了矽氧烷鍵(-Si-O-Si-)以外更包含以-Si-R<sup>A</sup>-Si-表示之鍵結(R<sup>A</sup>表示二價之烴基；以下稱為「矽伸烷基鍵」)的聚有機矽氧烷。亦即，(E)成分中不含上述(A)成分這種不具有矽伸烷基鍵的聚有機矽氧烷。若本發明之硬化性樹脂組成物包含這種(E)成分，則硬化物的表面黏著性降低，而變得更不易黃變。

**【0160】** 作為(E)成分於分子內所具有之矽伸烷基鍵中的二價之烴基(R<sup>A</sup>)，可列舉例如：直鏈或分支鏈狀的伸烷基(例如，以-[CH<sub>2</sub>]<sub>t</sub>-表示之基團等；t表示1以上之整數)、二價之脂環式烴基等。作為直鏈或分支鏈狀的伸烷基，可列舉例如：亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等碳數為1~18的直鏈或分支鏈狀的伸烷基等。作為二價之脂環式烴基，可列舉例如：1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、亞環戊基、1,2-伸環

己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、亞環己基等的二價之伸環烷基(包含亞環烷基)等。其中，作為 $R^A$ 較佳為直鏈或分支鏈狀的伸烷基，特佳為伸乙基。

相較於(A)成分，上述(E)成分在製程中不易產生低分子量的環，又，不易因加熱等而分解產生矽烷醇基(-SiOH)，故使用(E)成分的情況下，有硬化性樹脂組成物之硬化物的表面黏著性降低、且變得更不易黃變的傾向。

【0161】作為(E)成分，可列舉具有直鏈狀、具一部分分支之直鏈狀、分支鏈狀、網狀的分子結構者。此外，(E)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。具體而言，可併用2種以上分子結構不同的(E)成分，例如，亦可併用直鏈狀(E)成分與分支鏈狀(E)成分。

【0162】作為(E)成分於分子內所具有的包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團，可列舉：乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基等的 $C_{2-20}$ 烯基(較佳為 $C_{2-10}$ 烯基，再佳為 $C_{2-8}$ 烯基)；環己烯基等的 $C_{3-12}$ 之環烯基；雙環庚烯基等的 $C_{4-15}$ 橋聯環式不飽和烴基；苯乙烯基等的 $C_{2-4}$ 烯基取代芳基；桂醯基等。其中，較佳為烯基，更佳為 $C_{2-8}$ 烯基，再佳為乙烯基。又，(E)成分可為僅具有1種包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團者，亦可為具有2種以上包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團者。(E)成分所具有的包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團，較佳為鍵結於矽原子者。

【0163】(E)成分所具有的包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團以外的鍵結於矽原子之基團，可列舉例如：氫原子、一價之烴基或一價之雜環基等。

【0164】作為上述一價之烴基，可列舉例如：一價之脂肪族烴基；一價之脂環式烴基；一價之芳香族烴基；脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基的2個以上鍵結而成的一價之基團等。作為上述一價之雜環基，可列舉例如：吡啶基、呋喃基、噻吩基等。

【0165】作為上述一價之脂肪族烴基，可列舉例如：烷基、烯基、炔基等。作為上述烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、異辛基、癸基、十二基等的直鏈或分支鏈狀之 $C_{1-20}$ 烷基(較佳為 $C_{1-10}$ 烷基，更佳為 $C_{1-4}$ 烷基)等。作為上述烯基，可列舉例如：乙烯基、烯丙基、甲基烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、5-己烯基等的 $C_{2-20}$ 烯基(較佳為 $C_{2-10}$ 烯基，再佳為 $C_{2-4}$ 烯基)等。作為上述炔基，可列舉例如：乙炔基、丙炔基等的 $C_{2-20}$ 炔基(較佳為 $C_{2-10}$ 炔基，再佳為 $C_{2-4}$ 炔基)等。

【0166】作為上述一價之脂環式烴基，可列舉例如：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環十二基等的 $C_{3-12}$ 之環烷基；環己烯基等的 $C_{3-12}$ 之環烯基；雙環庚烷基、雙環庚烯基等的 $C_{4-15}$ 之橋聯環式烴基等。

【0167】作為上述一價之芳香族烴基，可列舉例如：苯基、萘基、蒽基等的 $C_{6-14}$ 芳基(特別是 $C_{6-10}$ 芳基)等。

【0168】又，作為脂肪族烴基與脂環式烴基鍵結而成的基團，可列舉例如：環己基甲基、甲基環己基等。作為脂肪族烴基與芳香族烴基鍵結而成的基團，可列舉例如：苯甲基、苯乙基等的 $C_{7-18}$ 芳烷基(特別是 $C_{7-10}$ 芳烷基)、桂醯基等的 $C_{6-10}$ 芳基- $C_{2-6}$ 烯基、甲苯基等的 $C_{1-4}$ 烷基取代芳基、苯乙烯基等的 $C_{2-4}$ 烯基取代芳基等。

【0169】上述一價之烴基可具有取代基。亦即，上述一價之烴基可為上述所例示的一價之烴基的至少1個氫原子被取代基取代而成的一價之烴基。上述取代基的碳數較佳為0~20，更佳為0~10。作為上述取代基，具體而言，可列舉例如：鹵素原子；烴基；烷氧基；烯氧基；芳氧基；芳烷基氧基；醯氧基；巯基；烷硫基；烯硫基；芳硫基；芳烷基硫基；羧基；烷氧基羰基；芳氧基羰基；芳烷基氧基羰基；胺基；單或二烷基胺基；單或二苯基胺基；醯基胺基；含有環氧基之基團；含有氧雜環丁烷基(oxetanyl)之基團；醯基；側氧基；異氰酸酯基；該等的2個以上因應需求透過 $C_{1-6}$ 伸烷基鍵結而成之基團等。

【0170】作為上述烷氧基，可列舉例如：甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等的 $C_{1-6}$ 烷氧基(較佳為 $C_{1-4}$ 烷氧基)等。作為上述烯氧基，可列舉例如：烯丙氧基等的 $C_{2-6}$ 烯氧基(較佳為 $C_{2-4}$ 烯氧基)等。作為上述芳氧基，可列舉例如：苯氧基、甲苯氧基、萘氧基等可於芳香環上具有 $C_{1-4}$ 烷基、 $C_{2-4}$ 烯基、鹵素原子、 $C_{1-4}$ 烷氧基等取代基的 $C_{6-14}$ 芳氧基等。作為上述芳烷基

氧基，可列舉例如：苯甲基氧基、苯乙基氧基等的C<sub>7-18</sub>芳烷基氧基等。作為上述醯氧基，可列舉例如：乙醯氧基、丙醯氧基、(甲基)丙烯醯氧基、苯甲醯氧基等的C<sub>1-12</sub>醯氧基等。

【0171】作為上述烷硫基，可列舉例如：甲硫基、乙硫基等的C<sub>1-6</sub>烷硫基(較佳為C<sub>1-4</sub>烷硫基)等。作為上述烯硫基，可列舉例如：烯丙基硫基等的C<sub>2-6</sub>烯硫基(較佳為C<sub>2-4</sub>烯硫基)等。作為上述芳硫基，可列舉例如：苯硫基、甲苯硫基、萘硫基等可於芳香環上具有C<sub>1-4</sub>烷基、C<sub>2-4</sub>烯基、鹵素原子、C<sub>1-4</sub>烷氧基等取代基的C<sub>6-14</sub>芳硫基等。作為上述芳烷基硫基，可列舉例如：苯甲基硫基、苯乙基硫基等的C<sub>7-18</sub>芳烷基硫基等。作為上述烷氧基羰基，可列舉例如：甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、丁氧基羰基等的C<sub>1-6</sub>烷氧基-羰基等。作為上述芳氧基羰基，可列舉例如：苯氧基羰基、甲苯氧基羰基、萘氧基羰基等的C<sub>6-14</sub>芳氧基-羰基等。作為上述芳烷基氧基羰基，可列舉例如：苯甲基氧基羰基等的C<sub>7-18</sub>芳烷基氧基-羰基等。作為上述單或二烷基胺基，可列舉例如：甲胺基、乙胺基、二甲胺基、二乙胺基等的單或二-C<sub>1-6</sub>烷基胺基等。作為上述醯基胺基，可列舉例如：乙醯基胺基、丙醯基胺基、苯甲醯基胺基等的C<sub>1-11</sub>醯基胺基等。作為上述含有環氧基之基團，可列舉例如：縮水甘油基、縮水甘油氧基、3,4-環氧環己基等。作為上述含有氧雜環丁烷基之基團，可列舉例如：乙基氧雜環丁烷基氧基等。作為上述醯基，可列舉例如：乙醯基、丙醯基、苯

甲醯基等。作為上述鹵素原子，可列舉例如：氯原子、溴原子、碘原子等。

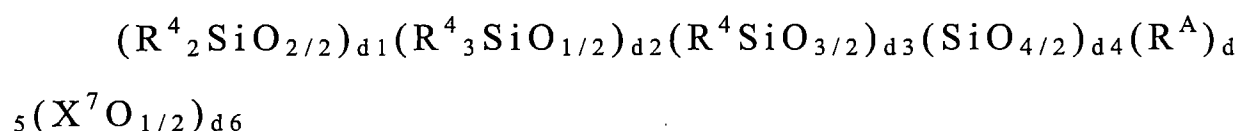
【0172】上述一價之雜環基亦可具有取代基。作為上述取代基，係例示與上述一價之烴基可具有之取代基相同者。

【0173】作為上述一價之烴基、一價之雜環基，更具體而言，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、己基、辛基、癸基、苯基、萘基、蔥基、苯甲基、苯乙基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基(例如對苯乙烯基)、具有取代基之烴基(例如2-(3,4-環氧環己基)乙基、3-縮水甘油基丙基、3-甲基丙烯醯氧基丙基、3-丙烯醯氧基丙基、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基、3-胺基丙基、N-苯基-3-胺基丙基、3-巰基丙基、3-異氰酸酯丙基等)等。

【0174】又，(E)成分可具有羥基、烷氧基作為鍵結於矽原子之基團。

【0175】(E)成分的性質狀態，在25℃下可為液狀，亦可為固體狀，較佳為液體。

【0176】作為(E)成分較佳為以下列平均單元式表示的聚有機矽烷氧基矽伸烷基。



上述平均單元式中， $R^4$ 係相同或相異，為氫原子、一價之烴基或一價之雜環基，可列舉上述一價之烴基或一價之雜環基的具體例。其中， $R^4$ 之一部分為包含脂肪

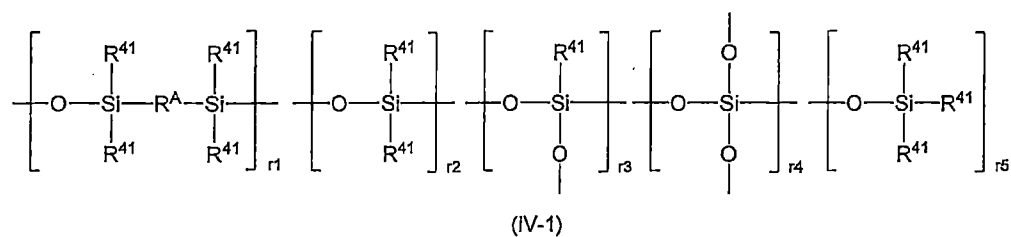
族碳-碳不飽和鍵之基團(較佳為碳數2~8之烯基,特別是乙烯基),其比例控制在分子內為1個以上的範圍內。例如,包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團相對於 $R^4$ 之總量(100莫耳%)的比例較佳為0.1~40莫耳%。藉由將包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團的比例控制在上述範圍內,而有硬化性樹脂組成物的硬化性更提高的傾向。又,作為包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團以外的 $R^4$ ,較佳為碳數1~10之烷基(特別是甲基)、碳數4~14之芳基(特別是苯基)。

【0177】上述平均單元式中, $R^A$ 為如上所述的二價之烴基。特佳為伸乙基。

【0178】上述平均單元式中, $X^7$ 為氫原子或烷基。作為烷基,可列舉:甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等,特佳為甲基。

【0179】上述平均單元式中, $d1$ 為正數、 $d2$ 為正數、 $d3$ 為0或正數、 $d4$ 為0或正數、 $d5$ 為正數、 $d6$ 為0或正數。其中, $d1$ 較佳為1~200, $d2$ 較佳為1~200, $d3$ 較佳為1~10, $d4$ 較佳為0~5, $d5$ 較佳為1~100。特別是 $(d3+d4)$ 為正數的情況下,(E)成分具有分支鏈(分支狀主鏈),且有硬化物的機械強度更提高的傾向。

【0180】作為(E)成分,更具體而言,可列舉例如:具有以下式(IV-1)表示之結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基。



【0181】上式(IV-1)中， $\text{R}^{41}$ 係相同或相異，為氫原子、一價之烴基、或一價之雜環基。作為 $\text{R}^{41}$ ，可列舉上述一價之烴基及一價之雜環基的具體例。其中， $\text{R}^{41}$ 之至少1個為包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團(較佳為碳數2~8之烯基，特別是乙烯基)。又，作為包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團以外的 $\text{R}^{41}$ ，較佳為碳數1~10之烷基(特別是甲基)、碳數6~14之芳基(特別是苯基)。

【0182】上式(IV-1)中， $\text{R}^{\text{A}}$ 與上述相同地，表示二價之烴基，其中，較佳為 $\text{C}_{2-4}$ 伸烷基(特別是伸乙基)。此外，存在複數 $\text{R}^{\text{A}}$ 的情況下，該等可相同，亦可相異。

【0183】上式(IV-1)中， $r_1$ 表示1以上之整數(例如1~100)。此外， $r_1$ 為2以上之整數的情況下，標示 $r_1$ 之括弧內的結構各自可相同，亦可相異。

【0184】上式(IV-1)中， $r_2$ 表示0或1以上之整數(例如0~400)。此外， $r_2$ 為2以上之整數的情況下，標示 $r_2$ 之括弧內的結構各自可相同，亦可相異。

【0185】上式(IV-1)中， $r_3$ 表示0或1以上之整數(例如0~50)。此外， $r_3$ 為2以上之整數的情況下，標示 $r_3$ 之括弧內的結構各自可相同，亦可相異。

【0186】上式(IV-1)中， $r_4$ 表示0或1以上之整數(例如0~50)。此外， $r_4$ 為2以上之整數的情況下，標示 $r_4$ 之括弧

內的結構各自可相同，亦可相異。

【0187】上式(IV-1)中， $r_5$ 表示0或1以上之整數(例如0~50)。此外， $r_5$ 為2以上之整數的情況下，標示 $r_5$ 之括弧內的結構各自可相同，亦可相異。

【0188】又，上式(IV-1)中各結構單元的附加形態可為隨機型，亦可為嵌段型。又，各結構單元的排列順序亦並無特別限定。

【0189】作為(E)成分，較佳為下述分支鏈狀聚有機矽烷氧基矽伸烷基：在上式(IV-1)中， $r_1$ 表示1以上之整數(例如1~100)， $r_2$ 表示1以上之整數(例如1~400)， $r_3$ 表示1以上之整數(例如1~50)， $r_4$ 為0， $r_5$ 表示1以上之整數(例如1~50)。

【0190】又，作為(E)成分之其他較佳態樣，較佳為下述直鏈狀聚有機矽烷氧基矽伸烷基： $r_1$ 表示1以上之整數(例如1~100)， $r_2$ 表示1以上之整數(例如1~400)， $r_3$ 及 $r_4$ 為0， $r_5$ 表示1以上之整數(例如1~50)。

【0191】具有以式(IV-1)表示之結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基的末端結構，可列舉例如：矽烷醇基、烷氧基矽基、三烷基矽基(例如，標示 $r_5$ 之括弧內的結構、三甲基矽基等)等。可於上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基的末端導入烯基或氫矽基等的各種基團。

【0192】(E)成分的重量平均分子量( $M_w$ )並無特別限定，但較佳為500以上50000以下，更佳為700以上20000以下，再佳為1000以上10000以下。若重量平均分子量為500以上，則有硬化物的強韌性更提高的傾向。另一方面

，若重量平均分子量為50000以下，則有與其他成分之相容性提高的傾向。此外，可從利用凝膠滲透層析法(GPC)之標準聚苯乙烯換算的分子量，算出上述重量平均分子量。

【0193】(E)成分的分子量分布(Mw/Mn)並無特別限定，但較佳為1以上4以下，更佳為1~3.5。若分子量分布為4以下，則有硬化物之相容性更提高的傾向。此外，可藉由從利用凝膠滲透層析法(GPC)之標準聚苯乙烯換算的分子量所算出的重量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)，而算出上述分子量分布。

【0194】(E)成分在25℃下的黏度並無特別限定，但較佳為100mPa·s以上，更佳為500mPa·s以上。若黏度為100mPa·s以上，則有容易製備或處理硬化性樹脂組成物的傾向。另一方面，該黏度的上限並無特別限定，但較佳為50000mPa·s，更佳為10000mPa·s。若黏度為50000mPa·s以下，則有相容性提高的傾向。此外，25℃下的黏度，可以與上述(A)成分相同的條件進行測量。

【0195】(E)成分可藉由習知或慣用的方法進行製造，其製造方法，例如，可根據日本特開2012-140617號公報所記載的方法等，藉由含有包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團的聚有機矽氧烷與具有SiH基之聚有機矽氧烷的矽氫化反應而製造。原料的含有包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團的聚有機矽氧烷與具有SiH基之聚有機矽氧烷，可藉由習知或慣用的聚矽氧烷之製造方法進行製造，並無特別限定，與上述(A)成分之製造方法相同地，可藉

由使1種或2種以上的水解性矽烷化合物進行水解及縮合的方法而製造，又，亦可使用市售品。

又，作為包含(E)成分的產品，例如，可取得商品名「ETERLED GS5145」、「ETERLED GS5135」、「ETERLED GS5120」(皆為長興材料工業(股)製)等。

【0196】此外，在本發明之硬化性樹脂組成物中，(E)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

組合使用2種以上(E)成分的情況下，上述d1~d6、r1~r5等，可為因應各自(E)成分之摻合比例的平均值。

【0197】此外，(E)成分於分子內只要具有1個以上之包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團即可，亦可進一步具有氫矽基。

【0198】本發明之硬化性樹脂組成物包含(E)成分的情況下，其含量(摻合量)並無特別限定，相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，較佳為1~50重量%，更佳為1~40重量%，再佳為5~30重量%。藉由使含量為1重量%以上，而有硬化物的強韌性、透明性更提高的傾向。

【0199】本發明之硬化性樹脂組成物中(E)成分相對於(A)成分的含量(摻合量)並無特別限定，相對於(A)成分100重量份，較佳為1~200重量份，更佳為5~100重量份，再佳為10~50重量份。藉由使含量為1重量份以上，而有硬化物的強韌性、透明性更提高的傾向。

#### 【0200】[(F)成分]

本發明之硬化性樹脂組成物可包含：選自包含羧酸

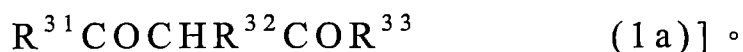
鋅及鋅β二酮錯合物之群組的至少1種鋅化合物(有時僅稱為「(F)成分」)。本發明之硬化性樹脂組成物藉由包含上述(F)成分，而有特別是對H<sub>2</sub>S氣體等腐蝕性氣體的阻隔性提高的傾向。此外，(F)成分可單獨使用1種或組合使用2種以上。

【0201】作為(F)成分中的羧酸鋅，可列舉例如：環烷酸鋅、辛酸鋅、乙醯乙酸鋅、(甲基)丙烯酸鋅、新癸酸鋅等，較佳為環烷酸鋅、辛酸鋅，更佳為辛酸鋅。

【0202】作為(F)成分中的鋅β二酮錯合物，較佳為以下式(1)表示之鋅β二酮錯合物。



[式中，L1及L2係相同或相異，表示以下式(1a)表示之β-二酮、或者β-酮酯之陰離子或烯醇鹽陰離子：



【0203】式(1a)中，R<sup>31</sup>表示取代或未取代之C<sub>1-30</sub>烷基，作為C<sub>1-30</sub>烷基較佳為C<sub>1-20</sub>烷基，更佳為C<sub>2-15</sub>烷基，再佳為C<sub>3-10</sub>烷基，特佳為具有分支鏈之C<sub>3-10</sub>烷基。作為具有分支鏈之C<sub>3-10</sub>烷基，可列舉：異丙基、異丁基、第三丁基、第二丁基、異戊基、第三戊基、異己基、第三己基、異庚基、第三庚基、異辛基、第三辛基、2-乙基己基、異壬基、異癸基等。該等基團中，最佳為異丙基、異丁基、第三丁基、第二丁基、異戊基、第三戊基。作為上述取代基，可列舉：鹵素原子、羥基、羧基等。

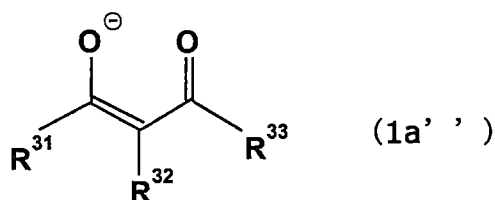
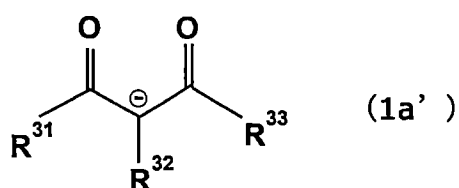
【0204】式(1a)中，R<sup>32</sup>表示氫原子、或者取代或未取代之C<sub>1-30</sub>烷基，作為C<sub>1-30</sub>烷基，較佳為上述R<sup>31</sup>所列舉之

基團， $R^{32}$ 中最佳之基團為氫原子。上述取代基與上述 $R^{31}$ 所列舉者相同。

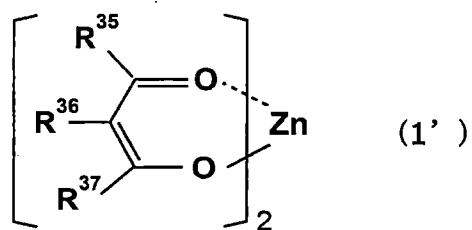
【0205】式(1a)中， $R^{33}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基、取代或未取代之芳香族雜環基、或 $-OR^{34}$ 基。上述 $R^{34}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基。作為該等 $C_{1-30}$ 烷基，較佳為與上述 $R^{31}$ 所列舉者相同之基團。作為上述芳香族雜環基，可列舉例如：吡啶基、嘧啶基、吡啶基、嗒吡基、吡嗪基、三吡基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、噁唑基、噻唑基、咪唑基等。上述取代基與上述 $R^{31}$ 所列舉者相同。上述 $R^{31}$ 及 $R^{32}$ 可互相鍵結而形成環，上述 $R^{32}$ 及 $R^{33}$ 可互相鍵結而形成環。

【0206】此外，上式(1a)之 $\beta$ -二酮、或者 $\beta$ -酮酯之陰離子或烯醇鹽陰離子中的陰離子為以式(1a')表示之結構，烯醇鹽陰離子為以式(1a'')表示之結構。式(1a')及式(1a'')中的 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ 及 $R^{33}$ 與上述相同。

【0207】



【0208】其中，作為鋅 $\beta$ 二酮錯合物，較佳為以下式(1')表示之化合物。



[式(1')中， $R^{35}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基， $R^{36}$ 表示氫原子、或者取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基， $R^{37}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基、取代或未取代之芳香族雜環基、或 $-OR^{38}$ 基； $R^{38}$ 表示取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基； $R^{35}$ 及 $R^{36}$ 可互相鍵結而形成環， $R^{36}$ 及 $R^{37}$ 可互相鍵結而形成環]。

【0209】作為上述 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 及 $R^{38}$ 中的取代或未取代之 $C_{1-30}$ 烷基的 $C_{1-30}$ 烷基，較佳為上述 $R^{31}$ 所列舉之基團，上述芳香族雜環基為與上述 $R^{33}$ 所列舉者相同之基團，上述取代基與上述 $R^{31}$ 所列舉之基團相同。

【0210】作為上述鋅 $\beta$ 二酮錯合物，其中，特佳為雙乙醯丙酮鋅、雙(辛烷-2,4-二酮酸)鋅、雙(2,2,7-三甲基-3,5-辛二酮酸)鋅、雙二-三甲基乙醯基甲烷鋅。

【0211】在本發明之硬化性樹脂組成物中，羧酸鋅可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。又，鋅 $\beta$ 二酮錯合物可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。再者，可組合羧酸鋅之至少1種與鋅 $\beta$ 二酮錯合物之至少1種來使用。

此外，作為羧酸鋅或鋅 $\beta$ 二酮錯合物，亦可使用市售品。

【0212】上述(F)成分並無特別限定，但從對腐蝕性氣體之阻隔性的觀點來看，鋅含量相對於(F)成分總重量(100重量%)，例如，較佳為2~30重量%，更佳為4~25

重量%，特佳為6～20重量%。

【0213】本發明之硬化性樹脂組成物包含(F)成分的情況下，其含量並無特別限定，相對於上述(A)成分與上述(B)成分之合計量(100重量份)為0.01重量份以上且小於1重量份，較佳為0.03重量份以上且小於0.8重量份，更佳為0.05重量份以上且小於0.6重量份。若上述(F)成分的含量小於0.01重量份，則有對H<sub>2</sub>S氣體之阻隔性降低的情況。另一方面，若上述(F)成分的含量為0.1重量份以上，則有對SO<sub>x</sub>氣體之阻隔性降低的情況。藉由上述(F)成分的含量在上述範圍內，而耐H<sub>2</sub>S腐蝕性及耐SO<sub>x</sub>腐蝕性優異。特別是若在上述範圍內使用辛酸鋅(特別是鋅含量為2～30重量%的辛酸鋅)作為上述(F)成分，則可得到耐SO<sub>x</sub>腐蝕性優異、耐H<sub>2</sub>S腐蝕性明顯優異的硬化物。

【0214】本發明之硬化性樹脂組成物包含上述(F)成分的情況下，其含量並無特別限定，例如，相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，較佳為0.01～1重量%，更佳為0.05～0.5重量%。

#### 【0215】[(G)成分]

本發明之硬化性樹脂組成物可包含：分子內具有1個以上之烯基及1個以上之芳基的梯型聚有機矽倍半氧烷(有時稱為「(G)成分」)。本發明之硬化性樹脂組成物藉由包含(G)成分，而有硬化物的硫阻隔性(特別是SO<sub>x</sub>阻隔性)、柔軟性、耐熱衝擊性明顯提高的傾向。作為(G)成分，可使用分子內具有1個以上(較佳為2個以上)之烯基與1個以上(較佳為2～50個)之芳基、且具有梯狀結構

之 -Si-O-Si- 骨架的聚有機矽倍半氧烷，並無特別限定。

【0216】作為(G)成分於分子內所具有之烯基、芳基，可列舉與上述作為(A)成分於分子內所具有之烯基、芳基者所列舉者相同者。(G)成分所具有之烯基、芳基並無特別限定，但較佳為鍵結於矽原子之基團。

作為(G)成分於分子內所具有之烯基及芳基以外之鍵結於矽原子的基團並無特別限定，但可列舉例如氫原子、有機基等。作為有機基，可列舉例如：上述一價之取代或未取代烴基等。此外，在本說明書中，「鍵結於矽原子之基團」，通常係指不含矽原子之基團。其中，較佳為烷基(特別是甲基)。

又，(G)成分可具有羥基、烷氧基作為鍵結於矽原子之基團。

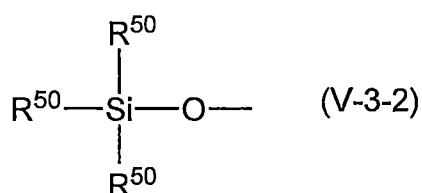
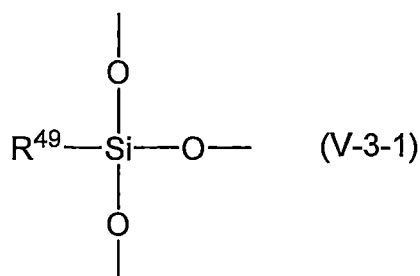
【0217】烯基在該(G)成分整體(100重量%)中所占的比例，只要控制在分子內為1個以上的範圍內，則並無特別限定，例如為2.0~10.0重量%，較佳為3.0~5.0重量%。芳基之比例，只要控制在分子內為1個以上的範圍，則並無特別限定，例如為10.0~30.0重量%，較佳為10.0~20.0重量%。烷基之比例並無特別限定，例如為20.0~35.0重量%，較佳為20.0~30.0重量%。此外，例如可藉由NMR光譜(例如<sup>1</sup>H-NMR光譜)測量等，而算出(G)成分中的烯基、芳基、烷基之比例。

【0218】作為(G)成分的特佳態樣，可列舉例如下述梯型聚有機矽倍半氧烷(a)、梯型聚有機矽倍半氧烷(b)。然而，(G)成分並不限定於以下梯型聚有機矽倍半氧烷。

• 梯型聚有機矽倍半氧烷(a)：分子內具有2個以上之烯基及1個以上之芳基的梯型聚有機矽倍半氧烷。

• 梯型聚有機矽倍半氧烷(b)：於具有梯狀結構之聚有機矽倍半氧烷的分子鏈末端之一部分或全部具有包含以式(V-3-1)表示之構成單元(T單元)及以式(V-3-2)表示之構成單元(M單元)的聚有機矽倍半氧烷殘基(有時稱為「聚有機矽倍半氧烷殘基(a)」)的梯型聚有機矽倍半氧烷。

**【0219】**



**【0220】** • 梯型聚有機矽倍半氧烷(a)

梯型聚有機矽倍半氧烷(a)具有梯狀結構可自在FT-IR光譜中，分別於 $1050\text{cm}^{-1}$ 附近(例如 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$ )與 $1150\text{cm}^{-1}$ 附近(例如超過 $1100\text{cm}^{-1}$ 且為 $1200\text{cm}^{-1}$ 以下)具有固有吸收峰值(亦即，在 $1000\sim 1200\text{cm}^{-1}$ 中具有至少2個吸收峰值)來確認[參考文獻：R. H. Raney, M. Itoh, A. Sakakibara and T. Suzuki, Chem. Rev. 95, 1409(1995)]。此外，FT-IR光譜，例如可藉由下

述裝置及條件進行測量。

測量裝置：商品名「FT-720」(堀場製作所(股)製)

測量方法：穿透法

解析能力： $4\text{cm}^{-1}$

測量波數區域： $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$

累積次數：16次

【0221】然而，梯型聚有機矽倍半氧烷(a)可為除了梯狀結構以外，更具有籠狀結構或隨機結構等的其他矽倍半氧烷結構者。

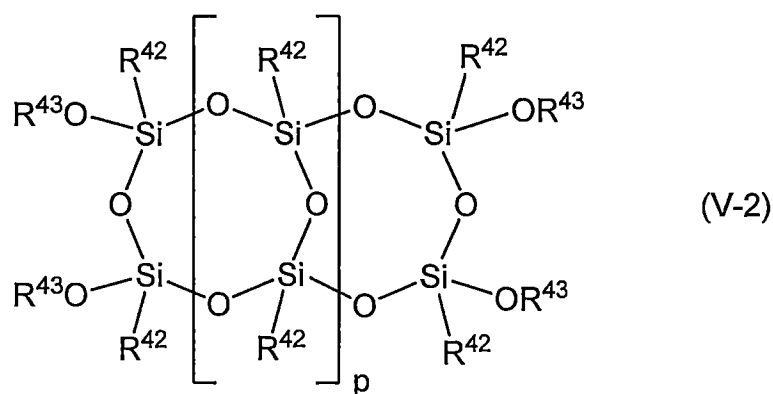
【0222】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)在氮氣環境下的5%重量減少溫度( $T_{d5}$ )並無特別限定，但較佳為 $150^{\circ}\text{C}$ 以上，更佳為 $240^{\circ}\text{C}$ 以上，再佳為 $260\sim 500^{\circ}\text{C}$ ，特佳為 $262^{\circ}\text{C}$ 以上，最佳為 $265^{\circ}\text{C}$ 以上。若5%重量減少溫度小於 $150^{\circ}\text{C}$ (特別是小於 $240^{\circ}\text{C}$ )，則根據用途而有無法滿足所要求之耐熱性的情況。此外，5%重量減少溫度，係在以一定的升溫速度進行加熱時，比加熱前的重量減少5%之時間點的溫度，其係耐熱性的指標。上述5%重量減少溫度，可藉由TGA(熱重量分析)，在氮氣環境下、升溫速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的條件下進行測量。

【0223】雖並無特別限定，但梯型聚有機矽倍半氧烷(a)在室溫( $25^{\circ}\text{C}$ )下較佳為液體。具體而言，其在 $25^{\circ}\text{C}$ 下的黏度並無特別限定，但較佳為 $30000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下(例如 $1\sim 30000\text{Pa}\cdot\text{s}$ )，更佳為 $25000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，再佳為 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。上述黏度，可使用黏度計(商品名「MCR301」，AntonPaar公司製)，在擺動角5%、頻率 $0.1\sim 100(1/\text{s})$

、溫度：25℃的條件下進行測量。

【0224】作為梯型聚有機矽倍半氧烷(a)，可列舉例如以下式(V-2)表示的梯型聚有機矽倍半氧烷。

【0225】



【0226】上式(V-2)中， $R^{42}$ 係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基。作為 $R^{42}$ 之具體例，可列舉上述一價之取代或未取代烴基(亦包含烯基及芳基)。

【0227】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)，較佳為具有芳基作為上式(V-2)中之烯基以外的 $R^{42}$ ，可進一步具有烷基(較佳為甲基)。

【0228】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)的上式(V-2)中的 $R^{42}$ 之總量(100重量%)中，芳基、烯基及烷基之比例(合計含量)並無特別限定，但較佳為50~100重量%，更佳為70~100重量%，再佳為80~100重量%。

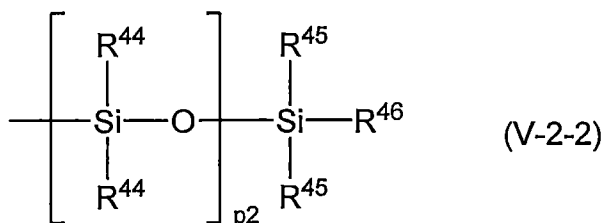
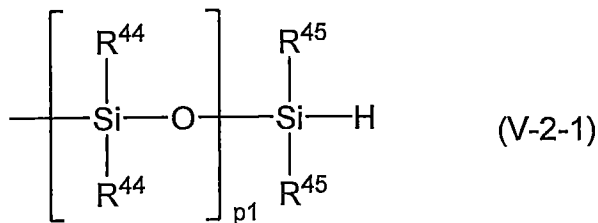
【0229】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)的上式(V-2)中的 $R^{42}$ 之總量(100莫耳%)中，芳基(較佳為苯基)之比例(含量)並無特別限定，但較佳為30~90莫耳%，更佳為40~80莫耳%，再佳為50~70莫耳%。梯型聚有機矽倍半氧烷(a)的上式(V-2)中的 $R^{42}$ 之總量(100重量%)中，烯基之比例(

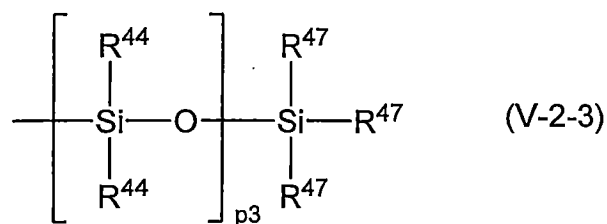
含量)並無特別限定，但較佳為5~30莫耳%，更佳為10~25莫耳%，再佳為15~20莫耳%。梯型聚有機矽倍半氧烷(a)的上式(V-2)中的R<sup>42</sup>之總量(100莫耳%)中，烷基之比例(含量)並無特別限定，但較佳為0~90莫耳%，更佳為1~80莫耳%，再佳為5~70莫耳%。

【0230】此外，例如可藉由NMR光譜(例如<sup>1</sup>H-NMR光譜)測量等，而算出梯型聚有機矽倍半氧烷(a)的上式(V-2)中的R<sup>42</sup>之組成(例如芳基、烯基、烷基之比例等)。

【0231】上式(V-2)中，R<sup>43</sup>為鍵結於梯狀結構之分子鏈末端的基團(以下有時稱為「末端基」)，其係相同或相異，表示氫原子、烷基、以下式(V-2-1)表示的一價之基團、以下式(V-2-2)表示的一價之基團或以下式(V-2-3)表示的一價之基團。

【0232】





【0233】上式(V-2-1)中， $\text{R}^{44}$ 係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基。作為 $\text{R}^{44}$ 之具體例，可列舉上述一價之取代或未取代烴基(亦包含烯基)，其中較佳為烷基。又，上式(V-2-1)中， $\text{R}^{45}$ 係相同或相異，為一價之取代或未取代烴基。作為 $\text{R}^{45}$ 之具體例，可列舉上述一價之取代或未取代烴基(亦包含烯基)，其中較佳為烷基。上式(V-2-1)中， $p1$ 表示0以上之整數。作為 $p1$ 較佳為0~5，更佳為0~3，再佳為0。

【0234】上式(V-2-2)中， $\text{R}^{44}$ 與式(V-2-1)中的 $\text{R}^{44}$ 相同，其係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基。作為 $\text{R}^{44}$ ，其中較佳為烷基。又，上式(V-2-2)中， $\text{R}^{45}$ 與式(V-2-1)中的 $\text{R}^{45}$ 相同，其係相同或相異，為一價之取代或未取代烴基。作為 $\text{R}^{45}$ ，其中較佳為烷基。上式(V-2-2)中， $\text{R}^{46}$ 為烯基，其中較佳為乙烯基。又，上式(V-2-2)中， $p2$ 表示0以上之整數。作為 $p2$ 較佳為0~5，更佳為0~3，再佳為0。

【0235】上式(V-2-3)中， $\text{R}^{44}$ 與式(V-2-1)中的 $\text{R}^{44}$ 相同，其係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基。作為 $\text{R}^{44}$ ，其中較佳為烷基。又，上式(V-2-3)中， $\text{R}^{47}$ 係相同或相異，為一價之飽和脂肪族烴基，可列舉例如：烷基、環烷基等，其中較佳為烷基(特別是甲基

)。上式(V-2-3)中， $p_3$ 表示0以上之整數。作為 $p_3$ 較佳為0~5，更佳為0~3，再佳為0。

【0236】上式(V-2)中， $p$ 表示0以上之整數。上述 $p$ 通常為0以上之偶數(例如2以上之偶數)。梯型聚有機矽倍半氧烷(a)特佳為含有 $p$ 為1以上(特別是2以上)的成分作為必要成分。

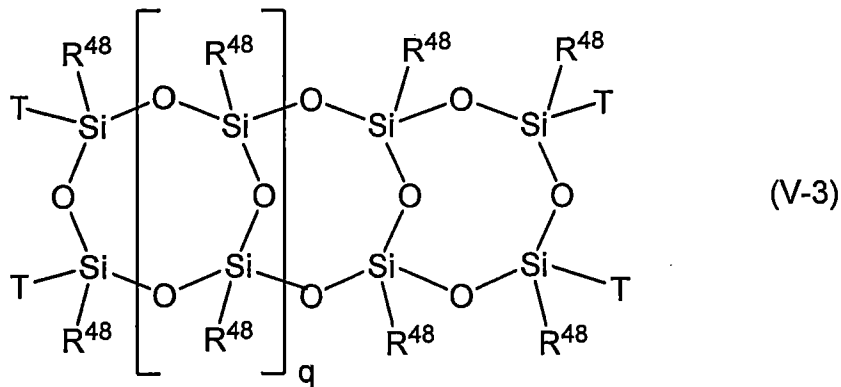
【0237】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)於分子內具有2個以上的烯基。作為梯型聚有機矽倍半氧烷(a)所具有之烯基，特佳為乙烯基。梯型聚有機矽倍半氧烷(a)係以式(V-2)所表示的情況下，可列舉例如：式(V-2)中的 $R^{42}$ 之任一個為烯基者、具有 $R^{44}$ 及 $R^{45}$ 之任一個為烯基的以式(V-2-1)表示的一價之基團者、具有以式(V-2-2)表示的一價之基團者、具有 $R^{44}$ 之任一個為烯基的以式(V-2-3)表示的一價之基團者等。

【0238】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)，可藉由周知慣用的方法進行製造，並無特別限定，例如，可藉由日本特開平4-28722號公報、日本特開2010-518182號公報、日本特開平5-39357號公報、日本特開2004-99872號公報、國際公開第1997/007156號、日本特開平11-246662號公報、日本特開平9-20826號公報、國際公開第2006/033147號、日本特開2005-239829號公報、國際公開第2013/176238號等的文獻所揭示的方法等而製造。

【0239】· 梯型聚有機矽倍半氧烷(b)

梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中具有梯狀結構的聚有機矽倍半氧烷，例如係以下式(V-3)所表示。

【0240】



【0241】在上式(V-3)中， $q$ 表示1以上之整數(例如1~5000)，較佳為1~2000之整數，再佳為1~1000之整數。式(V-3)中的 $R^{48}$ 係相同或相異，為氫原子、或者一價之取代或未取代烴基。T表示末端基。

【0242】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中直接鍵結於上述聚有機矽倍半氧烷中之矽原子的基團(例如，式(V-3)中的 $R^{48}$ )並無特別限定，但一價之取代或未取代烴基相對於上述基團之總量(100莫耳%)所占的比例較佳為50莫耳%以上，更佳為80莫耳%以上，再佳為90莫耳%以上。特別是取代或未取代之 $C_{1-10}$ 烷基(特別是甲基、乙基等的 $C_{1-4}$ 烷基)、取代或未取代之 $C_{6-10}$ 芳基(特別是苯基)、取代或未取代之 $C_{7-10}$ 芳烷基(特別是苯甲基)的合計量相對於上述基團的總量(100莫耳%)較佳為50莫耳%以上，更佳為80莫耳%以上，再佳為90莫耳%以上。

【0243】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)，係於上述具有梯狀結構之聚有機矽倍半氧烷的分子鏈末端之一部分或全部具有聚有機矽倍半氧烷殘基(a)。上述聚有機矽倍半氧

烷係以上式(V-3)表示的情況下，梯型聚有機矽倍半氧烷(b)係式(V-3)中的T之一部分或全部被上述聚有機矽倍半氧烷殘基(a)所取代者。

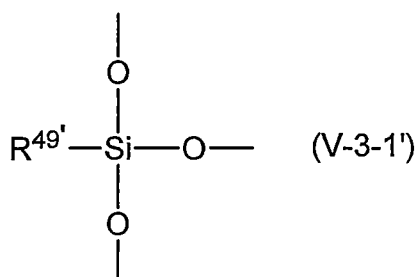
【0244】上述聚有機矽倍半氧烷殘基(a)，如上所述，係至少包含以式(V-3-1)表示之構成單元及式(V-3-2)表示之構成單元的殘基。

【0245】上式(V-3-1)中的 $R^{49}$ 表示烯基。作為上述烯基，可列舉上述具體例，其中較佳為 $C_{2-10}$ 烯基，更佳為 $C_{2-4}$ 烯基，再佳為乙烯基。

【0246】上式(V-3-2)中的 $R^{50}$ 係相同或相異，表示一價之取代或未取代烴基。作為上述取代或未取代烴基，可列舉上述一價之取代或未取代烴基(亦包含烯基)。作為 $R^{50}$ ，其中較佳為烷基，更佳為 $C_{1-20}$ 烷基，再佳為 $C_{1-10}$ 烷基，特佳為 $C_{1-4}$ 烷基，最佳為甲基。特佳為式(V-3-2)中的 $R^{50}$ 皆為甲基。

【0247】上述聚有機矽倍半氧烷殘基(a)，除了以上式(V-3-1)表示之構成單元與以上式(V-3-2)表示之構成單元以外，亦可具有例如以下式(V-3-1')表示之構成單元。

【0248】



【0249】上式(V-3-1')中的 $R^{49'}$ 表示除了烯基以外的

一價之基團。具體而言，可列舉例如：氫原子、鹵素原子、除了烯基以外的一價之有機基、一價的含氧原子之基團、一價的含氮原子之基團或一價的含硫原子之基團等。

【0250】上述聚有機矽倍半氧烷殘基(a)中，式(V-3-1)中所示的與3個氧原子鍵結的矽原子之量並無特別限定，相對於構成聚有機矽倍半氧烷殘基(a)之矽原子的總量(100莫耳%)，較佳為20~80莫耳%，更佳為25~60莫耳%。若含量小於20莫耳%，則有梯型聚有機矽倍半氧烷(b)所具有之烯基的量變得不充分，而無法充分得到硬化物硬度的情況。另一方面，若含量超過80莫耳%，則梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中殘留大量的矽烷醇基或水解性矽基，故有無法以液狀得到梯型聚有機矽倍半氧烷(b)的情況。再者，生成物中進行縮合反應而分子量變化，故有保存穩定性變差的情況。

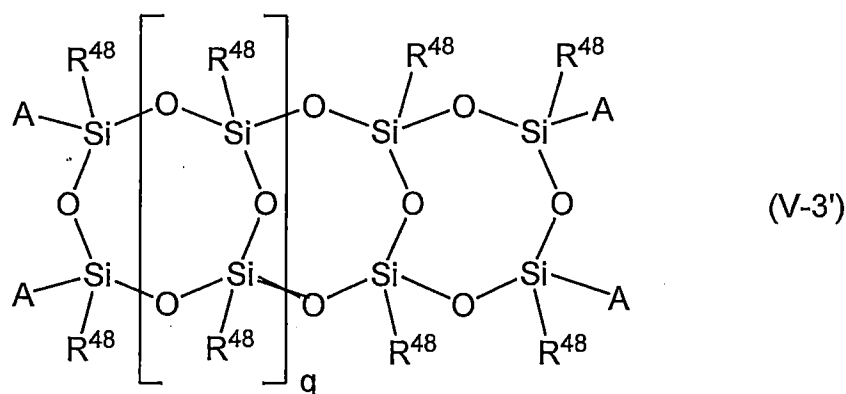
【0251】上述聚有機矽倍半氧烷殘基(a)中，式(V-3-2)中所示的與1個氧原子鍵結的矽原子之量並無特別限定，相對於構成聚有機矽倍半氧烷殘基(a)之矽原子的總量(100莫耳%)，較佳為20~85莫耳%，更佳為30~75莫耳%。若含量小於20莫耳%，則有梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中容易殘留矽烷醇基或水解性矽基，無法以液狀得到梯型聚有機矽倍半氧烷(b)的情況。再者，生成物中進行縮合反應而分子量變化，故有保存穩定性變差的情況。另一方面，若含量超過85莫耳%，則有梯型聚有機矽倍半氧烷(b)所具有之烯基的量變得不充分，而無法充分得到

硬化物硬度的情況。

【0252】作為上述聚有機矽倍半氧烷殘基(a)所具有的Si-O-Si結構(骨架)並無特別限定，可列舉例如：梯狀結構、籠狀結構、隨機結構等。

【0253】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)，例如可以下式(V-3')表示。作為式(V-3')中的 $q$ 、 $R^{48}$ ，係例示與上式(V-3)相同者。式(V-3')中的A表示聚有機矽倍半氧烷殘基(a)、或者羥基、鹵素原子、烷氧基或醯氧基，A之一部分或全部為聚有機矽倍半氧烷殘基(a)。4個A各自可相同，亦可相異。此外，式(V-3')中的複數(2~4個)A為聚有機矽倍半氧烷殘基(a)的情況下，各A可互相鍵結或透過1個以上的Si-O-Si鍵與其他以式(V-3')表示之分子所具有的A鍵結。

【0254】



【0255】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中分子內之烯基的數量只要為2個以上，則並無特別限定，但較佳為2~50個，更佳為2~30個。藉由在上述範圍內具有烯基，而有容易得到耐熱性等各種物性、抗龜裂性、對硫化物之阻隔性優異的硬化物的傾向。此外，例如可藉由 $^1\text{H-NMR}$

光譜測量等而算出烯基之數量。

【0256】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中之烯基的含量並無特別限定，但較佳為0.7~5.5mmol/g，更佳為1.1~4.4mmol/g。又，梯型聚有機矽倍半氧烷(b)所包含之烯基的比例(重量基準)並無特別限定，但在乙烷基換算下較佳為2.0~15.0重量%，更佳為3.0~12.0重量%。

【0257】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中分子內之芳基的數量只要為1個以上，則並無特別限定，但較佳為2~50個，更佳為2~30個。藉由在上述範圍內具有芳基，而有容易得到耐熱性等各種物性、抗龜裂性、對硫化物之阻隔性優異的硬化物的傾向。此外，例如可藉由<sup>1</sup>H-NMR光譜測量等而算出芳基之數量。

【0258】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)中芳基的含量並無特別限定，但較佳為0.7~5.5mmol/g，更佳為1.1~4.4mmol/g。又，梯型聚有機矽倍半氧烷(b)所包含之芳基的比例(重量基準)並無特別限定，但在乙烷基換算下較佳為2.0~15.0重量%，更佳為3.0~12.0重量%。

【0259】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)及梯型聚有機矽倍半氧烷(b)的重量平均分子量(Mw)並無特別限定，但較佳為100~80萬，更佳為200~10萬，再佳為300~1萬，特佳為500~8000，最佳為1700~7000。若Mw小於100，則有硬化物的耐熱性降低的情況。另一方面，若Mw超過80萬，則有與其他成分之相容性降低的情況。此外，可從利用凝膠滲透層析法之標準聚苯乙烯換算的分子量算出上述Mw。

【0260】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)及梯型聚有機矽倍半氧烷(b)之數量平均分子量( $M_n$ )並無特別限定，但較佳為80~80萬，更佳為150~10萬，再佳為250~1萬，特佳為400~8000，最佳為1500~7000。若 $M_n$ 小於80，則有硬化物的耐熱性降低的情況。另一方面，若 $M_n$ 超過80萬，則有與其他成分之相容性降低的情況。此外，可從利用凝膠滲透層析法之標準聚苯乙烯換算的分子量算出上述 $M_n$ 。

【0261】梯型聚有機矽倍半氧烷(a)及梯型聚有機矽倍半氧烷(b)利用凝膠滲透層析法之標準聚苯乙烯換算的分子量分散度( $M_w/M_n$ )並無特別限定，但較佳為1.00~1.40，更佳為1.35以下(例如1.05~1.35)，再佳為1.30以下(例如1.10~1.30)。若分子量分散度超過1.40，則有例如低分子矽氧烷增加，硬化物的黏附性或疏阻隔性等降低的傾向。另一方面，例如藉由使分子量分散度為1.05以上，而有在室溫下容易成為液體(液狀)，使用性提高的情況。

【0262】此外，梯型聚有機矽倍半氧烷(a)及梯型聚有機矽倍半氧烷(b)之數量平均分子量、分子量分散度，可藉由下述裝置及條件進行測量。

Alliance HPLC System 2695(Waters製)

Refractive Index Detector 2414(Waters製)

管柱 : Tskgel GMH<sub>HR</sub>-M×2(Tosoh(股)製)

保護管柱 : Tskgel guard column H<sub>HR</sub>L(Tosoh(股)製)

管柱烘箱 : COLUMN HEATER U-620(Sugai製)

溶劑 : THF

測量溫度 : 40°C

分子量 : 標準聚苯乙烯換算

【0263】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)在常溫(約25°C)下較佳為液體。更具體而言，其在23°C下的黏度較佳為100~100000mPa·s，更佳為500~10000mPa·s，再佳為1000~8000mPa·s。若黏度小於100mPa·s，則有硬化物的耐熱性降低的情況。另一方面，若黏度超過100000mPa·s，則有難以製備或處理硬化性樹脂組成物的情況。此外，在23°C下的黏度，可使用流變儀(商品名「Physica UDS-200」，Anton Paar公司製)與錐板(圓錐直徑：16mm、錐角=0°)，在溫度：23°C、旋轉數：8rpm的條件下進行測量。

【0264】梯型聚有機矽倍半氧烷(b)之製造方法並無特別限定，可列舉例如下述方法：在具有梯狀結構、且分子鏈末端具有矽烷醇基及/或水解性矽基(矽烷醇基及水解性矽基之任一者或兩者)的聚有機矽倍半氧烷之分子鏈末端，形成上述矽倍半氧烷殘基(a)。具體而言，可藉由國際公開第2013/176238號等文獻所揭示的方法等而製造。

【0265】此外，在本發明之硬化性樹脂組成物中，(G)成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。

【0266】本發明之硬化性樹脂組成物，從硬化物之疏阻隔性與強度(樹脂強度)、柔軟性、耐熱衝擊性的觀點來看，較佳為包含(G)成分，更佳為包含梯型聚有機矽倍

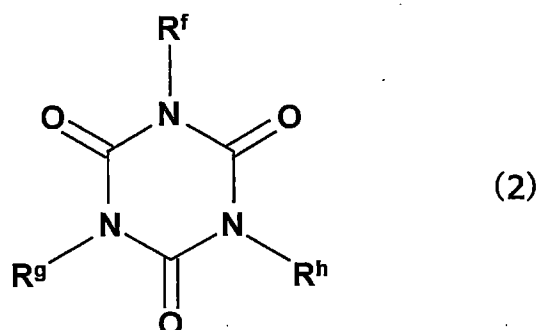
半氧烷(a)及/或梯型聚有機矽倍半氧烷(b)。

【0267】本發明之硬化性樹脂組成物包含(G)成分的情況下，本發明之硬化性樹脂組成物中(G)成分的含量(摻含量)並無特別限定，相對於(A)成分及(B)成分之合計100重量份，較佳為0.05~50重量份，更佳為0.1~45重量份，再佳為0.2~40重量份。又，雖無特別限定，但相對於硬化性樹脂組成物(100重量%)，上述(G)成分的含量(摻含量)較佳為0.01~20重量%，更佳為0.05~15重量%，再佳為0.1~10重量%。藉由將上述(G)成分的含量控制在上述範圍內，而有硬化物的疏阻隔性、柔軟性、耐熱衝擊性明顯提高的傾向。

【0268】[異三聚氰酸酯化合物(H)]

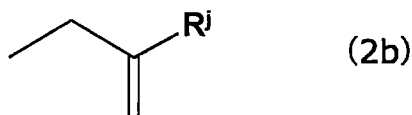
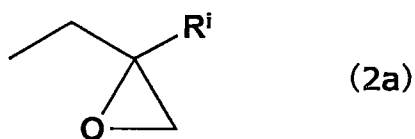
本發明之硬化性樹脂組成物可包含以下式(2)表示的異三聚氰酸酯化合物(有時僅稱為「異三聚氰酸酯化合物(H)」)。本發明之硬化性樹脂組成物包含異三聚氰酸酯化合物(H)的情況下，有硬化物對於被附著體的黏附性更提高、且對腐蝕性氣體的阻隔性變得更高的傾向。

【0269】



【0270】式(2)中， $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 係相同或相異，表示以式(2a)表示之基團或以式(2b)表示之基團。其中， $R^f$ 、 $R^g$

及  $R^h$  之中至少 1 個為以式 (2b) 表示之基團。



【0271】式 (2a) 中， $R^i$  表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-8}$  烷基。作為直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-8}$  烷基，可列舉例如：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、乙基己基等。上述烷基之中，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基等的直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-3}$  烷基。其中，作為  $R^i$ ，特佳為氫原子。

【0272】此外，式 (2) 中的  $R^f$ 、 $R^g$  及  $R^h$  之中 2 個為以式 (2a) 表示之基團的情況下，該等以式 (2a) 表示之基團可相同，亦可相異。又，異三聚氰酸酯化合物 (H) 亦可不具有以式 (2a) 表示之基團。

【0273】式 (2b) 中， $R^j$  表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-8}$  烷基。作為直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-8}$  烷基，可列舉例如：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、乙基己基等。上述烷基之中，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基等的直鏈或分支鏈狀之  $C_{1-3}$  烷基。其中，作為  $R^j$ ，特佳為氫原子。

【0274】此外，式 (2) 中的  $R^f$ 、 $R^g$  及  $R^h$  之中 2 個或 3 個為以式 (2b) 表示之基團的情況下，該等以式 (2b) 表示之基團可相同，亦可相異。

【0275】作為異三聚氰酸酯化合物(H)，可列舉例如：式(2)中的 $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 之中1個為以式(2b)表示之基團的化合物(有時稱為「異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油酯化合物」)、式(2)中的 $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 之中2個為以式(2b)表示之化合物(有時稱為「異三聚氰酸二烯丙基單縮水甘油酯化合物」)、式(2)中的 $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 全部為以式(2b)表示之化合物(有時稱為「異三聚氰酸三烯丙酯化合物」)。

【0276】作為上述異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油酯化合物，具體而言，可列舉例如：異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油酯、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)-3,5-二縮水甘油酯、異三聚氰酸1-(2-甲基丙烯基)-3,5-雙(2-甲基環氧丙基)酯等。

【0277】作為上述異三聚氰酸二烯丙基單縮水甘油酯化合物，具體而言，可列舉例如：異三聚氰酸二烯丙基單縮水甘油酯、異三聚氰酸1,3-二烯丙基-5-(2-甲基環氧丙基)酯、異三聚氰酸1,3-雙(2-甲基丙烯基)-5-縮水甘油酯、異三聚氰酸1,3-雙(2-甲基丙烯基)-5-(2-甲基環氧丙基)酯等。

【0278】作為上述異三聚氰酸三烯丙酯化合物，具體而言，可列舉例如：異三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸參(2-甲基丙烯基)酯等。

【0279】在本發明之硬化性樹脂組成物中，異三聚氰酸酯化合物(H)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。此外，異三聚氰酸酯化合物(H)亦可從市售品取得。

【0280】異三聚氰酸酯化合物(H)為具有以式(2a)表示之基團者的情況下，例如，亦可使其與醇或酸酐等的與環氧基反應之化合物進行反應，改質後再使用。

【0281】異三聚氰酸酯化合物(H)具有以式(2b)表示之基團，因此，例如亦可預先與具有氫矽基之化合物反應(矽氫化反應)後再使用。例如，可使用使上述異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油酯化合物與上述梯型矽倍半氧烷(G)在矽氫化觸媒的存在下進行反應者，作為本發明之硬化性樹脂組成物的構成成分。

【0282】從提高與其他成分之相容性的觀點來看，異三聚氰酸酯化合物(H)亦可預先與下述矽烷偶合劑(I)混合後再摻合至其他成分。

【0283】本發明之硬化性樹脂組成物包含異三聚氰酸酯化合物(H)的情況下，相對於硬化性樹脂組成物(100重量%)，本發明之硬化性樹脂組成物中異三聚氰酸酯化合物(H)的含量(摻含量)較佳為0.01~6重量%，更佳為0.05~4重量%，再佳為0.08~3重量%。藉由使異三聚氰酸酯化合物(H)的含量為0.01重量%以上，而有硬化物對腐蝕性氣體的阻隔性、對被附著體的黏附性更提高的傾向。另一方面，藉由使異三聚氰酸酯化合物(H)的含量為6重量%以下，而有容易抑制在硬化性樹脂組成物中起因於異三聚氰酸酯化合物(H)之固體析出的傾向。

#### 【0284】[矽烷偶合劑(I)]

本發明之硬化性樹脂組成物可包含矽烷偶合劑(I)。在包含矽烷偶合劑(I)的情況下，特別有硬化物對於被附

著體之黏附性更提高的傾向。再者，矽烷偶合劑(I)與異三聚氰酸酯化合物(H)(特別是異三聚氰酸單烯丙基二縮水甘油酯化合物)或上述梯型矽倍半氧烷(G)等的相容性良好，故特別可提高異三聚氰酸酯化合物(H)等對於其他成分的相容性。具體而言，例如使用異三聚氰酸酯化合物(H)的情況下，若預先形成異三聚氰酸酯化合物(H)與矽烷偶合劑(I)的組成物，再與其他成分摻合，則容易得到均勻的硬化性樹脂組成物。

【0285】作為矽烷偶合劑(I)，可使用習知或慣用的矽烷偶合劑，可列舉例如：3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷等含有環氧基之矽烷偶合劑；N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-2-(胺基乙基)-3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-胺基丙基三甲氧基矽烷、3-胺基丙基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苯甲基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷之鹽酸鹽、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷等含有胺基之矽烷偶合劑；四甲氧基矽烷、四乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基參(甲氧基乙氧基矽烷)、苯基三甲氧基矽烷、二苯基二甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三

乙氧基矽烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、 $\gamma$ -(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、巰基伸丙基三甲氧基矽烷、巰基伸丙基三乙氧基矽烷、烷氧基寡聚物(例如，商品名「X-41-1053」、「X-41-1059A」、「KR-516」、「X-41-1085」、「X-41-1818」、「X-41-1810」、「X-40-2651」、「X-40-2665A」、「KR-513」、「KC-89S」、「KR-500」、「X-40-9225」、「X-40-9246」、「X-40-9250」；以上為信越化學工業(股)製)等。其中，較佳可使用含有環氧基之矽烷偶合劑(特別是3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷)。

**【0286】** 在本發明之硬化性樹脂組成物中，矽烷偶合劑(I)可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。又，作為矽烷偶合劑(I)，亦可使用市售品。

**【0287】** 本發明之硬化性樹脂組成物包含矽烷偶合劑(I)的情況下，相對於硬化性樹脂組成物(100重量%)，本發明之硬化性樹脂組成物中矽烷偶合劑(I)的含量(摻含量)較佳為0.01~15重量%，更佳為0.1~10重量%，再佳為0.5~5重量%。藉由使矽烷偶合劑(I)的含量為0.01重量%以上，而有硬化物對於被附著體的黏附性更提高的傾向。又，可提高異三聚氰酸酯化合物(H)在硬化性樹脂組成物中的溶解性，故有可進一步提高硬化物對腐蝕性氣體之阻隔性的情況。另一方面，藉由使矽烷偶合劑(I)的含量為15重量%以下，而有充分地進行硬化反應，硬化物的韌性、耐熱性、對腐蝕性氣體之阻隔性更提高的傾向。

向。

【0288】特別是從使硬化物對腐蝕性氣體之阻隔性明顯變高的觀點來看，本發明之硬化性樹脂組成物較佳為包含：選自包含鋅化合物(F)及異三聚氰酸酯化合物(H)之群組的至少1種。

【0289】再者，本發明之硬化性樹脂組成物，亦可包含上述成分以外的成分(有時僅稱為「其他成分」)。作為其他成分，可列舉例如：(A)成分、(B)成分、(C)成分、(E)成分及(G)成分以外的矽氧烷化合物(例如環狀矽氧烷化合物、低分子量直鏈或分支鏈狀矽氧烷化合物等)、矽氫化反應抑制劑、溶劑、各種添加劑等。作為添加劑，可列舉例如：沉澱氧化矽、濕式氧化矽、燻製氧化矽(fumed silica)、燒製氧化矽(pyrogenic silica)、氧化鈦、氧化鋁、玻璃、石英、鋁矽酸、氧化鐵、碳酸鈣、碳黑、碳化矽、氮化矽、氮化硼等的無機物填充劑、將該等填充劑藉由有機鹵化矽烷(halosilane)、有機烷氧基矽烷、有機矽氮烷等有機矽化合物處理而成的無機物填充劑；上述以外的聚矽氧樹脂、環氧樹脂、氟樹脂等的有機樹脂微粉末；銀、銅等的導電性金屬粉末等的填充劑、溶劑、穩定劑(抗氧化劑、紫外線吸收劑、耐光穩定劑、熱穩定劑等)、阻燃劑(磷系阻燃劑、鹵素系阻燃劑、無機系阻燃劑等)、阻燃助劑、補強材料(其他填充劑等)、成核劑、偶合劑、潤滑劑、蠟、塑化劑、脫模劑、耐衝擊性改良劑、色相改良劑、流動性改良劑、著色劑(染料、顏料等)、分散劑、消泡劑、去泡劑、抗菌劑、防

腐劑、黏度調整劑、增黏劑、螢光體等。該等其他成分可單獨使用1種，亦可組合2種以上使用。此外，在不損及本發明之效果的範圍內，可適當選擇其他成分的含量(摻合量)。

【0290】本發明之硬化性樹脂組成物較佳為(B)成分及(C)成分所包含之氫矽基(SiH基)相對於存在於硬化性樹脂組成物中之烯基(包含含有脂肪族碳-碳雙鍵之基團)1莫耳為0.1莫耳以上100莫耳以下莫耳的組成(摻合組成)，更佳為0.3~50莫耳，再佳為0.5~30莫耳。藉由將烯基與氫矽基的比例控制在上述範圍內，而有硬化物的耐熱性、透明性、耐熱衝擊性及耐回焊性、以及對腐蝕性氣體之阻隔性更高的傾向。

【0291】本發明之硬化性樹脂組成物，可藉由在室溫下將上述各成分攪拌、混合進行製備。此外，本發明之硬化性樹脂組成物，可作為直接使用預先將各成分混合者的單液系組成物使用，亦可作為例如在使用前以既定比例將分別保管的2種以上成分混合而使用的多液系(例如二液系)組成物使用。製備時可因應需求加溫至不會硬化的程度(例如30~100℃)。

【0292】本發明之硬化性樹脂組成物可為具有固體、液體之任一種狀態者，通常在常溫(約25℃)下為液體。

【0293】本發明之硬化性樹脂組成物在23℃下的黏度較佳為300~2萬mPa·s，更佳為500~1萬mPa·s，再佳為1000~8000mPa·s。藉由使上述黏度為300mPa·s以上，而有硬化物的耐熱性更提高的傾向。另一方面，藉

由使上述黏度為2萬 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下，而有下述傾向：容易製備硬化性樹脂組成物，其生產性及使用性更提高，又，硬化物中變得不易殘留氣泡，故硬化物(特別是密封材料)的生產性、品質更提高。此外，硬化性樹脂組成物的黏度，係藉由與上述(A)成分的黏度相同的方法進行測量。

#### 【0294】<硬化物>

藉由使本發明之硬化性樹脂組成物硬化(特別是藉由矽氫化反應使其硬化)，可得到硬化物(有時僅稱為「本發明之硬化物」)。硬化(特別是利用矽氫化反應之硬化)時的條件，可從以往習知的條件適當選擇，例如，從反應速度的觀點來看，溫度(硬化溫度)較佳為 $25\sim 180^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，時間(硬化時間)較佳為 $5\sim 720$ 分鐘。此外，硬化可以一個階段實施，亦可以多個階段實施。本發明之硬化物，不僅具有聚矽氧烷系材料特有的高耐熱性及透明性，且對腐蝕性氣體的阻隔性、柔軟性、耐熱衝擊性特別優異，而且黏性低。

【0295】本發明之硬化物在 $25^{\circ}\text{C}$ 、 $589\text{nm}$ 之光線下的固體折射率較佳為 $1.46\sim 1.54$ ，更佳為 $1.465\sim 1.535$ ，再佳為 $1.47\sim 1.53$ 。若本發明之硬化物的固體折射率為 $1.46$ 以上，則有硬化物對腐蝕性氣體(例如 $\text{H}_2\text{S}$ 氣體、 $\text{SO}_x$ 氣體)之阻氣性更提高的傾向。另一方面，若固體折射率為 $1.54$ 以下，則有硬化物的耐熱性、耐光性更提高的傾向。此外，上述固體折射率可藉由Prism Coupler Model 2010/M(METRICON公司製)而測量。

#### 【0296】<密封劑>

本發明之硬化性樹脂組成物，較佳可用作半導體裝置中半導體元件的密封用組成物(密封劑)(有時僅稱為「本發明之密封劑」)。具體而言，本發明之密封劑，特佳可用於光學半導體裝置中的光學半導體元件(LED元件)之密封用途(亦即，作為光學半導體用密封劑)。藉由使本發明之密封劑硬化所得到的密封材料(硬化物)，不僅具有聚矽氧烷系材料特有的高耐熱性及透明性，且對腐蝕性氣體的阻隔性、柔軟性、耐熱衝擊性特別優異，而且黏性低。因此，本發明之密封劑，特佳可用作高輝度、短波長之大型光學半導體元件的密封劑等。

**【0297】** <透鏡形成用樹脂組成物>

又，本發明之硬化性樹脂組成物，較佳亦可作為用以形成透鏡的組成物(有時稱為「本發明之透鏡形成用樹脂組成物」)而使用。藉由使本發明之透鏡形成用樹脂組成物硬化所得到的透鏡，不僅具有聚矽氧烷系材料特有的高耐熱性及透明性，且對腐蝕性氣體的阻隔性、柔軟性、耐熱衝擊性特別優異，而且黏性低。因此，藉由使本發明之透鏡形成用樹脂組成物硬化所得到的透鏡，特佳可用作高輝度、短波長之光學半導體元件的透鏡等。

**【0298】** <半導體裝置>

藉由使用本發明之密封劑密封半導體元件，可得到半導體裝置(有時僅稱為「本發明之半導體裝置」)。亦即，本發明之半導體裝置，係至少具有半導體元件與密封其之密封材料的半導體裝置，其係上述密封材料為本發明之密封劑之硬化物的半導體裝置。又，藉由使用本

發明之透鏡形成用樹脂組成物，亦可得到半導體裝置(其有時亦稱為「本發明之半導體裝置」)。亦即，本發明之半導體裝置的另一態樣，係至少具有半導體元件與透鏡的半導體裝置，其可為上述透鏡為本發明之透鏡形成用樹脂組成物之硬化物的半導體裝置。

本發明之半導體裝置亦可為下述半導體裝置：其包含半導體元件、密封該半導體元件之密封材料及透鏡，上述密封材料為本發明之硬化性樹脂組成物(本發明之密封劑)的硬化物，且上述透鏡為本發明之硬化性樹脂組成物(本發明之透鏡形成用樹脂組成物)的硬化物。

本發明之半導體裝置的製造，可藉由習知或慣用的方法實施，例如，可將本發明之密封劑及/或透鏡形成用樹脂組成物注入既定的成形模具內，以既定條件進行加熱硬化而實施。硬化溫度與硬化時間，可以與製備硬化物時相同的範圍進行設定。

**【0299】**本發明之密封劑及/或透鏡形成用樹脂組成物，在上述半導體裝置為光學半導體裝置的情況下，亦即，用作光學半導體裝置中的光學半導體元件之密封劑(光學半導體用密封劑)及/或透鏡形成用樹脂組成物(光學半導體用透鏡形成用樹脂組成物)的情況下，特別可有效地發揮上述有利效果。藉由將本發明之密封劑及/或透鏡形成用樹脂組成物用作光學半導體用密封劑，可得到光學半導體裝置(有時僅稱為「本發明之光學半導體裝置」)。

本發明之光學半導體裝置之一例顯示於圖1。在圖1

中，100表示反射器(光反射用樹脂組成物)、101表示金屬配線(電極)、102表示光學半導體元件、103表示接合線、104表示硬化物(密封材料)。

**【0300】**本發明之硬化性樹脂組成物特佳可用於以往的樹脂材料難以對應的下述用途：用以形成在高輝度・短波長且大型的光學半導體裝置中被覆所使用之光學半導體元件的密封材料的密封劑或用以形成透鏡的樹脂組成物、用以形成在高耐熱・高耐電壓的半導體裝置(功率半導體等)中被覆半導體元件之密封材料的密封劑等。

**【0301】**本發明之硬化性樹脂組成物並不限定於上述密封劑用途(特別是光學半導體元件的密封劑用途)及透鏡形成用途(特別是光學半導體裝置中的透鏡形成用途)，較佳亦可用於：功能性塗布劑、透明機器、接著劑(耐熱透明接著劑等)、電絕緣材料(絕緣膜等)、積層板、塗層、印墨、塗料、密封層、光阻、複合材料、透明基材、透明片材、透明薄膜、光學元件、光學構件、光固化成型(stereolithography)、電子紙、觸控面板、太陽電池基板、光波導、導光板、全像記憶體等的光學相關或半導體相關用途。

#### [實施例]

**【0302】**以下根據實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不受限於該等實施例。

**【0303】**藉由JEOL ECA500(500MHz)進行生成物及產品的<sup>1</sup>H-NMR分析。

生成物以及產品的數量平均分子量及重量平均分子

量的測量，係藉由Alliance HPLC system 2695(Waters製)、Refractive Index Detector 2414(Waters製)、管柱：Tskgel GMH<sub>HR</sub>-M×2(Tosoh(股)製)、保護管柱：Tskgel guard column H<sub>HR</sub>L(Tosoh(股)製)、管柱烘箱：COLUMN HEATER U-620(Sugai製)、溶劑：THF、測量條件：40℃、標準聚苯乙烯換算而進行。

生成物以及產品的黏度的測量，係使用流變儀(商品名「Physica MCR-302」，Anton Paar公司製)與平行板(圓錐直徑：25mm，錐角=0°)，在溫度：25℃、旋轉數：20rpm的條件下進行。

生成物以及產品的固體折射率的測量，係使用Prism Coupler Model 2010/M(METRICON公司製)，在25℃的環境下，由407.3nm、632.8nm、827.8nm、1310.2nm的值算出589.0nm的折射率。

#### 【0304】製造例1

於500mL之四頸燒瓶中置入60.02g(288.10mmol)的四乙氧基矽烷、14.79g(74.74mmol)的三甲氧基苯基矽烷、11.96g(73.65mmol)的六甲基二矽氧烷、2.87g(15.40mmol)的1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯二矽氧烷、65.27g的甲基異丁酮。冷卻至15℃後，滴下18.38g的裝入滴液漏斗之5N鹽酸。再滴下24.78g的水。之後，升溫至80℃並進行攪拌。再加入60.96g(375.42mmol)的六甲基二矽氧烷、14.40g(77.25mmol)的1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯二矽氧烷，並進行攪拌。

將反應液移至分液漏斗，僅取出含有聚矽氧樹脂之

下層，再次移動液體至分液漏斗後進行水洗。

水洗後，以旋轉蒸發器減壓去除溶劑部分，得到產量 38.95g 的聚矽氧樹脂 A。

數量平均分子量 (Mn)：2038、重量平均分子量 (Mw)：2427、分子量分布 (Mw/Mn)：1.19

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500(500MHz、 $\text{CDCl}_3$ )) $\delta$ ：-0.3-0.3ppm(br)、3.0-4.0ppm(br)、5.7-6.2ppm(br)、7.1-7.9ppm(br)

平均單元式： $(\text{SiO}_{4/2})_{0.44}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.12}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.37}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.07}$ [Ph：苯基、Me：甲基、Vi：乙烯基，以下相同]

甲基含有率：87莫耳%，苯基含有率：8莫耳%，乙烯基含有率：5莫耳%

### 【0305】製造例 2

於 500mL 之四頸燒瓶中置入 45.57g(218.75mmol) 的四乙氧基矽烷、26.03g(131.25mmol) 的三甲氧基苯基矽烷、8.32g(51.27mmol) 的六甲基二矽氧烷、5.73g(30.76mmol) 的 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯二矽氧烷、67.98g 的甲基異丁酮。冷卻至 15°C 後，滴下 16.35g 的裝入滴液漏斗之 5N 鹽酸。再滴下 22.05g 的水。之後，升溫至 80°C 並進行攪拌。再加入 41.62g(256.33mmol) 的六甲基二矽氧烷、28.67g(153.80mmol) 的 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯二矽氧烷，並進行攪拌。

將反應液移至分液漏斗，僅取出含有聚矽氧樹脂之下層，再次移動液體至分液漏斗後進行水洗。

水洗後，以旋轉蒸發器減壓去除溶劑部分，得到產量 37.85g 的聚矽氧樹脂 B。

數量平均分子量 (Mn)：2670、重量平均分子量 (Mw)：3250、分子量分布 (Mw/Mn)：1.22

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500(500MHz、 $\text{CDCl}_3$ )) $\delta$ ：-0.3-0.3ppm(br)、3.0-4.0ppm(br)、5.7-6.2ppm(br)、7.1-7.9ppm(br)

平均單元式： $(\text{SiO}_{4/2})_{0.35}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.21}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.30}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.14}$

甲基含有率：77莫耳%，苯基含有率：14莫耳%，乙烯基含有率：9莫耳%

### 【0306】製造例 3

於 500mL 之四頸燒瓶中置入 36.46g(175.00mmol) 的四乙氧基矽烷、34.70g(175.00mmol) 的三甲氧基苯基矽烷、8.12g(50.00mmol) 的六甲基二矽氧烷、5.59g(30.00mmol) 的 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯二矽氧烷、67.98g 的甲基異丁酮。冷卻至 15℃ 後，滴下 16.35g 的裝入滴液漏斗之 5N 鹽酸。再滴下 22.05g 的水。之後，升溫至 80℃ 並進行攪拌。再加入 40.60g(250.00mmol) 的六甲基二矽氧烷、27.96g(150.00mmol) 的 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯二矽氧烷，並進行攪拌。

將反應液移至分液漏斗，僅取出含有聚矽氧樹脂之下層，再次移動液體至分液漏斗後進行水洗。

水洗後，以旋轉蒸發器減壓去除溶劑部分，得到產量 39.25g 的聚矽氧樹脂 C。

數量平均分子量(Mn)：2743、重量平均分子量(Mw)：3243、分子量分布(Mw/Mn)：1.18

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500(500MHz、 $\text{CDCl}_3$ )) $\delta$ ：-0.3-0.3ppm(br)、3.0-4.0ppm(br)、5.7-6.2ppm(br)、7.1-7.9ppm(br)

平均單元式： $(\text{SiO}_{4/2})_{0.30}(\text{PhSiO}_{3/2})_{0.29}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.26}(\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.15}$

甲基含有率：71莫耳%，苯基含有率：19莫耳%，乙烯基含有率：10莫耳%

#### 【0307】製造例 4

##### (步驟 1)

於安裝有溫度計、攪拌裝置、回流冷卻器及氮氣導入管的100ml之燒瓶(反應容器)中，在氮氣氣流下置入13.10g(66.1mmol)的苯基三甲氧基矽烷、4.500g(33.0mmol)的甲基三甲氧基矽烷、12.31g(66.1mmol)的1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯二矽氧烷及6.16g的甲基異丁酮(MIBK)，將混合物加熱至70℃。於上述混合物中同時滴下5.74g(319mmol)的水及0.32g(就氯化氫而言為4.8mmol)的5N之鹽酸，在70℃下進行聚縮合反應。

之後，進行冷卻，並水洗至下層液體變成中性為止，分離取得上層液體後，在1mmHg、40℃的條件下從上層液體餾去溶劑，得到無色透明的固體狀生成物(20.52g)。上述生成物(矽化(silylation)反應後之生成物)之數量平均分子量為720，重量平均分子量為840。

## (步驟2)

於具備回流管的100mL燒瓶中，置入20.00g的步驟1所得到之生成物、17.95g(47mmol)的3,3-二苯基-1,1,5,5-四甲基三矽氧烷、7.520g的甲苯、0.0018g[ $1.9 \times 10^{-4}$ mmol (Pt換算)]的鉑(2%)-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物之二甲苯溶液，於60℃下進行攪拌並保持。

冷卻後，藉由蒸發器從反應液去除溶劑，以氣體層析儀(島津製作所製，商品名「GC-2010」)濃縮至未檢測出甲苯為止，得到34.85g的含有乙烯基矽基之聚有機矽氧烷氧基矽伸烷基A。

黏度[25℃、剪切率20(1/s)下]為1100mPa·s、數量平均分子量(Mn)為1072、重量平均分子量(Mw)為2676、分子量分布(Mw/Mn)為2.50。

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500(500MHz、 $\text{CDCl}_3$ )) $\delta$ : -0.3-0.3ppm(br)、0.4ppm(br)、3.0-4.0ppm(br)、5.7-6.2ppm(br)、7.1-7.9ppm(br)

## 【0308】製造例5

## (步驟1)

於具備回流管的100mL燒瓶中，在氮氣環境下置入6.653g(20mmol、氫矽基：40mmol)的3,3-二苯基-1,1,5,5-四甲基三矽氧烷、7.520g的甲苯、0.0018g[ $1.9 \times 10^{-4}$ mmol (Pt換算)]的鉑(2%)-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物之二甲苯溶液，於60℃下進行攪拌並保持。

使用滴液漏斗，滴下6.155g(16mmol、乙烯基矽基：32mmol)的1,5-二乙烯-3,3-二苯基-1,1,5,5-四甲基三矽氧

烷。

滴下完成後，於 60°C 下保持，得到包含兩末端具有氫矽基之直鏈狀聚有機矽烷氧基矽伸烷基的反應液。之後，冷卻至室溫。

(步驟 2)

於具備回流管的 100mL 燒瓶中，在氮氣環境下置入 2.000g (4.8mmol) 的參(乙烯二甲基矽烷氧基)苯基矽烷 (ETERNAL 公司製) 及 0.0744g [ $8 \times 10^{-5}$  mmol (Pt 換算)] 的鉑 (0.02%) - 二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物之二甲苯溶液，保持於 100°C。

使用滴液漏斗，滴下步驟 1 所得到之反應液的總量。之後，冷卻至室溫。

冷卻後，藉由蒸發器從反應液去除溶劑，以氣體層析儀 (島津製作所製，商品名「GC-2010」) 濃縮至未檢測出甲苯為止，得到 14.2g 的含有乙烯基矽基之聚有機矽烷氧基矽伸烷基 B。

黏度 [25°C、剪切率 20(1/s) 下] 為 3200 mPa·s、數量平均分子量 (Mn) 為 3329、重量平均分子量 (Mw) 為 7327、分子量分布 (Mw/Mn) 為 2.20。

$^1\text{H-NMR}$  (JEOL ECA500 (500MHz、 $\text{CDCl}_3$ ))  $\delta$ : -0.3-0.3 ppm (br)、0.4 ppm (br)、3.0-4.0 ppm (br)、5.7-6.2 ppm (br)、7.1-7.9 ppm (br)

**【0309】製造例 6**

於 200ml 之四頸燒瓶中置入 42.61g (238.98mmol) 的三乙氧基甲基矽烷、6.76g (28.12mmol) 的苯基三乙氧基矽

烷及 17.69g 的甲基異丁酮，並將該等混合物冷卻至 10°C。於上述混合物中同時滴下 4.33g 的水及 0.48g (就氯化氫而言為 2.4mmol) 的 5N 之鹽酸。滴下後，於 10°C 下保持該等混合物。之後，添加 80.0g 的甲基異丁酮，而稀釋反應溶液。

接著，將反應容器的溫度升溫至 70°C，在變成 70°C 之時間點添加 10.91g 的水，並在相同溫度下進行聚縮合反應。再添加 2.08g (10.93mmol) 的乙烯基三乙氧基矽烷，並在相同溫度下進行反應(熟成)。

接著，於所得到之反應溶液中添加 15.0g (92.38mmol) 的六甲基二矽氧烷，並於 70°C 下進行矽化反應。之後，冷卻反應溶液，並進行水洗至下層液體變成中性為止，之後，分離取得上層液體。接著，在 1mmHg、60°C 的條件下，從該上層液體餾去溶劑，得到 19.0g 作為無色透明的液狀生成物之末端具有乙烯基與 TMS 基的梯型聚有機矽倍半氧烷。

重量平均分子量 (Mw)：2700、苯基含有率：4 莫耳%  
、乙烯基含有率：2 莫耳%

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500(500MHz、 $\text{CDCl}_3$ )) $\delta$ ：-0.3-0.3ppm(br)、5.7-6.2ppm(br)、7.1-7.7ppm(br)

**【0310】** 使用以下產品作為 (A) 成分。

聚矽氧樹脂 A：製造例 1 所得到之生成物

聚矽氧樹脂 B：製造例 2 所得到之生成物

聚矽氧樹脂 C：製造例 3 所得到之生成物

**【0311】** 使用以下產品作為 (B) 成分。

Si-H單體 A：1,1,5,5-四甲基-3,3-二苯基三矽氧烷  
(NANJING SiSiB Silicones公司製)

平均實驗式： $\text{Ph}_{2/3}\text{Me}_{4/3}\text{H}_{2/3}\text{SiO}_{2/3}$

平均單元式： $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_1(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

甲基含有率：50莫耳%，苯基含有率：25莫耳%，氫矽基含有率：25莫耳%

Si-H單體 B：3-苯基-1,1,3,5,5-五甲基三矽氧烷  
(Gelest公司製)

平均實驗式： $\text{Ph}_{1/3}\text{Me}_{5/3}\text{H}_{2/3}\text{SiO}_{2/3}$

平均單元式： $(\text{MePhSiO}_{2/2})_1(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

甲基含有率：62.5莫耳%，苯基含有率：12.5莫耳%，  
氫矽基含有率：25莫耳%

【0312】使用以下產品作為(C)。

Si-H單體 C：商品名「DMS-H03」(Gelest公司製)

平均單元式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_4(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

黏度：2mPa·s(25℃)

分子量：436

Si-H單體 D：商品名「DMS-H11」(Gelest公司製)

平均單元式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{11}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

黏度：2mPa·s(25℃)

分子量：1036

【0313】使用以下產品作為(B)、(C)成分以外的Si-H聚矽氧。

Si-H單體 E：商品名「DMS-H25」(Gelest公司製)

平均單元式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{227}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

黏度：3 mPa · s(25℃)

分子量：17161

HMS-501：商品名「HMS-501」(Gelest公司製)

平均單元式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_8(\text{MeHSiO}_{2/2})_6(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2$

黏度：2 mPa · s(25℃)

分子量：1102

HMS-301：商品名「HMS-301」(Gelest公司製)

平均單元式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{18}(\text{MeHSiO}_{2/2})_7(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2$

黏度：2 mPa · s(25℃)

分子量：1941

HMS-991：商品名「HMS-991」(Gelest公司製)

平均單元式： $(\text{MeHSiO}_{2/2})_{25}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2$

黏度：2 mPa · s(25℃)

分子量：1689

【0314】使用以下產品作為(D)成分。

加成反應觸媒：商品名「Pt-VTS」、鉑的二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物之二甲苯溶液；就鉑而言含有2.0wt%、N.E.CHEMCAT公司製

【0315】使用以下產品作為(E)成分。

聚有機矽烷氧基矽伸烷基A：製造例4所得到之生成物

聚有機矽烷氧基矽伸烷基B：製造例5所得到之生成物

【0316】使用以下產品作為(F)成分。

Octope Zn：商品名「Octope Zn」，2-乙基己酸鋅，HOPE CHEMICAL(股)製

【0317】使用以下產品作為(G)成分。

梯型聚有機矽倍半氧烷：製造例6所得到之生成物

【0318】作為比較例15、16的材料，使用以下產品替代(A)~(G)成分。

(A劑)

GS5145A：商品名「ETERLED GS5145A」，長興材料工業製，包含：具有不含Q單元之烯基的聚有機矽烷氧基矽伸烷基、及矽氫化觸媒。甲基含有率：53莫耳%，苯基含有率：24莫耳%，乙烯基含有率：4莫耳%

OE-6630A：商品名「OE-6630A」，Dow Corning Toray(股)製，包含：具有烯基之MDT樹脂、具有烯基之直鏈聚有機矽氧烷、及矽氫化觸媒。甲基含有率：51莫耳%，苯基含有率：42莫耳%，乙烯基含有率：4莫耳%

(B劑)

GS5145B：商品名「ETERLED GS5145B」，長興材料工業製，包含：具有烯基之MT樹脂、具有氫矽基之直鏈聚有機矽氧烷。甲基含有率：37莫耳%，苯基含有率：45莫耳%，乙烯基含有率：8莫耳%，SiH基含有率10莫耳%

OE-6630B：商品名「OE-6630B」，Dow Corning Toray(股)製，包含：具有烯基之MT樹脂、具有氫矽基之直鏈聚有機矽氧烷。甲基含有率：40莫耳%，苯基含有率：41莫耳%，乙烯基含有率：8莫耳%，SiH基含有率10莫耳%

【0319】<實施例及比較例>

依照以下順序實施實施例1~17、比較例1~14。

依據表1(實施例1~17)及表2(比較例1~14)，將(A)

成分、(B)成分、(C)成分、(B)、(C)成分以外的 Si-H 聚矽氧、(E)成分、(F)成分及(G)成分以既定重量比例進行混合，並於 70℃ 下攪拌 2 小時。之後，冷卻至室溫後，以既定重量比例加入(D)成分，攪拌 10 分鐘，得到為均勻的液體之硬化性樹脂組成物。

比較例 15、16 中，除了以表 2 記載之重量比例將表 2 記載之 A 劑、B 劑混合而替代(A)~(G)成分以外，以與實施例 1~17、比較例 1~14 相同的操作得到硬化性樹脂組成物。

表 1、2 顯示實施例及比較例所得到之硬化性樹脂組成物所包含之(A)成分的  $a_1/a_2$ 。使用 2 種以上的聚矽氧樹脂作為(A)成分的情況下，將其設為因應各聚矽氧樹脂之摻合比例的  $a_1/a_2$  之平均值。

又，表 1、2 顯示(B)成分與(C)成分中所包含之氫矽基(SiH 基)相對於硬化性樹脂組成物中所包含之乙烯基(SiVi 基)的比(SiH/SiVi 比)。

**【0320】** 對硬化性樹脂組成物進行以下的評價試驗。

此外，若無特別指定，表 1、2 中硬化性樹脂組成物之各成分的摻合量係表示重量份，加成反應觸媒係以鉑的重量單元(ppm)表示。

**【0321】** <評價>

[固體折射率]

將上述所得到之硬化性樹脂組成物注入厚度 0.5 mm 的 PTFE 製模板，於 80℃ 下加熱 1 小時，接著於 150℃ 下加熱 4 小時，藉此製造固體折射率測量用的硬化性樹脂組成

物之硬化物。

使用 Prism Coupler Model 2010/M(METRICON公司製)，在 25℃ 的環境下由 407.3nm、632.8nm、827.8nm、1310.2nm 的值算出所得到之硬化物在 589.0nm 下的折射率。結果顯示於表 1、2。

#### 【0322】[拉伸試驗]

將上述所得到之硬化性樹脂組成物注入厚度 0.5mm 的 PTFE 製模板，於 80℃ 下加熱 1 小時，接著於 150℃ 下加熱 4 小時，藉此製造拉伸試驗用的硬化性樹脂組成物之硬化物。

依據 JISK6251，測量所得到之硬化物的拉伸伸度、楊氏係數，並藉由以下基準進行評價。結果顯示於表 1、2。

#### • 拉伸伸度 [%]

◎ (非常良好) : 拉伸伸度 [%] 為 100% 以上

○ (良好) : 拉伸伸度 [%] 為 85% 以上且小於 100%

× (不良) : 拉伸伸度 [%] 小於 85%

無法測量 : 因黏性(黏著性)大而無法測量

#### • 楊氏係數 [MPa]

◎ (非常良好) : 楊氏係數 [MPa] 小於 15MPa

○ (良好) : 楊氏係數 [MPa] 為 15MPa 以上且小於 30MPa

× (不良) : 楊氏係數 [MPa] 為 30MPa 以上

無法測量 : 因黏性(黏著性)大而無法測量

**【0323】[熱衝擊性試驗]**

將上述所得到之硬化性樹脂組成物注入圖1所示之態樣的LED封裝體(InGaN元件、5.0mm×5.0mm)，於80℃下加熱1小時，接著於150℃下加熱4小時，藉此製造以上述硬化性樹脂組成物之硬化物密封光學半導體元件的光學半導體裝置。

使用上述所製造之光學半導體裝置作為樣品。每種硬化性樹脂組成物使用各10個樣品。此外，確認樣品在試驗前流通20mA之電流時亮燈後再使用。

針對上述樣品，使用熱衝擊試驗機(ESPEC(股)製，型號：TSB-21)，以於溫度-40℃下暴露5分鐘、接著於溫度100℃下暴露5分鐘為1個循環而施加熱衝擊，實施200個循環，之後，針對施加200個循環之熱衝擊後的樣品，流通20mA的電流，計算不亮燈之樣品的數量，藉由以下基準進行評價。結果顯示於表1、2。

- ◎(非常良好) : 不亮燈發生率為0%
- (良好) : 不亮燈發生率為10%至20%
- ×(不良) : 不亮燈發生率為30%以上

**【0324】[老化(aging)試驗]**

(硬化物的製造)

將上述所得到之硬化性樹脂組成物注入厚度3mm、寬度10mm、長度50mm的長方形模具，於80℃下加熱1小時，接著於150℃下加熱4小時，藉此製造上述硬化性樹脂組成物的硬化物(厚度3mm)。

**【0325】**針對上述所製造之硬化物，使用分光光度計(

島津製作所製，UV-2450)測量450nm的光線穿透率。之後，在200℃的環境下暴露500小時，同樣地測量光線穿透率。

將剛硬化後的光線穿透率作為「初期穿透率[%]」、將在200℃的環境下暴露500小時後的光線穿透率作為「200℃耐熱試驗(500hr)後的穿透率[%]」。

【0326】從該測量結果由下式算出穿透率維持率。

200℃耐熱試驗(500hr)後之穿透率維持率  

$$[\%] = (200^\circ\text{C耐熱試驗}(500\text{hr})\text{後之穿透率}[\%] / \text{初期穿透率}[\%]) \times 100$$

接著，藉由以下基準評價「200℃耐熱試驗(500hr)後之穿透率維持率」。結果顯示於表1、2。

◎(相當良好) : 穿透率維持率為95%以上

○(良好) : 穿透率維持率為90%以上且小於95%

×(不良) : 穿透率維持率小於90%

【0327】[黏性試驗]

將上述所得到之硬化性樹脂組成物注入厚度0.5mm的PTFE製模板，於80℃下加熱1小時，接著於150℃下加熱4小時，藉此製造黏性試驗用的硬化性樹脂組成物之硬化物。以手指觸摸硬化性樹脂膜的表面，並以是否附著於手指來評價黏性。

接著，藉由以下基準評價黏性。結果顯示於表1、2。

○(良好) : 樣本未附著於手指

×(不良) : 樣本附著於手指

**【0328】[硫化氫試驗]**

(光學半導體裝置之製造)

將上述所得到之硬化性樹脂組成物注入圖1所示之態樣的LED封裝體(InGaN元件，3.5mm×2.8mm)，於80℃下加熱1小時，接著於150℃下加熱4小時，藉此製造以上述硬化性樹脂組成物之硬化物密封光學半導體元件的光學半導體裝置。

**【0329】**使用上述所製造之各光學半導體裝置(硬化物)作為樣品。

首先，針對上述樣品，使用總光束測量機(Optronic Laboratories公司製，多譜輻射測量系統(multi-spectral radiation measurement system)「OL771」)，測量流通20mA之電流時的總光束(單元：lm)，將其作為「試驗前的總光束」。

接著，將上述各樣品放入調整至硫化氫濃度25ppm、溫度50℃、濕度80%RH的氣體腐蝕試驗機(Suga Test Instruments(股)製，型號「GS-UV」)，在48小時後取出。針對以此方式所得到之樣品，與上述相同地測量總光束(單元：lm)。將48小時後的總光束作為「48hr後之總光束」。

從上述所測量的總光束之值，依照下式算出光度維持率。

48hr後之光度維持率[%]=(48hr後之總光束/試驗前之總光束)×100

接著，藉由以下基準評價硫化氫試驗中的48hr後之

光度維持率。

◎(相當良好) : 48hr後之光度維持率為95%以上

○(良好) : 48hr後之光度維持率為70%以上且  
小於95%

×(不良) : 48hr後之光度維持率小於70%

結果顯示於表1、2的硫化氫試驗的「48hr後之光度維持率的判斷」欄。光度維持率越高，表示硬化物(密封材料)對腐蝕性氣體的阻隔性越優異。

此外，每種硬化性樹脂組成物(各個實施例・比較例)係針對10個光學半導體裝置測量・算出光度維持率，將該等的平均值(N=10)作為光度維持率。

#### 【0330】[外觀]

以目視進行觀察，將透明者評價為○、白濁者評價為×。

#### 【0331】[綜合判斷]

從拉伸試驗結果、熱衝擊性試驗結果、老化試驗結果、黏性試驗結果、硫化氫試驗及外觀結果，藉由以下基準進行綜合判斷。

◎(非常良好) : 沒有一個為評價×

○(良好) : 有一個評價×

×(不良) : 有兩個以上的評價×

- (非常不良) : 有無法測量的評價項目

【0332】[表 1]

(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	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	
硬化性 樹脂 組成物	(A)成分	59	59	59	59	59	59	59	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
									64	64	64	64	64	64					
		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
		1	3	5	9	3			1	1	3	5	5	5		1	3		
								1	5						1				
	(D)成分	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm
		25	25	25	25	25	25	25	25										
										8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	(E)成分																		
	(F)成分	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	(G)成分												0.5	1					
	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.03	1.03	1.03	1.03	
	0.99	1.01	1.03	1.07	1.00	0.98	1.00	1.00	0.96	0.98	1.00	1.00	1.00	0.96	0.95	0.97	0.95	0.95	
	1.49	1.49	1.49	1.48	1.48	1.49	1.49	1.48	1.50	1.49	1.49	1.49	1.49	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	
硬化物 (光學 半導體 裝置)	固體折射率	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	拉伸試驗	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	熱衝擊性 試驗	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	老化試驗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	黏性試驗	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	硫化氫 試驗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	外觀	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	綜合判斷	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

【0333】[表 2]

(表 2)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	
硬化性樹脂	聚矽氧樹脂 A	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	12	12	12			
	聚矽氧樹脂 B												64					
	聚矽氧樹脂 C													63				
	Si-H 單體 A	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	16	
	Si-H 單體 B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	Si-H 單體 C																	
	Si-H 單體 D			0.1	35													
	Si-H 單體 E					5												
	HMS-501					1	5											
	HMS-301							2	12									
HMS-991										0.5	3							
(D)成分	聚矽氧樹脂 A	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm			
(E)成分	聚有機矽烷氧基伸縮基 A	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
(F)成分	聚有機矽烷氧基伸縮基 B												8	8	8			
硬化性樹脂	Octopce Zn		0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08						
	GSS145A															20		
	OE-6630A																20	
	GSS145B																80	
	OE-6630B																80	
聚矽氧樹脂的 a1/a2		3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	1.83	1.83	1.03	0	0	
SiH/SIVl		0.98	0.98	0.98	1.13	0.98	0.99	1.06	0.99	1.09	0.99	1.08	0.95	0.95	0.94	0.95	1.06	
硬化物 (光學 半導體 裝置)	固體折射率	1.49	1.49	1.49	1.48	1.48	1.49	1.48	1.49	1.48	1.49	1.49	1.50	1.50	1.50	1.55	1.55	
	拉伸試驗	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	熱衝擊試驗	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
	老化試驗	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	黏性試驗	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硫化氫試驗	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
外觀		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
綜合判斷		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

[產業上之可利用性]

【0334】本發明之硬化性樹脂組成物特佳可用作用以形成光學半導體裝置中之光學半導體元件(LED元件)的密封材料或光學透鏡的材料(密封劑、透鏡形成用樹脂組成物)。

【符號說明】

【0335】

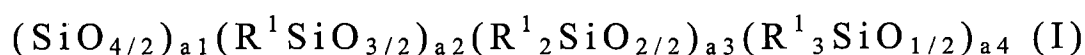
- |     |                |
|-----|----------------|
| 100 | 反射器(光反射用樹脂組成物) |
| 101 | 金屬配線(電極)       |
| 102 | 光學半導體元件        |
| 103 | 接合線            |
| 104 | 硬化物(密封材料)      |

## 申請專利範圍

1. 一種硬化性樹脂組成物，其特徵為：包含下述(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分，

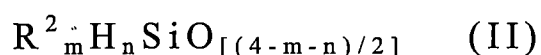
(C)成分相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)的含量(摻含量)為0.3重量%以上20重量%以下；

(A)：以下列平均單元式(I)表示的聚有機矽氧烷：



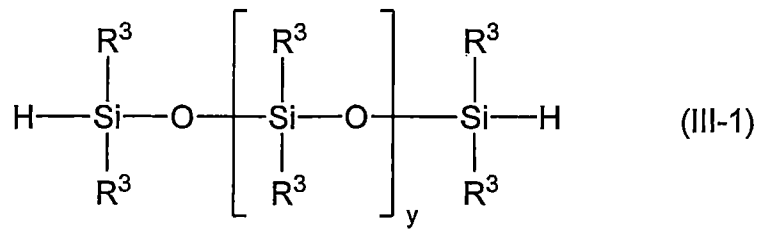
[式中， $\text{R}^1$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基、碳數6~14之芳基、碳數2~8之烯基、碳數1~10之烷氧基、或羥基，在將相對於 $\text{R}^1$ 之總量(100莫耳%)的烷基之比例作為X莫耳%、芳基之比例作為Y莫耳%、烯基之比例作為Z莫耳%時，X為50~98莫耳%、Y為1~50莫耳%、Z為1~35莫耳%； $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 及 $a4$ 為滿足 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.5 \leq a1/a2 \leq 10$ 及 $a1+a2+a3+a4=1$ 之數值]；

(B)：以下列平均實驗式(II)表示的聚有機矽氧烷：



[式中， $\text{R}^2$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基， $\text{R}^2$ 之至少1個為芳基；具有至少2個鍵結於矽原子之氫原子； $m$ 及 $n$ 為滿足 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 及 $0.8 \leq m+n \leq 3$ 之數值]；

(C)：以下列通式(III-1)表示、且在25°C下的黏度為10000mPa·s以下之液體的直鏈聚有機矽氧烷：



[式中， $\text{R}^3$ 係相同或相異，表示碳數1~10之烷基； $y$ 表示1以上100以下之整數]；

(D)：矽氫化觸媒。

- 2.如請求項1之硬化性樹脂組成物，其中(A)成分為下述聚有機矽氧烷：

在聚苯乙烯換算之下，其重量平均分子量為500以上50000以下；

分子量分布為1以上4以下；

且其係在25°C下的黏度為10mPa·s以上的液體或固體。

- 3.如請求項1或2之硬化性樹脂組成物，其中在成分(A)中，X與Y的比例(X/Y)為0.5~25。

- 4.如請求項1至3中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含下述(E)成分：

(E)：分子內具有1個以上之包含脂肪族碳-碳不飽和鍵之基團的聚有機矽烷氧基矽伸烷基(polyorganosiloxysilalkylene)。

- 5.如請求項1至4中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含下述(F)成分：

(F)：選自包含羧酸鋅及鋅β二酮錯合物之群組的至少1種鋅化合物。

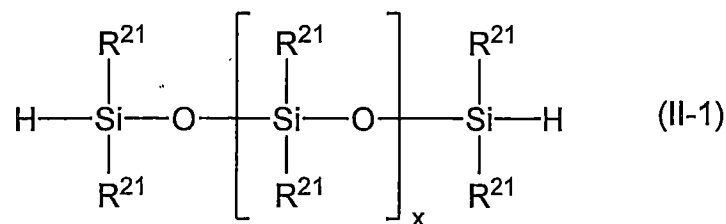
6.如請求項5之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物之總量(100重量%)，該(F)成分的含量為0.01~1重量%。

7.如請求項1至6中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含下述(G)成分：

(G)：分子內具有1個以上之烯基及1個以上之芳基的梯型聚有機矽倍半氧烷(polyorgano silsesquioxane)。

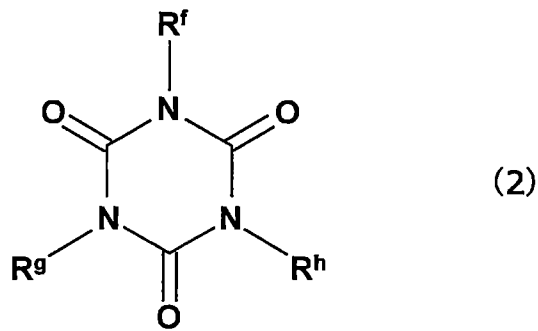
8.如請求項1至7中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(B)成分具有至少2個以 $(R^{21})_2HSiO_{1/2}$ 表示之構成單元( $R^{21}$ 係相同或相異，為碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基)。

9.如請求項1至8中任一項之硬化性樹脂組成物，其中(B)成分包含1重量%以上99重量%以下的(B1)成分，該(B1)成分係以下式(II-1)表示、且在25°C下的黏度為10000mPa·s以下的液體；

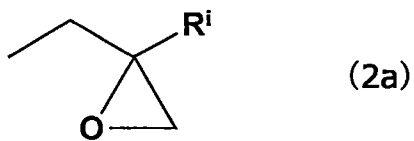


[式中， $R^{21}$ 係相同或相異，表示碳數1~10之烷基或碳數6~14之芳基， $R^{21}$ 之至少1個為芳基，x表示0~1000之整數]。

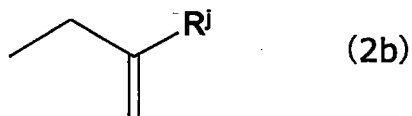
10.如請求項1至9中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含以下式(2)表示的異三聚氰酸酯(isocyanurate)化合物(H)：



[式(2)中， $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 係相同或相異，表示以式(2a)表示之基團或以式(2b)表示之基團；其中， $R^f$ 、 $R^g$ 及 $R^h$ 之中至少1個為以式(2b)表示之基團；



[式(2a)中， $R^i$ 表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之 $C_{1-8}$ 烷基]



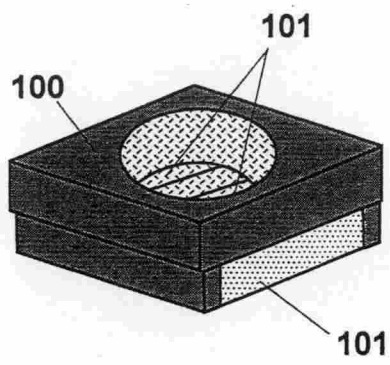
[式(2b)中， $R^j$ 表示氫原子、或者直鏈或分支鏈狀之 $C_{1-8}$ 烷基]]。

- 11.如請求項1至10中任一項之硬化性樹脂組成物，其進一步包含矽烷偶合劑(I)。
- 12.一種硬化物，其係如請求項1至11中任一項之硬化性樹脂組成物的硬化物。
- 13.如請求項12之硬化物，其在589nm下的折射率為1.46以上1.54以下。
- 14.如請求項1至11中任一項之硬化性樹脂組成物，其係密封劑。
- 15.如請求項1至11中任一項之硬化性樹脂組成物，其係

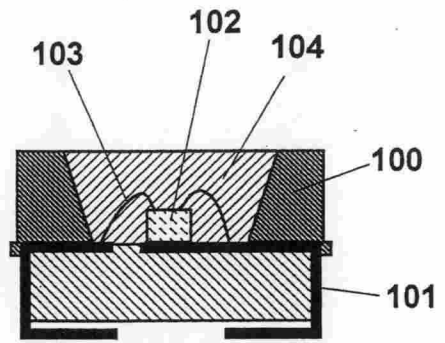
透鏡形成用樹脂組成物。

- 16.一種半導體裝置，其係具有半導體元件與密封該半導體元件之密封材料的半導體裝置，其特徵為：該密封材料係如請求項14之硬化性樹脂組成物的硬化物。
- 17.一種半導體裝置，其係具有半導體元件與透鏡的半導體裝置，其特徵為：該透鏡係如請求項15之硬化性樹脂組成物的硬化物。
- 18.一種半導體裝置，其係具有半導體元件、密封該半導體元件之密封材料及透鏡的半導體裝置，其特徵為：該密封材料係如請求項14之硬化性樹脂組成物的硬化物，且該透鏡係如請求項15之硬化性樹脂組成物的硬化物。
- 19.如請求項16至18中任一項之半導體裝置，其中硬化物在589nm下的折射率為1.46以上1.54以下。
- 20.如請求項16至19中任一項之半導體裝置，其係光學半導體裝置。

圖式



(a)



(b)

圖1