

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年2月12日(12.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/019767 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/04 (2006.01) *C08L 83/07* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C08L 83/14* (2006.01)
C08K 5/3477 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/067864
- (22) 国際出願日: 2014年7月4日(04.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-163577 2013年8月6日(06.08.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 藪野真也(YABUNO, Shinya); 〒7390695 広島県大竹市東栄2-1-4 株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 板谷亮(ITAYA, Ryo); 〒7390695 広島県大竹市東栄2-1-4 株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号南森町共同ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CURING RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE EMPLOYING SAME

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

(57) Abstract: Provided are a curing resin composition which has transparency, heat resistance, and pliability, as well as having thermal shock resistance and reflow resistance, which moreover has barrier properties with respect to hydrogen sulfide (H₂S) gas and sulfur oxide (SO_x) gases, and which is useful in sealing applications for semiconductor elements (especially optical semiconductor elements); and a cured article, sealing material, and semiconductor device employing the same. Provided are a curing resin composition containing (A) a polyorganosiloxane, (B) a silsesquioxane, and (C) an isocyanurate compound, the polyorganosiloxane (A) being a polyorganosiloxane having an aryl group, and the curing resin composition having viscosity of 4,000-8,000 mPa·s; and a cured article, sealing material, and semiconductor device employing the same.

(57) 要約: 透明性、耐熱性、柔軟性を備えると共に、耐熱衝撃性と耐リフロー性を備え、更に、硫化水素(H₂S)ガスに対するバリア性と硫黄酸化物(SO_x)ガスに対するバリア性を兼ね備えた、半導体素子(特に光半導体素子)の封止用途に有用な硬化性樹脂組成物、それを用いた硬化物、封止材、及び半導体装置を提供する。ポリオルガノシロキサン(A)、シルセスキオキサン(B)、及びイソシアヌレート化合物(C)を含む硬化性樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン(A)がアリール基を有するポリオルガノシロキサンであり、粘度が4000~8000mPa・sである硬化性樹脂組成物、それを用いた硬化物、封止材、及び半導体装置。

WO 2015/019767 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂組成物及びそれを用いた半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、並びにその硬化性樹脂組成物を用いて得られる硬化物、封止材、及びその封止材を用いて得られる半導体装置に関する。本願は、2013年8月6日に日本に出願した特願2013-163577号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 高耐熱・高耐電圧が求められる半導体装置において、半導体素子を被覆する材料には一般に、150℃程度以上の耐熱性が求められている。特に、光半導体素子等の光学材料を被覆する材料（封止材）には、耐熱性に加えて、透明性、柔軟性等の物性に優れることが求められている。現在、例えば、液晶ディスプレイのバックライトユニットにおける封止材としては、エポキシ系樹脂材料やシリコン系樹脂材料が使用されている。

[0003] 特許文献1には、耐熱性が高く熱放散性の良い材料として、シロキサン（ Si-O-Si 結合体）による橋かけ構造を有する少なくとも1種の第1の有機珪素ポリマーと、シロキサンによる線状連結構造を有する少なくとも1種の第2の有機珪素ポリマーとを、シロキサン結合により連結させた、分子量が2万から80万である第3の有機珪素ポリマーの1種以上を含有する合成高分子化合物が開示されている。しかしながら、これらの材料の物性は、未だ満足できるものではない。

[0004] また、特許文献2には、透明性、耐UV性、耐熱着色性に優れた光素子封止用樹脂組成物として、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含有し H-Si 結合を含有しない籠型構造体の液状のシルセスキオキサン、及び、 H-Si 結合を含有し脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含有しない籠型構造体の液状のシルセスキオキサンからなる群から選択される少なくとも1種のシルセスキオキサンを樹脂成分として含有する光素子封止用樹脂組成物が開示されている。

しかしながら、籠型のシルセスキオキサンを含む樹脂組成物の硬化物は比較的硬く、柔軟性に乏しいため、クラックや割れが生じやすいという問題がある。

[0005] また、特許文献3には、S i H基と反応性を有する炭素－炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有するトリアリルイソシアヌレート等の有機化合物、1分子中に少なくとも2個のS i H基を含有する、鎖状、及び／又は、環状ポリオルガノシロキサン等の化合物、ヒドロシリル化触媒を必須成分として含有する硬化性組成物が開示されている。しかしながら、これらの材料の耐クラック性等の物性は、未だ満足できるものではない。

[0006] 一方、光半導体装置における電極等の金属材料は、腐食性ガスにより腐食され易く、通電特性（例えば、高温環境における通電特性）が経時的に悪化するという問題がある。そのため、光半導体用の封止材料には、腐食性ガスに対する高いバリア性が求められる。しかしながら、特許文献1～3等を開示されている従来のシリコン系樹脂材料を用いた封止材料は、腐食性ガスに対するバリア性が十分とは言えない。

[0007] 特許文献4には、（A）ケイ素原子に結合したアルケニル基を少なくとも2個有するポリシロキサンと、（B）ケイ素原子に結合した水素基を少なくとも2個有するポリシロキサン架橋剤と、（C）ヒドロシリル化反応触媒と、（D）亜鉛化合物とを含み、前記（D）成分を前記（A）成分および前記（B）成分の合計100質量部に対して0.1～5質量部含有し、耐硫化性に優れたシリコン樹脂組成物が開示されている。しかしながら、硫化水素（H₂S）に対する耐腐食性は開示されているが、他の腐食性ガスに対する耐腐食性については、何ら記載がない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2006-206721号公報

特許文献2：特開2007-031619号公報

特許文献3：特開2002-314140号公報

特許文献4：特開2011-178983号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 半導体装置を腐食させる腐食性ガスには複数の種類が存在し、代表的な腐食性ガスである硫化水素（ H_2S ）ガスや硫黄酸化物（ SO_x ）ガス等、複数の腐食性ガスのいずれに対しても十分なバリア性を有するような封止材料は未だ開示されていない。
- [0010] 更に、照明用やバックライト用の白色LED（Light Emitting Diode）として用いられる光半導体装置においては、光取出し効率を向上させるため、高屈折率を有する封止材料が求められている。また、白色LEDとして用いられる光半導体装置を製造する工程においては、光半導体素子の封止材料には蛍光体を混合して用いられる事があり、封止材料中で蛍光体が沈降して偏在する事を防止するために、高粘度を有する封止材料が求められている。
- [0011] 従って、本発明の目的は、透明性、耐熱性を備えると共に、耐熱衝撃性を備え、更に、腐食性ガスに対するバリア性（特に、硫化水素（ H_2S ）ガスに対するバリア性（耐 H_2S 腐食性）、及び硫黄酸化物（ SO_x ）ガスに対するバリア性（耐 SO_x 腐食性））を兼ね備えた、半導体素子（特に光半導体素子）の封止用途に有用な、高屈折率且つ高粘度である硬化性樹脂組成物を提供する事にある。また、本発明の他の目的は、透明性、耐熱性、柔軟性を備えると共に、耐熱衝撃性と耐リフロー性（リフロー工程における耐クラック性、パッケージに対する密着性等）を備え、更に、腐食性ガスに対するバリア性を兼ね備えた半導体素子の封止用途に有用な、高屈折率且つ高粘度である硬化性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、優れた透明性、耐熱性、柔軟性、耐熱衝撃性、耐リフロー性、腐食性ガスに対するバリア性を有する高屈折率である硬化物及び封止材を提供することにある。また、本発明の更に他の目的は、それらの硬化物及び／又は封止材を有する半導体装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、アリール基を有するポリオルガノシロキサンに対して、シルセスキオキサン及びイソシアヌレート化合物を添加し、粘度が4000～8000 mPa・sである硬化性樹脂組成物が、優れた透明性、耐熱性を有し、特に、腐食性ガスに対するバリア性、耐熱衝撃性に優れた硬化物を形成することができることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] 即ち、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A）、シルセスキオキサン（B）、及びイソシアヌレート化合物（C）を含む硬化性樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン（A）がアリール基を有するポリオルガノシロキサンであり、粘度が4000～8000 mPa・sである硬化性樹脂組成物を提供する。

[0014] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）が500～4000である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

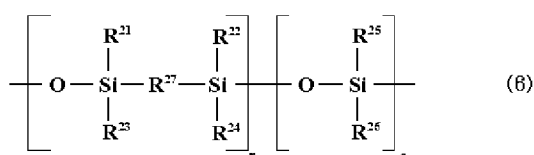
[0015] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量をM_w、数平均分子量をM_nとしたときの分子量分散度（M_w/M_n）が0.95～4.00である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0016] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A）として、脂肪族炭素－炭素二重結合を有するポリオルガノシロキサン（A1）を含む上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0017] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A）として、Si－H結合を有するポリオルガノシロキサン（A2）を含む上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0018] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A）として、式（6）

[化1]



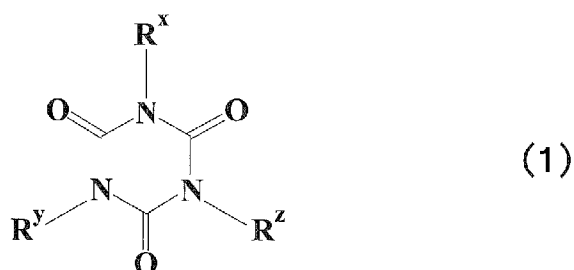
[式(6)中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、同一又は異なって、水素原子、アリール基、一価の炭化水素基、一価の複素環式基、又は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。但し、 $R^{21} \sim R^{26}$ の内1つ以上は、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基である。また、 $R^{21} \sim R^{26}$ の内1つ以上は、アリール基である。 R^{27} は、二価の炭化水素基を示す。 r 、 s は、それぞれ1以上の整数を示す。]

で表される構造を含むポリオルガノシロキサンを含む上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0019] また、本発明は、シルセスキオキサン(B)が、ラダー型シルセスキオキサンである上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

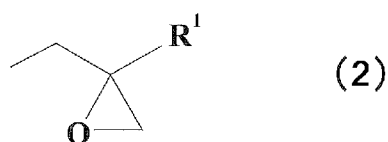
[0020] また、本発明は、イソシアヌレート化合物(C)が、式(1)

[化2]

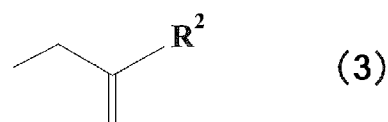


[式(1)中、 R^x 、 R^y 、 R^z は、同一又は異なって、式(2)で表される基、又は式(3)で表される基を示す。

[化3]



[化4]



[式(2)及び式(3)中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は

炭素数 1 ～ 8 の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。〕〕

で表されるイソシアヌレート化合物である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0021] また、本発明は、式（１）における R^x 、 R^y 、 R^z のうち、いずれかひとつ以上が式（３）で表される基である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0022] また、本発明は、更にシランカップリング剤（Ｄ）を含み、シランカップリング剤（Ｄ）の含有量が、ポリオルガノシロキサン（Ａ）及びシルセスキオキサン（Ｂ）の合計量（１００重量部）に対して０．０１重量部以上１．０重量部未満である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0023] また、本発明は、シランカップリング剤（Ｄ）が、１種類又は２種類以上のシランカップリング剤を加水分解及び部分縮合させる事により得られる部分縮合物を含む上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0024] また、本発明は、更に亜鉛化合物（Ｅ）を含み、亜鉛化合物（Ｅ）の含有量が、ポリオルガノシロキサン（Ａ）及びシルセスキオキサン（Ｂ）の合計量（１００重量部）に対して０．０１重量部以上１．０重量部未満である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0025] また、本発明は、亜鉛化合物（Ｅ）の含有量が、ポリオルガノシロキサン（Ａ）及びシルセスキオキサン（Ｂ）の合計量（１００重量部）に対して、０．３重量部以上０．６重量部未満である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0026] また、本発明は、亜鉛化合物（Ｅ）が、カルボン酸亜鉛である上記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0027] また、本発明は、上記の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物を提供する。

[0028] また、本発明は、上記の硬化性樹脂組成物を用いて得られる封止材を提供する。

[0029] また、本発明は、上記の封止材を用いて得られる半導体装置を提供する。

[0030] また、本発明の硬化性樹脂組成物は以下に関する。

[1] ポリオルガノシロキサン (A)、シルセスキオキサン (B)、及びイソシアヌレート化合物 (C) を含む硬化性樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン (A) がアリール基を有するポリオルガノシロキサンであり、粘度が $4000 \sim 8000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である硬化性樹脂組成物。

[2] ポリオルガノシロキサン (A) が、分岐鎖を有するポリオルガノシロキサンである [1] に記載の硬化性樹脂組成物。

[3] ポリオルガノシロキサン (A) が、式 (6) で表される構造 (特に、 R^{27} は炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基) を含むポリオルガノシロキサンを含む [1] 又は [2] に記載の硬化性樹脂組成物。

[4] ポリオルガノシロキサン (A) の含有量 (配合量) が、硬化性樹脂組成物の全量 (100 重量%) に対して、60 ～ 99.7 重量%である [1] ～ [3] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[5] ポリオルガノシロキサン (A) 全量 (合計含有量、100 重量%) に対する、式 (6) で表される構造 (特に、 R^{27} は炭素数 1 ～ 5 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基) を含むポリオルガノシロキサンの割合が、60 ～ 100 重量%である [3] 又は [4] に記載の硬化性樹脂組成物。

[6] ポリオルガノシロキサン (A) として、脂肪族炭素-炭素二重結合を有し、アリール基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンと、脂肪族炭素-炭素二重結合及び Si-H 結合を有し、アリール基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンの 2 種を用いる [3] ～ [5] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[7] シルセスキオキサン (B) を含む [1] ～ [6] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[8] シルセスキオキサン (B) が、ラダー型シルセスキオキサンである [1] ～ [7] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[9] シルセスキオキサン (B) の含有量が、硬化性樹脂組成物の全量 (1

00重量%) に対して、0.01～30重量%である[1]～[8]の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[10] シルセスキオキサン(B)の含有量が、ポリオルガノシロキサン(A)及びシルセルキオキサン(B)の合計量(100重量部)に対して、0.01～30重量部である[1]～[9]の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[11] イソシアヌレート化合物(C)として、式(1)

[式(1)中、 R^x 、 R^y 、 R^z は、同一又は異なって、式(2)で表される基、又は式(3)で表される基を示す。[式(2)及び式(3)中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]]

で表されるイソシアヌレート化合物を含む[1]～[10]の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[12] イソシアヌレート化合物(C)が、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートである[1]～[11]の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[13] イソシアヌレート化合物(C)の含有量が、硬化性樹脂組成物の全量(100重量%)に対して0.01～10重量%である[1]～[12]の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[14] イソシアヌレート化合物(C)の割合が、ポリオルガノシロキサン(A)とシルセスキオキサン(B)の合計量(100重量部)に対して、0.01～0.5重量部である[1]～[13]の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[15] 更にシランカップリング剤(D)を含む[1]～[14]の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[16] シランカップリング(D)が、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランである[15]に記載の硬化性樹脂組成物。

[17] シランカップリング(D)の含有量が、ポリオルガノシロキサン(

A) 及びシルセスキオキサン (B) の合計量 (100 重量部) に対して、0.01 重量部以上 1.0 重量部未満である [15] 又は [16] に記載の硬化性樹脂組成物。

[18] シランカップリング (D) の含有量が、硬化性樹脂組成物全量 (100 重量部) に対して、0.01～5 重量部である [15]～[17] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[19] シランカップリング剤 (D) として、1 種類又は 2 種類以上のシランカップリング剤を加水分解及び部分縮合させる事により得られる部分縮合物を含む [15]～[18] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[20] シランカップリング剤 (D) 中の、1 種類又は 2 種類以上のシランカップリング剤を加水分解及び部分縮合させる事により得られる部分縮合物の割合が、シランカップリング剤 (D) 全量 (100 重量%) に対して、50～100 重量%である [19] に記載の硬化性樹脂組成物。

[21] シランカップリング剤 (D) 中の、1 種類又は 2 種類以上のシランカップリング剤を加水分解及び部分縮合させる事により得られる部分縮合物の割合が、硬化性樹脂組成物全量 (100 重量部) に対して、0.01～5 重量部である [19] 又は [20] に記載の硬化性樹脂組成物。

[22] シランカップリング剤 (D) 中の、1 種類又は 2 種類以上のシランカップリング剤を加水分解及び部分縮合させる事により得られる部分縮合物の割合が、ポリオルガノシロキサン (A) 及びシルセスキオキサン (B) の合計量 (100 重量部) に対して、0.01 重量部以上 1.0 重量部未満である [19]～[21] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[23] 更に亜鉛化合物 (E) を含む [1]～[22] の何れか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[24] 亜鉛化合物 (E) が、カルボン酸亜鉛である [23] に記載の硬化性樹脂組成物。

[25] 亜鉛化合物 (E) が、オクチル酸亜鉛である [23] に記載の硬化性樹脂組成物。

〔26〕亜鉛化合物（E）の含有量が、ポリオルガノシロキサン（A）及びシルセスキオキサン（B）の合計量（100重量部）に対して、0.01重量部以上1.0重量部未満である〔23〕～〔25〕の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔27〕亜鉛化合物（E）の化合物中（100重量％）の亜鉛含有量が2～30重量％である〔23〕～〔26〕の何れか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

発明の効果

[0031] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上記構成を有するため、優れた透明性、耐熱性を有する硬化物を形成できる。特に、上記硬化物は、耐熱衝撃性、より詳しくは、温度変化の激しい条件における耐剥離性（LEDパッケージに対する密着性）や耐クラック性等に優れ、更に、 H_2S ガスや SO_x ガス等、複数の腐食性ガスに対するバリア性にも優れる。また、得られる硬化物は、柔軟性や耐リフロー性にも優れる場合がある。このため、本発明の硬化性樹脂組成物は、光半導体素子（例えば、LED素子、半導体レーザー素子、太陽光発電素子、CCD素子等）の封止材として好ましく使用することができ、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物により光半導体素子を封止して得られる光半導体装置は、優れた品質と耐久性を備える。特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、これまでにない高温（例えば、180℃以上）に対する耐熱性が要求される次世代の光源用の封止材として有用である。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明の硬化性樹脂組成物を用いて光半導体素子を封止した光半導体装置の一実施形態を示す概略図である。左側の図（a）は斜視図であり、右側の図（b）は断面図である。

発明を実施するための形態

[0033] 本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリオルガノシロキサン（A）、シルセスキオキサン（B）、及びイソシアヌレート化合物（C）を含む硬化性樹脂組成物であって、ポリオルガノシロキサン（A）がアリール基を有するポリオ

ルガノシロキサンであり、粘度が4000～8000 mPa・sである硬化性樹脂組成物である。

[0034] [ポリオルガノシロキサン (A)]

本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリオルガノシロキサン (A) は、シロキサン結合 (Si-O-Si) で構成された主鎖を有するポリオルガノシロキサンであって、上記主鎖における置換基としてアリール基を有するポリオルガノシロキサンである。ポリオルガノシロキサン (A) は、ヒドロシリル基又は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を有する基を有する直鎖状又は分岐鎖状のポリオルガノシロキサンであっても良い。ポリオルガノシロキサン (A) としては、例えば、フェニルシリコーン骨格 (ポリジフェニルシロキサン)、フェニルメチルシリコーン骨格 (ポリメチルフェニルシロキサン) 等の周知慣用のシリコーン骨格が挙げられる。なお、ポリオルガノシロキサン (A) には、シルセスキオキサン (B) は含まれない。

[0035] 上記ポリオルガノシロキサン (A) は、直鎖及び／又は分岐鎖を有するポリオルガノシロキサンであってもよい。中でも、硬化物の強度の観点から、分岐鎖を有するポリオルガノシロキサン (分岐鎖状のポリオルガノシロキサン) であることが好ましい。

[0036] ポリオルガノシロキサン (A) におけるアリール基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基等のC₆₋₁₄アリール基 (特にC₆₋₁₀アリール基) 等が挙げられる。これらアリール基は、ポリオルガノシロキサン (A) におけるケイ素原子が有する置換基 (ケイ素原子に直接結合する基) であっても良い。

[0037] ポリオルガノシロキサン (A) におけるアリール基は、一以上の置換基を有していても良い。上記置換基としては、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭化水素基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、メルカプト基 (チオール基)、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボ

ニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基（モノ又はジアルキルアミノ基、アシルアミノ基等）、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基等が挙げられる。

[0038] 上記置換又は無置換の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、これらが2以上結合した基等が挙げられる。

[0039] 上記脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基等の C_{1-20} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基、更に好ましくは C_{1-4} アルキル基）等が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、更に好ましくは C_{2-4} アルケニル基）等が挙げられる。アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基等の C_{2-20} アルキニル基（好ましくは C_{2-10} アルキニル基、更に好ましくは C_{2-4} アルキニル基）等が挙げられる。

[0040] 上記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の C_{3-12} のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプタニル基、ビスシクロヘプテニル基等の C_{4-15} の架橋環式炭化水素基等が挙げられる。

[0041] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等の C_{6-14} アリール基（特に、 C_{6-10} アリール基）等が挙げられる。

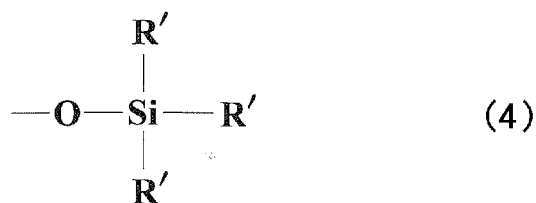
[0042] また、上記脂肪族炭化水素基と上記脂環式炭化水素基とが結合した基としては、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。更に、上記脂肪族炭化水素基と上記芳香族炭化水素基とが結合した

基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基（特に、 C_{7-10} アラルキル基）、シンナミル基等の C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、トリル基等の C_{1-4} アルキル置換アリール基、スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基等が挙げられる。

上記置換又は無置換の炭化水素基（置換された炭化水素基）が有する置換基としては、例えば、アリール基が有していてもよい置換基と同様のものが挙げられる。

[0043] また、ポリオルガノシロキサン（A）におけるアリール基が有する一以上の置換基としては、その他の例として、式（4）で表される基が挙げられる。

[化5]



式（4）中の複数個の R' は、それぞれ同一でも良いし、異なっても良い。式（4）中の R' は、水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭化水素基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アシルオキシ基、メルカプト基（チオール基）、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基（モノ又はジアルキルアミノ基、アシルアミノ基等）、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基等が挙げられる。

[0044] 式（4）で表される基において、各 R' としては、それぞれ、水素原子、 C_{1-10} アルキル基（特に、 C_{1-4} アルキル基）、 C_{2-10} アルケニル基（特に、 C_{2-4} アルキル基）、 C_{3-12} シクロアルキル基、 C_{3-12} シクロアルケニル基、芳香環に C_{1-4} アルキル基、 C_{2-4} アルケニル基、ハロゲン原子、 C_{1-4} アルコキシ基等の置

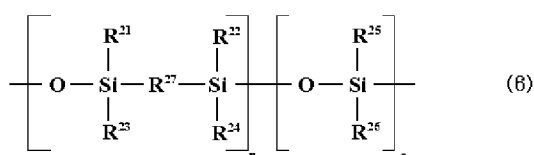
換基を有していても良い C_{6-14} アリール基、 C_{7-18} アラルキル基、 C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、ヒドロキシル基、 C_{1-6} アルコキシ基、ハロゲン原子が好ましい。

[0045] ポリオルガノシロキサン (A) の全量 (100重量%) に対するアリール基 (フェニル基換算) の含有量は、特に限定されないが、35重量%以上 (例えば、35~70重量%) が好ましく、40重量%以上がより好ましく、45重量%以上が更に好ましい。上記アリール基の含有量が35重量%を下回ると、得られる硬化物の腐食性ガスに対するバリア性が低くなる場合がある。また、ポリオルガノシロキサン (A) のシロキサン結合 ($Si-O-Si$) で構成された主鎖における置換基の全てがアリール基であっても良く、又は上記置換基の一部がアリール基であっても良い。なお、上記アリール基の含有量は、例えば、 ^1H-NMR 等によって測定することができる。

[0046] ポリオルガノシロキサン (A) としては、例えば、式 (6) で表される構造を含むポリオルガノシロキサンが挙げられる。本明細書において、式 (6) で表される構造を含むポリオルガノシロキサンを「ポリオルガノシロキシシルアルキレン」と称する。

本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリオルガノシロキサン (A) として、ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含むことが好ましく、ポリオルガノシロキサン (A) が、ポリオルガノシロキシシルアルキレンのみであることがより好ましい。ポリオルガノシロキシシルアルキレンは、主鎖がシロキサン結合 ($Si-O-Si$) のみからなるポリオルガノシロキサンに比べて、製造工程上、低分子量の環を生じ難く、また、加熱により分解してシラノール基 ($-SiOH$) を生じ難い。そのため、表面粘着性が低く、黄変が少ない硬化物が得られやすくなる。

[化6]



[0047] 式(6)中、 $R^{21} \sim R^{26}$ は、同一又は異なって、水素原子、上述したアリール基、上述したアリール基の置換基、複素環式基、又は後述の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基（好ましくは、同一又は異なって、水素原子、上述したアリール基、一価の炭化水素基、一価の複素環式基、又は後述の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基）を示す。但し、 $R^{21} \sim R^{26}$ の内1つ以上は、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基である。

なお、 $R^{21} \sim R^{26}$ の全てが脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む一価の基ではないことが好ましい。また、 $R^{21} \sim R^{26}$ のうち少なくとも1つ以上が、アリール基（フェニル基、ナフチル基等の C_{6-14} アリール基（特に C_{6-10} アリール基）、特にフェニル基）であることが好ましい。なお、 $R^{21} \sim R^{26}$ におけるアリール基は、一種以上の置換基を有していてもよい。 $R^{21} \sim R^{26}$ におけるアリール基の置換基としては、上述のポリオルガノシロキサン(A)におけるアリール基の置換基と同様のものが挙げられる。

[0048] 上記一価の炭化水素基としては、例えば、一価の脂肪族炭化水素基；一価の脂環式炭化水素基；一価の芳香族炭化水素基；脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基の2以上が結合した一価の基等が挙げられる。上記一価の複素環式基としては、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。

[0049] 上記一価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基等の直鎖状又は分岐鎖状の C_{1-20} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基、より好ましくは C_{1-4} アルキル基）等が挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルケニル

基)等が挙げられる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基等の C_{2-20} アルキニル基(好ましくは C_{2-10} アルキニル基、さらに好ましくは C_{2-4} アルキニル基)等が挙げられる。

[0050] 上記一価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の C_{3-12} のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスクロヘプタニル基、ビスクロヘプテニル基等の C_{4-15} の架橋環式炭化水素基等が挙げられる。

[0051] 上記一価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の C_{6-14} アリール基(特に、 C_{6-10} アリール基)等が挙げられる。

[0052] また、脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基として、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基として、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基(特に、 C_{7-10} アラルキル基)、シンナミル基等の C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、トリル基等の C_{1-4} アルキル置換アリール基、スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基等が挙げられる。

[0053] 上記一価の炭化水素基は置換基を有していてもよい。即ち、上記一価の炭化水素基は、上記で例示した一価の炭化水素基の少なくとも1つの水素原子が置換基と置き換わった一価の炭化水素基であってもよい。上記置換基の炭素数は0~20が好ましく、より好ましくは0~10である。上記置換基としては、具体的には、例えば、ハロゲン原子；ヒドロキシル基；アルコキシ基；アルケニルオキシ基；アリールオキシ基；アラルキルオキシ基；アシルオキシ基；メルカプト基；アルキルチオ基；アルケニルチオ基；アリールチオ基；アラルキルチオ基；カルボキシル基；アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；アラルキルオキシカルボニル基；アミノ基；モノ又はジアルキルアミノ基；モノ又はジフェニルアミノ基；アシルアミノ基；エポキシ基含有基；オキセタニル基含有基；アシル基；オキソ基；イソシア

ネート基；これらの2以上が必要に応じてC₁₋₆アルキレン基を介して結合した基等が挙げられる。

[0054] 上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のC₁₋₆アルコキシ基（好ましくはC₁₋₄アルコキシ基）等が挙げられる。上記アルケニルオキシ基としては、例えば、アリルオキシ基等のC₂₋₆アルケニルオキシ基（好ましくはC₂₋₄アルケニルオキシ基）等が挙げられる。上記アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環にC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、ハロゲン原子、C₁₋₄アルコキシ基等の置換基を有していても良いC₆₋₁₄アリールオキシ基等が挙げられる。上記アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のC₇₋₁₈アラルキルオキシ基等が挙げられる。上記アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のC₁₋₁₂アシルオキシ基等が挙げられる。

[0055] 上記アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等のC₁₋₆アルキルチオ基（好ましくはC₁₋₄アルキルチオ基）等が挙げられる。上記アルケニルチオ基としては、例えば、アリルチオ基等のC₂₋₆アルケニルチオ基（好ましくはC₂₋₄アルケニルチオ基）等が挙げられる。上記アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環にC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、ハロゲン原子、C₁₋₄アルコキシ基等の置換基を有していても良いC₆₋₁₄アリールチオ基等が挙げられる。上記アラルキルチオ基としては、例えば、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等のC₇₋₁₈アラルキルチオ基等が挙げられる。上記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のC₁₋₆アルコキシカルボニル基等が挙げられる。上記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等

のC₆₋₁₄アリールオキシカルボニル基等が挙げられる。上記アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基等のC₇₋₁₈アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。上記モノ又はジアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジ-C₁₋₆アルキルアミノ基等が挙げられる。上記アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等のC₁₋₁₁アシルアミノ基等が挙げられる。上記エポキシ基含有基としては、例えば、グリシジル基、グリシジルオキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。上記オキセタニル基含有基としては、例えば、エチルオキセタニルオキシ基等が挙げられる。上記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。上記ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0056] 上記一価の複素環式基は置換基を有していてもよい。複素環式基における上記置換基としては、一価の上記炭化水素基の上記置換基と同様のものが挙げられる。

[0057] 上記一価の炭化水素基、一価の複素環式基としては、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ベンジル基、フェネチル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、ビニル基、アリル基、スチリル基（例えば、p-スチリル基）、置換基を有する炭化水素基（例えば、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、3-グリシジルプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基等）等が挙げられる。

[0058] 上記式（6）におけるR²¹～R²⁶は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0059] 式(6)中、 R^{27} は、二価の炭化水素基を示す。上記二価の単価水素基としては、例えば、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基、二価の芳香族炭化水素基等が挙げられる。直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等の炭素数が1～18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1,2-シクロペンチレン基、1,3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基(シクロエルキリデン基を含む)が挙げられる。二価の芳香族炭化水素基としては、例えば、1,2-フェニレン基、1,3-フェニレン基、1,4-フェニレン基、4,4'-ビフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。中でも、 R^{27} としては、炭素数1～8(特に炭素数1～5)の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、より好ましくはエチレン基である。

[0060] 式(6)中、 r は1以上の整数を示す。 r が2以上の整数の場合、 r が付された括弧内の構造は、それぞれ同一であっても良く、異なっても良い。 r が付された括弧内の構造がそれぞれ異なる場合、各構造同士の付加形態は特に限定されず、ランダム型であっても良く、ブロック型であっても良い。また、式(6)中、 s は1以上の整数を示す。 s が2以上の整数の場合、 s が付された括弧内の構造は、それぞれ同一であっても良く、異なっても良い。 s が付された括弧内の構造がそれぞれ異なる場合、各構造同士の付加形態は特に限定されず、ランダム型であっても良く、ブロック型であっても良い。更に、式(6)において、 r が付された括弧内の構造と、 s が付された括弧内の構造の付加形態は、特に限定されず、ランダム型であっても良く、ブロック型であっても良い。なお、 r と s は、同一であってもよいし異なってもよい。即ち、式(6)中、 r 、 s は、同一又は異なって、それぞれ1以上の整数を示す。

- [0061] 上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンの末端構造は、特に限定されないが、例えば、シラノール基、アルコキシシリル基、トリアルキルシリル基（例えば、トリメチルシリル基）等が挙げられる。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンの末端には、脂肪族炭素－炭素二重結合を含む基やヒドロシリル基等の各種の基が導入されていてもよい。
- [0062] 上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンは、上述のように、直鎖、分岐鎖のいずれの鎖状構造を有するものであっても良い。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンとしては、例えば、分岐鎖を有し、アリール基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンが好ましい。
- [0063] 上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンとしては、例えば、GD-1125A（長興化学工業（株）製）、GD-1125B（長興化学工業（株）製などが挙げられる。
- [0064] ポリオルガノシロキサン（A）としては、2種以上の（特に2種の）上記ポリオルガノシロキシシルアルキレンを用いることが好ましい。中でも、腐食性ガスに対するバリア性の観点から、脂肪族炭素－炭素二重結合を有する基、及びアリール基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンと、脂肪族炭素－炭素二重結合を有する基、Si－H結合を有する基、及びアリール基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンの2種を用いることが好ましい。
- [0065] ポリオルガノシロキサン（A）を2種以上用いる場合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリオルガノシロキサン（A）の全量（合計含有量、100重量％）に対するポリオルガノシロキシシルアルキレンの割合は、特に限定されないが、60重量％以上（例えば、60～100重量％）が好ましく、より好ましくは80重量％以上（例えば、80～99.5重量％）、さらに好ましくは88重量％以上である。ポリオルガノシロキシシルアルキレンの割合が60重量％未満であると、硬化物が黄変しやすくなったり、表面に粘着性を有しやすくなり取り扱い性が低下する傾向がある。
- [0066] ポリオルガノシロキサン（A）の数平均分子量（ M_n ）は、500～40

00が好ましく、550～2800がより好ましく、600～1500が更に好ましい。また、重量平均分子量（Mw）は、500～20000が好ましく、600～10000がより好ましく、700～6500が更に好ましい。数平均分子量（Mn）及び／又は重量平均分子量（Mw）が500を下回ると、得られる硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、数平均分子量（Mn）が4000を超え、及び／又は、重量平均分子量（Mw）が20000を超えると、ポリオルガノシロキサン（A）と他成分との相溶性が低下したり、又、ポリオルガノシロキサン（A）を2種以上組合せて使用した場合にはポリオルガノシロキサン相互の相溶性が低下する場合がある。なお、ポリオルガノシロキサン（A）は、上記範囲の種々の数平均分子量（Mn）及び／又は重量平均分子量（Mw）を有するものの混合物であっても良い。なお、上記数平均分子量（Mn）及び／又は重量平均分子量（Mw）は、例えば、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによるポリスチレン換算の分子量として算出することができる。

[0067] ポリオルガノシロキサン（A）の重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）より算出される分子量分散度（Mw/Mn）は、0.95～4.00が好ましく、1.00～3.80がより好ましく、1.20～3.50が更に好ましい。上記分子量分散度（Mw/Mn）が3.50を超えると、得られる硬化物の耐熱性や腐食性ガスに対するバリア性が低くなる場合がある。

[0068] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリオルガノシロキサン（A）の含有量（配合量、2種以上用いる場合は合計含有量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、60～99.7重量%が好ましく、75～99.0重量%がより好ましく、90～98.5重量%が更に好ましい。含有量が60重量%未満であると、得られる硬化物の耐熱衝撃性が低下する場合がある。一方、含有量が99.5重量%を超えると、得られる硬化物の腐食性ガスに対するバリア性が低くなる場合がある。

[0069] ポリオルガノシロキサン（A）は、アリール基以外の置換基を有していて

も良く、上記アリール基以外の置換基は、ポリオルガノシロキサン（A）におけるケイ素原子が有する置換基であっても良い。上記アリール基以外の置換基としては、水素原子、ハロゲン原子、S i -H結合を有する基、置換又は無置換の炭化水素基（好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、又はシクロアルケニル基）、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、メルカプト基（チオール基）、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基又は置換アミノ基（モノ又はジアルキルアミノ基、アシルアミノ基等）、エポキシ基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基等が挙げられる。

[0070] ポリオルガノシロキサン（A）における上記アリール基以外の置換基としては、水素原子、S i -H結合を有する基（ヒドロシリル基等）、置換又は無置換の炭化水素基（好ましくはアルキル基又は脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基（アルケニル基など））から選ばれる少なくとも1以上の置換基が特に好ましい。ポリオルガノシロキサン（A）は、例えば、アリール基及び脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基を有するポリオルガノシロキサン、アリール基及びS i -H結合を有する基を有するポリオルガノシロキサン、アリール基、脂肪族炭素-炭素二重結合を有する基、及びS i -H結合を有する基を有するポリオルガノシロキサンなどであってもよい。

[0071] 本発明の硬化性樹脂組成物において、ポリオルガノシロキサン（A）は、1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0072] [脂肪族炭素-炭素二重結合を有するポリオルガノシロキサン（A1）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリオルガノシロキサン（A）として、脂肪族炭素-炭素二重結合を有するポリオルガノシロキサン（A1）（本明細書において、単に「ポリオルガノシロキサン（A1）」と称する場合がある）を含んでも良い。中でも、ポリオルガノシロキサン（A）は、ポリオルガノシロキサン（A1）であること（ポリオルガノシロキサン（A1）のみであること）が好ましい。上記脂肪族炭素-炭素二重結合は、ポリオルガノシ

ロキサン（A 1）を構成するいずれかの部分構造及び／又は構成成分が有していれば良い。上記脂肪族炭素－炭素二重結合は、ポリオルガノシロキサン（A 1）における置換基（例えば、ケイ素原子が有する置換基）が有していても良い。また、上記脂肪族炭素－炭素二重結合は、ポリオルガノシロキサン（A 1）のシロキサン結合（Si－O－Si）で構成された主鎖（直鎖及び／又は分岐鎖）の末端に存在していても良い。

[0073] 上記脂肪族炭素－炭素二重結合を有する基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1－プロペニル基、イソプロペニル基、1－ブテニル基、2－ブテニル基、3－ブテニル基、1－ペンテニル基、2－ペンテニル基、3－ペンテニル基、4－ペンテニル基、5－ヘキセニル基等のC₂₋₂₀アルケニル基（好ましくはC₂₋₁₀アルケニル基、更に好ましくはC₂₋₄アルケニル基）；シクロヘキセニル基等のC₃₋₁₂のシクロアルケニル基；ビスシクロヘプテニル基等のC₄₋₁₅架橋環式不飽和炭化水素基；スチリル基等のC₂₋₄アルケニル置換アリール基；シンナミル基等が挙げられる。なお、上記脂肪族炭素－炭素二重結合を有する基には、式（4）で表される基において、3つのR'のうち少なくとも1つが上記のC₂₋₂₀アルケニル基、C₃₋₁₂のシクロアルケニル基、C₄₋₁₅の架橋環式不飽和炭化水素基、C₂₋₄アルケニル置換アリール基、シンナミル基等である基も含まれる。中でも、アルケニル基が好ましく、より好ましくはC₂₋₂₀アルケニル基、更に好ましくはビニル基である。

[0074] ポリオルガノシロキサン（A）の全量（100重量％）に対する上記脂肪族炭素－炭素二重結合の含有量（ビニル基換算）は、特に限定されないが、1．5～15．0重量％が好ましく、2．0～13．0重量％がより好ましく、3．0～12．0重量％が更に好ましい。上記の範囲で上記脂肪族炭素－炭素二重結合を有することにより、得られる硬化物の耐熱性等の各種物性、耐クラック性、腐食性ガスに対するバリア性に優れた硬化物が得られやすい傾向がある。なお、上記脂肪族炭素－炭素二重結合の含有量は、例えば、¹H－NMR等によって測定することができる。

[0075] [Si－H結合を有するポリオルガノシロキサン（A 2）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、ポリオルガノシロキサン（A）として、 Si-H 結合を有するポリオルガノシロキサン（A2）（本明細書において、単に「ポリオルガノシロキサン（A2）」と称する場合がある）を含んでも良い。上記 Si-H 結合は、ポリオルガノシロキサン（A2）を構成するいずれかの部分構造及び／又は構成成分が有していれば良い。なお、上記 Si-H 結合は、ポリオルガノシロキサン（A2）における置換基（例えば、ケイ素原子が有する置換基）が有していても良い。また、上記 Si-H 結合は、ポリオルガノシロキサン（A2）のシロキサン結合（ Si-O-Si ）で構成された主鎖（直鎖及び／又は分岐鎖）の末端に存在していても良い。

[0076] 上記 Si-H 結合を有する基としては、特に限定されないが、例えば、式（4）で表される基において、3つの R' のうち少なくとも1つが水素原子である基等が挙げられる。

[0077] ポリオルガノシロキサン（A）の全量（合計含有量、100重量%）に対する上記 Si-H 結合の含有量は、特に限定されないが、水素原子又は Si-H 結合におけるH（ヒドリド）の重量換算（H換算）で、0.01～0.50重量%が好ましく、0.05～0.30重量%がより好ましく、0.08～0.20重量%が更に好ましい。上記の範囲で上記 Si-H 結合を有することにより、得られる硬化物の耐熱性等の各種物性、耐クラック性、腐食性ガスに対するバリア性に優れた硬化物が得られやすい傾向がある。なお、上記 Si-H 結合の含有量は、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ 等によって測定することができる。

[0078] ポリオルガノシロキサン（A）の全量（100重量%）に対するポリオルガノシロキサン（A2）の含有量は、特に限定されないが、50重量%以上が好ましく、80重量%以上がより好ましい。上記の範囲でポリオルガノシロキサン（A2）を含有することにより、得られる硬化物の耐熱性等の各種物性、耐クラック性、腐食性ガスに対するバリア性に優れた硬化物が得られやすい傾向がある。

[0079] ポリオルガノシロキサン（A）における脂肪族炭素-炭素二重結合の含有

量（ビニル基換算） a_1 （mol/g）とSi-H結合の含有量（H換算） a_2 （mol/g）の比率 a_1/a_2 は、0.80～1.10が好ましく、0.90～1.05がより好ましく、0.95～1.00が更に好ましい。 a_1/a_2 を1.10以下とする事により、特に腐食性ガスに対するバリア性を高める事ができる。また、 a_1/a_2 を0.80以上とする事により、特に耐クラック性等の強度を高める事ができる。

[0080] なお、ポリオルガノシロキサン（A1）が同時にSi-H結合を有するポリオルガノシロキサン（A2）であっても良く、また、ポリオルガノシロキサン（A2）が同時に脂肪族炭素-炭素二重結合を有するポリオルガノシロキサン（A1）であっても良い。

[0081] また、ポリオルガノシロキサン（A）はポリオルガノシロキサン（A1）又はポリオルガノシロキサン（A2）のいずれか一方のみで構成されていても良く、また、ポリオルガノシロキサン（A）は相互に異なる2種類以上のポリオルガノシロキサン（A1）及び／又はポリオルガノシロキサン（A2）で構成されていても良い。

[0082] また、ポリオルガノシロキサン（A）が相互に異なる2種類以上のポリオルガノシロキサンで構成されている場合であって、上記2種類以上のポリオルガノシロキサンの内、少なくとも1種類がポリオルガノシロキサン（A2）である場合、ポリオルガノシロキサン（A2）を除く上記2種類以上のポリオルガノシロキサンは、Si-H結合を有しないポリオルガノシロキサン（A1）であることが好ましい。

[0083] また、ポリオルガノシロキサン（A）は、後述するシルセスキオキサン（B）、イソシアヌレート化合物（C）、シランカップリング剤（D）、亜鉛化合物（E）、ヒドロシシル化触媒、ヒドロシリル化反応抑制剤、その他のシロキサン化合物、その他のシラン化合物、溶媒、添加剤等、他の成分の一部又は全部を、予め含んでも良い。その場合、ポリオルガノシロキサン（A1）が上記他の成分の一部を含み、ポリオルガノシロキサン（A2）が上記他の成分の残る一部を含んでも良い。また、ポリオルガノシロキサン（

A 1) 又はポリオルガノシロキサン (A 2) のいずれか一方のみが、上記他の成分の一部又は全部含んでも良い。

[0084] [シルセスキオキサン (B)]

本発明の硬化性樹脂組成物は、シルセスキオキサン (B) を含む。上記シルセスキオキサンは、特に限定されないが、ランダム構造、カゴ構造、ラダー構造を有するシルセスキオキサン (ラダー型シルセスキオキサン) が挙げられ、ラダー構造を有するシルセスキオキサンを主成分とするシルセスキオキサンであることが好ましい。シルセスキオキサン (B) は、ラダー型シルセスキオキサンを主成分として含むことが好ましい。中でも、シルセスキオキサン (B) は、ラダー型シルセスキオキサンのみであることがより好ましい。

[0085] シルセスキオキサンは、ポリシロキサンの一種である。ポリシロキサンは、一般に、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) で構成された主鎖を有する化合物であり、その基本構成単位としては、M単位 (ケイ素原子が1個の酸素原子と結合した1価の基からなる単位)、D単位 (ケイ素原子が2個の酸素原子と結合した2価の基からなる単位)、T単位 (ケイ素原子が3個の酸素原子と結合した3価の基からなる単位)、Q単位 (ケイ素原子が4個の酸素原子と結合した4価の基からなる単位) が挙げられる。

シルセスキオキサン (B) は、上記T単位を基本構成単位とするポリシロキサンであり、その実験式 (基本構造式) は $\text{R Si O}_{1.5}$ で表される。シルセスキオキサン (B) の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨格の構造としては、ランダム構造、カゴ構造、ラダー構造が挙げられ、ラダー型シルセスキオキサンは、ラダー構造の $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 骨格の構造を有するシルセスキオキサンである。

[0086] 上記シルセスキオキサン (B) は、分子内 (一分子中) に2個以上の脂肪族炭素-炭素二重結合を有していても良い。また、上記シルセスキオキサン (B) は、分子内 (一分子中) に2個以上の $\text{Si}-\text{H}$ 結合を有する基を有していても良い。更に、上記シルセスキオキサン (B) は、特に限定されないが、室温にて液状であることが好ましい。上記シルセスキオキサン (B) は

1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

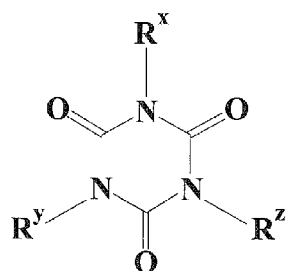
[0087] シルセスキオキサン（B）を含むことにより、特に、硬化により形成される硬化物の腐食性ガスに対するバリア性が向上し、更に、強靱性（特に、耐クラック性）が向上する傾向がある。本発明の硬化性樹脂組成物におけるシルセスキオキサン（B）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、0.01～30重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましく、0.5～15重量%が更に好ましく、7～13重量%が特に好ましい。

[0088] シルセスキオキサン（B）の含有量は、特に限定されないが、腐食性ガスに対するバリア性（特に、H₂Sガスに対する耐腐食性）の観点から、例えば、ポリオルガノシロキサン（A）及びシルセスキオキサン（B）の合計量（100重量部）に対して、0.01～30重量部が好ましく、より好ましくは0.1～20重量部、さらに好ましくは1～15重量部、特に好ましくは7～13重量部である。

[0089] [イソシアヌレート化合物（C）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、イソシアヌレート化合物（C）を含む。本発明の硬化性樹脂組成物はイソシアヌレート化合物（C）を含むことにより、特に、硬化により形成される硬化物の腐食性ガスに対するバリア性が向上し、更に、被着体に対する密着性が向上する。中でも、イソシアヌレート化合物（C）は、式（1）で表されるイソシアヌレート化合物を含むことが好ましい。特に、イソシアヌレート化合物（C）は、式（1）で表されるイソシアヌレート化合物のみであることが好ましい。

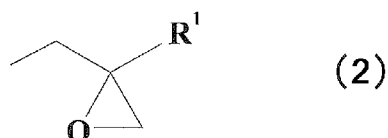
[化7]



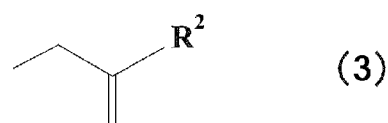
(1)

[0090] 式(1)中、 R^x 、 R^y 、 R^z は、同一又は異なって、式(2)で表される基、又は式(3)で表される基を示す。中でも、式(1)における R^x 、 R^y 、 R^z のうち、いずれかひとつ以上（好ましくは1つ又は2つ、より好ましくは1つ）が式(3)で表される基であることが好ましい。

[化8]



[化9]



[0091] 式(2)及び式(3)中、 R^1 、 R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。上記アルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1～3の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基が好ましい。式(2)及び式(3)における R^1 、 R^2 は、それぞれ水素原子であることが特に好ましい。

[0092] イソシアヌレート化合物(C)としては、特に限定されないが、例えば、モノアリルジメチルイソシアヌレート、ジアリルモノメチルイソシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、トリグリシジルイソシアヌレート、1-アリル-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ビス(2-メチルエ

ポキシプロピル) イソシアヌレート、1, 3-ジアリル-5-(2-メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート、1, 3-ビス(2-メチルプロペニル)-5-グリシジルイソシアヌレート、1, 3-ビス(2-メチルプロペニル)-5-(2-メチルエポキシプロピル) イソシアヌレート、トリス(2-メチルプロペニル) イソシアヌレート等が挙げられる。中でも、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートが好ましい。なお、イソシアヌレート化合物(C)は、1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0093] イソシアヌレート化合物(C)は、他の成分との相溶性を向上させる観点から、後述のように、シランカップリング剤とあらかじめ混合してから他の成分と配合しても良い。

[0094] イソシアヌレート化合物(C)の含有量は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量(100重量%)に対して、0.01~10重量%が好ましく、0.05~5重量%がより好ましく、0.1~3重量%が更に好ましい。イソシアヌレート化合物(C)の含有量が0.01重量%未満であると、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性、被着体に対する密着性が低下する場合がある。一方、イソシアヌレート化合物(C)の含有量が10重量%を超えると、硬化性樹脂組成物において固体が析出したり、硬化物が白濁する場合がある。上記イソシアヌレート化合物(C)の割合は、特に限定されないが、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点から、例えば、ポリオルガノシロキサン(A)とシルセスキオキサン(B)の合計量(100重量部)に対して、0.01~0.5重量部が好ましい。

[0095] [シランカップリング剤(D)]

本発明の硬化性樹脂組成物は、シランカップリング剤(D)を含んでも良い。本発明の硬化性樹脂組成物がシランカップリング剤(D)を含むことにより、特に、被着体に対する密着性が向上し、また硬化物の腐食性ガスに対するバリア性が一層向上する。

[0096] シランカップリング剤(D)は、ポリオルガノシロキサン(A)及びイソ

シアヌレート化合物（C）等との相溶性が良好であるため、例えば、イソシアヌレート化合物（C）のその他成分に対する相溶性を向上させるために、あらかじめイソシアヌレート化合物（C）とシランカップリング剤（D）の組成物を形成した上で、その他成分と配合すると、均一な硬化性樹脂組成物が得られやすい。

[0097] シランカップリング剤（D）としては、公知乃至慣用のシランカップリング剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1，3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシシラン）、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピレントリメトキシシラン、メルカプトプロピレントリエトキシシラン等が挙げられる。中で

も、エポキシ基含有シランカップリング剤（特に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン）を好ましく使用できる。

[0098] シランカップリング剤（D）としては、上記のシランカップリング剤の部分縮合物を用いても良い。上記部分縮合物を用いる事により、本発明の硬化性樹脂組成物の粘度を向上させると共に、腐食性ガスに対するバリア性や耐熱衝撃性を向上させる事ができる。

[0099] 上記部分縮合物は、1種類又は2種類以上の上記シランカップリング剤を加水分解及び部分縮合させる事により得られる。加水分解および部分縮合には周知乃至慣用の方法を用いる事ができる。例えば、上記シランカップリング剤の混合物に溶媒、水、必要に応じて触媒を添加し、加熱攪拌する方法が挙げられる。攪拌中、必要に応じて蒸留によって副生成物（水やアルコール類等）を除去しても良い。

[0100] 上記部分縮合物としては、特に限定されないが、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー等のエポキシ基含有のコオリゴマー；N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメ

トキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、3-アミノプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-アミノプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、3-アミノプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-アミノプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン-テトラメトキシシランオリゴマー、3-トリエトキシシリル-N-(1, 3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン-テトラエトキシシランオリゴマー、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー等のアミノ基含有のコオリゴマー；ビニルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、ビニルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、ビニルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、ビニルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、ビニルトリス(メトキシエトキシシラン)-テトラメトキシシランオリゴマー、ビニルトリス(メトキシエトキシシラン)-テトラエトキシシランオリゴマー、ビニルトリアセトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、ビニルトリアセトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー等のビニル基含有のコオリゴマー；フェニルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、フェニルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、ジフェニルジメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、ジフェニルジメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー等のフェニル基含有のコオリゴマー； γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、 γ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、 γ -(

メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー等の (メタ) アクリル基含有のコオリゴマー; メルカプトプロピレントリメトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、メルカプトプロピレントリメトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー、メルカプトプロピレントリエトキシシラン-テトラメトキシシランオリゴマー、メルカプトプロピレントリエトキシシラン-テトラエトキシシランオリゴマー等のメルカプト基含有のコオリゴマー等が挙げられる。

[0101] シランカップリング剤 (D) は、合成しても良く、市販品を使用しても良い。シランカップリング剤の市販品としては、例えば、Z-6610、Z-6011、Z-6020、Z-6094、Z-6883、Z-6032、Z-6040、Z-6044、Z-6043、Z-6075、Z-6300、Z-6519、Z-6825、Z-6030、Z-6033、Z-6062、Z-6862、Z-6911、Z-6026、AZ-720、Z-6050 (いずれも商品名、いずれも東レ・ダウコーニング (株) 製)、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBE-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-573、KBM-575、KBE-585、KBM-1003、KBE-1003、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007、X-41-1053、X-41-1056、X-41-105

9A、X-41-1805、X-41-1808、X-41-1810、KR-513、X-40-2672B、X-40-9272B、X-40-2651等（いずれも商品名、いずれも信越化学工業（株）製）等が挙げられる。なお、上記シランカップリング剤は、単独で使用されてもよいし、2種以上組み合わせて使用されてもよい。

[0102] シランカップリング剤（D）の含有量は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量部）に対して、0.01～5重量部が好ましく、0.03～1重量部がより好ましく、0.05～0.8重量部が更に好ましい。シランカップリング剤（D）の含有量を上記の範囲とする事により、腐食性ガスに対するバリア性及び耐リフロー性を向上させる効果がある。特に、シランカップリング剤の部分縮合物を用いた場合、耐腐食性（特に耐H₂S腐食性）及び耐熱衝撃性を大幅に向上させる効果がある。シランカップリング剤（D）の含有量が0.01重量部未満であると、被着体に対する密着性が低下し、特に、イソシアヌレート化合物（C）を相溶させて使用する際に、十分な硬化が得られない場合がある。一方、シランカップリング剤（D）の含有量が5重量%を超えると、硬化性樹脂組成物の粘度を目的とする範囲内に調整する事が困難になる場合がある。

[0103] シランカップリング剤（D）の含有量は、特に限定されないが、腐食性ガスに対するバリア性及び耐リフロー性の観点から、例えば、ポリオルガノシロキサン（A）及びシルセスキオキサン（B）の合計量（100重量部）に対して、0.01重量部以上1.0重量部未満が好ましく、より好ましくは0.08～0.9重量部である。

[0104] シランカップリング剤（D）中の、シランカップリング剤の上記部分縮合物の割合は、特に限定されないが、例えば、シランカップリング剤（D）全量（100重量%）に対して、50～100重量%が好ましく、より好ましくは80～100重量%である。中でも、上記シランカップリング剤（D）は、シランカップリング剤の上記部分縮合物のみであることが好ましい。シランカップリング剤の上記部分縮合物の割合が上記範囲であることにより、

耐腐食性（特に耐 H_2S 腐食性）及び耐熱衝撃性が一層優れる。

[0105] 硬化性樹脂組成物中の、シランカップリング剤の上記部分縮合物の割合は、特に限定されないが、耐腐食性（特に耐 H_2S ガスに対する耐腐食性）及び耐熱衝撃性の観点から、例えば、硬化性樹脂組成物の全量（100重量部）に対して、0.01～5重量部が好ましく、0.03～1重量部がより好ましく、0.05～0.8重量部が更に好ましい。

[0106] また、シランカップリング剤の上記部分縮合物の割合は、特に限定されないが、耐腐食性（特に耐 H_2S ガスに対する耐腐食性）、耐熱衝撃性、及び耐リフロー性の観点から、例えば、ポリオルガノシロキサン（A）及びシルセスキオキサン（B）の合計量（100重量部）に対して、0.01重量部以上1.0重量部未満が好ましく、より好ましくは0.08～0.9重量部である。

[0107] [亜鉛化合物（E）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、亜鉛化合物（E）を含んでも良い。本発明の硬化性樹脂組成物が上記亜鉛化合物を含むことにより、特に、 H_2S ガスに対するバリア性が向上する傾向がある。

[0108] 亜鉛化合物（E）としては、特に限定されないが、例えば、亜鉛を含有する錯体や金属塩等が挙げられる。例えば、亜鉛ビスアセチルアセトネート、ビス（オクタン-2，4-ジオナト）亜鉛等の亜鉛ジケトン錯体やナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、アセト酢酸亜鉛、亜鉛（メタ）アクリレート、亜鉛ネオデカネート等のカルボン酸亜鉛等に代表される有機亜鉛化合物、亜鉛華、スズ酸亜鉛などの亜鉛酸化物に代表される無機亜鉛化合物、及びこれらの混合物が挙げられる。中でも、カルボン酸亜鉛が好ましく、特に好ましくはオクチル酸亜鉛である。亜鉛化合物（E）は、カルボン酸亜鉛（特にオクチル酸亜鉛）を少なくとも含むことが好ましい。中でも、亜鉛化合物（E）は、カルボン酸亜鉛（特にオクチル酸亜鉛）のみであることがより好ましい。

[0109] 上記亜鉛化合物（E）は、特に限定されないが、腐食性ガスに対するバリア性の観点から、化合物中（100重量%）の亜鉛含有量が、例えば、2～

30重量%であることが好ましく、より好ましくは5～20重量%、特に好ましくは6～17重量%である。

[0110] 亜鉛化合物（E）の含有量は、特に限定されないが、上記ポリオルガノシロキサン（A）と上記シルセスキオキサン（B）の合計量（100重量部）に対して、0.01重量部以上1.0重量部未満が好ましく、0.1重量部以上0.8重量部未満がより好ましく、0.3重量部以上0.6重量部未満が更に好ましい。亜鉛化合物（E）の含有量を上記範囲とする事により、耐熱衝撃性及び耐リフロー性を実用に十分なレベルに保持する事が可能となる。亜鉛化合物（E）の含有量が0.01重量部未満であると、 H_2S ガスに対するバリア性が低下する場合がある。一方、亜鉛化合物（E）の含有量が1.0重量部以上であると、 SO_x ガスに対するバリア性が低下する場合がある。

[0111] [ヒドロシリル化触媒]

本発明の硬化性樹脂組成物は、更に、ヒドロシリル化触媒を含んでいても良い。本発明の硬化性樹脂組成物は、ヒドロシリル化触媒を含むことにより、硬化反応（ヒドロシリル化反応）を効率的に進行させることができる。上記ヒドロシリル化触媒としては、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒等の周知のヒドロシリル化反应用触媒が例示される。具体的には、白金微粉末、白金黒、白金担持シリカ微粉末、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金のオレフィン錯体、白金－カルボニルビニルメチル錯体等の白金のカルボニル錯体、白金－ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体や白金－シクロビニルメチルシロキサン錯体等の白金ビニルメチルシロキサン錯体、白金－ホスフィン錯体、白金－ホスファイト錯体等の白金系触媒、ならびに上記白金系触媒において白金原子の代わりにパラジウム原子又はロジウム原子を含有するパラジウム系触媒又はロジウム系触媒が挙げられる。なお、上記ヒドロシリル化触媒は1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0112] 本発明の硬化性樹脂組成物における上記ヒドロシリル化触媒の含有量は、

特に限定されないが、例えば、ヒドロシリル化触媒中の白金、パラジウム、又はロジウムが重量単位で、0.01～1,000ppmの範囲内となる量が好ましく、0.1～500ppmの範囲内となる量が更に好ましい。ヒドロシリル化触媒の含有量がこのような範囲にあると、架橋速度が著しく遅くなることなく、硬化物に着色等の問題を生じるおそれが少ないため好ましい。

[0113] [ヒドロシリル化反応抑制剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化反応（ヒドロシリル化反応）の速度を調整するために、ヒドロシリル化反応抑制剤を含んでいても良い。上記ヒドロシリル化反応抑制剤としては、例えば、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾトリアゾール等が挙げられる。上記ヒドロシリル化反応抑制剤は1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。上記ヒドロシリル化反応抑制剤の含有量としては、硬化性樹脂組成物の架橋条件により異なるが、実用上、硬化性樹脂組成物中の含有量として、0.0001～5重量%の範囲内が好ましい。

[0114] [その他のシロキサン化合物]

本発明の硬化性樹脂組成物は、その他のシロキサン化合物として、更に、分子内（一分子中）に2個以上の脂肪族炭素-炭素二重結合を有する環状シロキサンを含んでいても良い。また、本発明の硬化性樹脂組成物は、その他のシロキサン化合物として、更に、分子内（一分子中）に2個以上のSi-H結合を有する基を有する環状シロキサンを含んでいても良い。上記環状シロキサンは1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。本発明の硬化性樹脂組成物における環状シロキサンの含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、0.01～30重量%が好ましく、0.1～20重量%がより好ましく、0

、 5 ～ 10 重量%が更に好ましい。

[0115] [その他のシラン化合物]

本発明の硬化性樹脂組成物は、その他のシラン化合物（例えば、ヒドロシリル基を有する化合物）を含んでいても良い。上記その他のシラン化合物としては、例えば、メチル（トリスジメチルシロキシ）シラン、テトラキス（ジメチルシロキシ）シラン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 7, 7, 7-ノナメチルテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9, 9-ウンデカメチルペンタシロキサン等のSi-H基を有する直鎖状又は分岐鎖状シロキサン等が挙げられる。なお、上記シラン化合物は1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。上記シラン化合物の含有量は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、0～5重量%以下が好ましく、0～1.5重量%がより好ましい。

[0116] [溶媒]

本発明の硬化性樹脂組成物は、溶媒を含んでいても良い。上記溶媒としては、例えば、トルエン、ヘキサン、イソプロパノール、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の従来公知の溶媒が挙げられる。上記溶媒は1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0117] [添加剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、その他任意の成分として、沈降シリカ、湿式シリカ、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、酸化チタン、アルミナ、ガラス、石英、アルミノケイ酸、酸化鉄、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、カーボンブラック、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素等の無機質充填剤、これらの充填剤をオルガノハロシラン、オルガノアルコキシシラン、オルガノシラザ

ン等の有機ケイ素化合物により処理した無機質充填剤；シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等の有機樹脂微粉末；銀、銅等の導電性金属粉末等の充填剤、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定化剤等）、難燃剤（リン系難燃剤、ハロゲン系難燃剤、無機系難燃剤等）、難燃助剤、補強材（他の充填剤等）、核剤、カップリング剤、滑剤、ワックス、可塑剤、離型剤、耐衝撃改良剤、色相改良剤、流動性改良剤、着色剤（染料、顔料等）、分散剤、消泡剤、脱泡剤、抗菌剤、防腐剤、粘度調整剤、増粘剤等の慣用の添加剤を含んでいても良い。これらの添加剤は単独で、又は２種以上を組合せて使用することができる。

[0118] [硬化性樹脂組成物]

本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物中に存在するヒドロシリル基１モルに対して、脂肪族炭素－炭素二重結合が０．２～４モルとなるような組成（配合組成）であることが好ましく、より好ましくは０．５～１．５モル、更に好ましくは０．８～１．２モルである。ヒドロシリル基と脂肪族炭素－炭素二重結合との割合を上記範囲に制御することにより、硬化物の耐熱性、透明性、柔軟性、耐リフロー性、及び腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。

[0119] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を室温で攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する１液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた２以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、２液系）の組成物として使用することもできる。

[0120] 本発明の硬化性樹脂組成物は、２５℃における粘度が４０００～８０００ｍPa・sである。上記粘度は、４５００～７０００ｍPa・sが好ましく、５０００～６０００ｍPa・sがより好ましい。粘度が４０００ｍPa・s未満であると、例えば、硬化性樹脂組成物が蛍光体を含む場合には、蛍光体が均一に分散し難くなる場合がある。一方、粘度が８０００ｍPa・sを

超えると、例えば、硬化性樹脂組成物をLEDパッケージに注入する際に、注入量が安定しない場合がある。

[0121] 本発明の硬化性樹脂組成物の粘度は、周知乃至慣用の方法で適宜調整することができる。例えば、シルセスキオキサン（B）、シランカップリング剤（D）、その他シロキサン化合物、その他シラン化合物、溶媒、添加剤等を適宜選択して、所望の粘度に調整しても良い。又は、市販のポリオルガノシロキサン（A）を適宜選択して、所望の粘度に調整しても良い。

本明細書において、25℃における粘度とは、円錐－平板形回転粘度計（コーンプレート型粘度計）（例えば、レオメーター（商品名「Physica UDS-200」、Anton Paar社製）とコーンプレート（円錐直径：16mm、テーパ角度＝0°））を用いて、温度：25℃、回転数：5rpmの条件で測定された粘度をいう。

[0122] [硬化物]

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化反応（ヒドロシリル化反応）により硬化させることにより、硬化物（以下、「本発明の硬化物」と称する場合がある）を得ることができる。硬化反応の際の条件は、特に限定されず、従来公知の条件より適宜選択することができるが、例えば、反応速度の点から、温度（硬化温度）は25～180℃（より好ましくは60℃～150℃）が好ましく、時間（硬化時間）は5～720分が好ましい。本発明の硬化物は、耐熱性、透明性、柔軟性等の各種物性に優れ、更に、リフロー工程における耐クラック性、パッケージに対する密着性等の耐リフロー性に優れ、腐食性ガスに対するバリア性にも優れる。

[0123] [封止材及び半導体装置]

本発明の封止材は、本発明の硬化性樹脂組成物を必須成分として含む封止材である。本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させることにより得られる封止材（硬化物）は、耐熱性、透明性、柔軟性等の各種物性に優れ、更に、耐リフロー性、腐食性ガスに対するバリア性に優れる。このため、本発明の封止材は、半導体装置における半導体素子の封止材、特に、光半導体装置におけ

る光半導体素子（特に、高輝度、短波長の光半導体素子）の封止材等として好ましく使用できる。本発明の封止材を用いて半導体素子（特に、光半導体素子）を封止することによって、耐久性及び品質に優れた半導体装置（特に、光半導体装置）が得られる。

実施例

[0124] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0125] 反応生成物及び製品の¹H-NMR分析は、J E O L E C A 5 0 0（500 MHz）により行った。また、反応生成物及び製品の数平均分子量及び重量平均分子量の測定は、A l l i a n c e H P L Cシステム 2 6 9 5（W a t e r s製）、R e f r a c t i v e I n d e x D e t e c t o r 2 4 1 4（W a t e r s製）、カラム：T s k g e l G M H_{HR}-M×2（東ソー（株）製）、ガードカラム：T s k g e l g u a r d c o l u m n H_{HR}L（東ソー（株）製）、カラムオーブン：C O L U M N H E A T E R U-6 2 0（S u g a i製）、溶媒：THF、測定条件：40℃、により行った。

[ポリオルガノシロキサン（A）]

ポリオルガノシロキサン（A）として、以下の製品を使用した。

[0126] G D-1 1 2 5 A：長興化学工業（株）製、ビニル基含有量1. 13重量%、フェニル基含有量42. 79重量%、SiH基含有量（ヒドリド換算）0重量%、数平均分子量2858、重量平均分子量9598、粘度6300 mPa・s

G D-1 1 2 5 B：長興化学工業（株）製、ビニル基含有量3. 71重量%、フェニル基含有量51. 75重量%、SiH基含有量（ヒドリド換算）0. 16重量%、数平均分子量671、重量平均分子量1354、粘度5900 mPa・s

O E-6 6 3 1 A：東レ・ダウコーニング（株）製、ビニル基含有量1. 72重量%、フェニル基含有量54. 20重量%、SiH基含有量（ヒドリド換算）0重量%、数平均分子量3600、重量平均分子量11000、粘

度 5 1 0 0 m P a · s

OE-6631B：東レ・ダウコーニング（株）製、ビニル基含有量 3.81 重量%、フェニル基含有量 57.49 重量%、SiH 基含有量（ヒドリド換算）0.34 重量%、数平均分子量 830、重量平均分子量 2200、粘度 13500 m P a · s

[0127] [シルセスキオキサン（B）の合成]

<合成例 1>

反応容器に、フェニルトリエトキシシラン（信越化学工業（株）製）15.86 g 及びメチルイソブチルケトン（MIBK）6.16 g を仕込み、これらの混合物を 10℃ まで冷却した。上記混合物に水 4.32 g 及び 5 N の塩酸 0.16 g（塩化水素として 2.4 ミリモル）を 1 時間かけて滴下した。滴下後、これらの混合物を 10℃ で 1 時間保持した。その後、MIBK を 26.67 g 添加して、反応溶媒を希釈した。

次に、反応容器の温度を 70℃ まで昇温し、70℃ になった時点で 5 N の塩酸 0.16 g（塩化水素として 2.5 ミリモル）を添加し、重縮合反応を窒素下で 4 時間行った。

続いて、上記反応溶液にジビニルテトラメチルジシロキサン 11.18 g 及びヘキサメチルジシロキサン 3.25 g を添加して、シリル化反応を 70℃ で 4 時間行った。その後、反応溶液を冷却し、下層液が中性になるまで水洗を行い、その後、上層液を分取した。

次に、当該上層液から、1 mm H g、40℃ の条件で溶媒を留去し、無色透明の液状の反応生成物（末端にビニル基を有するラダー型シルセスキオキサン、13.0 g）を得た。

上記反応の数平均分子量（M_n）は 840 であり、分子量分散度は 1.06 であった。

[0128] [イソシアヌレート化合物（C）]

イソシアヌレート化合物（C）として、以下の製品を使用した。

モノアリルジグリシジルイソシアヌレート：四国化成工業（株）製

[0129] [シランカップリング剤 (D)]

シランカップリング剤 (D) として、以下の製品を使用した。

3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン：東レ・ダウ・コーニング (株) 製

[0130] [シランカップリング剤 (D) の合成]

<合成例 2>

反応容器に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 210.9 g、テトラエトキシシラン 20.8 g、メタノール 210.9 g、エタノール 20.8 g 及びフッ化カリウム (1%エタノール溶液) 17.4 g を仕込み、これらの混合物を 50℃ まで昇温した。

次に、水 16.2 g 及びエタノール 16.2 g を 30 分間かけて滴下し、更に昇温した後、重縮合反応を還流下で 4 時間行った。

続いて、常圧下、80℃ まで昇温しながら揮発成分を留去した。その後、減圧条件 (30 Torr) 下、100℃ まで昇温しながら残存する揮発成分を留去し、無色透明の液状の反応生成物 (141.5 g) を得た。

[0131] [亜鉛化合物 (E)]

亜鉛化合物 (E) として、以下の製品を使用した。

オクチル酸亜鉛：日本化学産業 (株) 製、商品名「ニッカオクチックス亜鉛」(Zn : 15%)

[0132] <実施例及び比較例>

実施例 1～5 及び比較例 1～3 を、以下の手順に従って実施した。

表 1 に従って、シルセスキオキサン (B)、イソシアヌレート化合物 (C)、シランカップリング剤 (D)、及び亜鉛化合物 (E) を所定重量比率 (表 1 及び表 2 中の各成分の配合量の単位は、重量部である) で混合した後、60℃ で 2 時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後、ポリオルガノシロキサン (A) を混合し、更に室温で 30 分間攪拌して硬化性樹脂組成物を得た。

なお、表 1 中、オクチル酸亜鉛については、「ニッカオクチックス亜鉛」

からミネラルスピリットを除いた量を示した。

[0133] [表1]

(表1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
ポリオルガノシロキサン(A)	GD-1125A	15	10	10	10	10	
	GD-1125B	80	80	80	80	80	
	OE-6631A						33.3
	OE-6631B						66.6
シルセスキオキサン(B)	合成例1	5	10	10	10	10	
イソシアヌレート化合物(C)	モノアリルジグリシジル イソシアヌレート	0.2	0.4	0.4	0.4	0.4	
シランカップリング剤(D)	3-グリシジルオキシ プロピルトリメトキシシラン	0.6					
	合成例2		0.8	0.8	0.8	0.1	
亜鉛化合物(E)	オクチル酸亜鉛			0.1	0.4	0.1	
粘度 (mPa・s)		4600	5700	5200	5100	5500	7000
SO _x 腐食性試験	光度維持率(%)	94	91	89	88	86	62
H ₂ S腐食性試験	光度維持率(%)	79	95	100	100	100	74
耐腐食性		B	B	A	A	A	C
耐熱衝撃性試験	剥離発生率(%)	69	25	52	20	10	31
	クラック発生率(%)	7	0	12	0	0	0
耐熱衝撃性		C	B	C	A	A	B
耐リフロー性試験	剥離発生率(%)	7	5	0	0	0	94
	クラック発生率(%)	4	5	20	0	50	0
耐リフロー性		A	A	A	A	B	C

[0134] [粘度の測定]

上記各試料を、レオメーター（商品名「Physica UDS-200」、Anton Paar社製）とコーンプレート（円錐直径：16mm、テーパ角度＝0°）を用いて、温度：25℃、回転数：5rpmの条件の条件で、25℃における粘度（mPa・s）を測定した。

[0135] [光度維持率の測定]

図1に示すLEDパッケージ（InGaN素子、3.5mm×2.8mm）に、実施例1～5、比較例1～3で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、60℃で1時間、続いて、80℃で1時間150℃で4時間加熱して、試料を作成した。なお、LEDパッケージに硬化性樹脂組成物を注入した後、150℃で1時間加熱して、試料を作成しても良い。

上記各試料について、全光束測定機（オプトロニックラボラトリーズ社製、マルチ分光放射測定システム「OL771」）を用いて、20mAの電流を流した際の全光束（単位：lm）を測定し、これを腐食性試験前の全光束とした。

次に、上記各試料について、後述するSO_x腐食性試験及びH₂S腐食性試験に供し、上記と同様にして全光束を測定し、これを腐食性試験後の全光束とした。

その後、次式に従って、光度維持率を算出した。

$$\text{光度維持率 (\%)} = (\text{腐食試験前の全光束} / \text{腐食試験後の全光束}) \times 100$$

[0136] [SO_x腐食性試験]

上記各試料と硫黄粉末（キシダ化学（株）製）0.3gとを450mlのガラス瓶に入れ、更に上記ガラス瓶をアルミ製の箱の中に入れた。続いて、上記アルミ製の箱をオープン（ヤマト科学（株）製、型番「DN-64」）に入れ、オープン温度を80℃に設定した後、24時間後に取出し、上述の通り全光束を測定した。

[0137] [H₂S腐食性試験]

上記各試料を硫化水素濃度25ppm、温度50℃、湿度80%RHに調整したガス腐食試験機（スガ試験機（株）製、型番「GS-UV」）に入れ、96時間後に取出し、上述の通り全光束を測定した。

[0138] [耐腐食性の評価]

耐腐食性の評価基準については、以下の通りとした。

A：SO_x腐食性試験における光度維持率が85%以上、且つ、H₂S腐食性試験における光度維持率が99%以上

B：SO_x腐食性試験における光度維持率が85%以上、且つ、H₂S腐食性試験における光度維持率が99%未満

C：SO_x腐食性試験における光度維持率が85%未満

[0139] [耐熱衝撃性試験]

上記各試料につき、熱衝撃試験機（エスベック（株）社製、型番「TSB-21」）を用いて、温度-40℃で5分間、続いて温度100℃で5分間、曝露する事を1サイクルとした熱衝撃付与を、1000サイクル実施した。その後、デジタルマイクロスコープ（（株）キーエンス製、型番「VW-9000」）を用いて、LEDパッケージの封止材に剥離及びクラックが認められる試料数をカウントし、剥離発生率及びクラック発生率を次式に従って算出した。

剥離発生率 (%) = (剥離が認められる試料数 / 全試料数) × 100

クラック発生率 (%) = (クラックが認められる試料数 / 全試料数) × 100

[0140] [耐熱衝撃性の評価]

耐熱衝撃性の評価基準については、以下の通りとした。

A : 剥離発生率が20%以下、且つ、クラック発生率が10%以下

B : 剥離発生率が20%を超え50%以下、且つ、クラック発生率が10%以下

C : クラック発生率が10%を超える

[0141] [耐リフロー性試験]

上記各試料を温度30℃、湿度70%RHに調整した恒温恒湿層（エスペック（株）社製、型番「SH-641」）に入れ、192時間後に取り出した。続いて、上記各試料につき、リフロー炉（ANTOM（株）社製、型番「UNI-5016F」）を用いて、温度260℃で10秒間の加熱処理を2回施した。その後、剥離発生率及びクラック発生率を、上記耐熱衝撃性試験と同じ要領で算出した。

[0142] [耐リフロー性の評価]

耐リフロー性の評価基準については、以下の通りとした。

A : 剥離発生率が10%以下、且つ、クラック発生率が20%以下

B : 剥離発生率が10%以下、且つ、クラック発生率が20%を超え50%以下

C : 剥離発生率が10%を超える

[0143] 比較例1～3では、耐腐食性、耐熱衝撃性、耐リフロー性のいずれも、満足できる結果ではなかった。

それに対して、実施例1では、シルセスキオキサン（B）、イソシアヌレート化合物（C）、及びシランカップリング剤（D）を添加する事により、耐腐食性（特に耐SO_x腐食性）が大幅に向上すると共に、耐リフロー性（特に剥離発生率）の劇的な改善が認められた。

また、実施例2では、合成例2のシランカップリング剤(D)を用いる事により、実施例1よりも耐 H_2S 腐食性が大幅に向上すると共に、耐熱衝撃性の大幅な改善が認められた。

次に、実施例3では、特許文献4に記載された範囲の亜鉛化合物(E)を添加したところ、耐 H_2S 腐食性が向上し、耐腐食性としては満足できるレベルとなった。一方、耐熱衝撃性は、実施例2よりも若干低下する傾向が認められた。

そこで、実施例4では、実施例3よりも亜鉛化合物(E)を更に増量したところ、驚くべき事に、実施例3では低下した耐熱衝撃性が、実施例4では逆に大幅に向上する事が認められた。それに加えて、耐リフロー性も劇的に改善する事が認められた。

なお、実施例5では、実施例3よりもシランカップリング剤(D)を減量したところ、耐熱衝撃性は向上する傾向が認められたが、耐リフロー性は若干低下する結果となった。

以上より、耐 SO_x 腐食性と耐 H_2S 腐食性を両立しながら、実用に十分なレベルの耐熱衝撃性及び耐リフロー性を併せ持つ硬化性樹脂組成物、硬化物、封止材、及び光半導体装置を得る事ができた。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の硬化性樹脂組成物及び硬化物は、耐熱性、透明性、柔軟性、腐食性ガスに対するバリア性、耐熱衝撃性、耐リフロー性が求められる接着剤、コーティング剤、封止材等の用途に有用である。特に、本発明の硬化性樹脂組成物及び硬化物は、光半導体素子（例えば、LED素子、半導体レーザー素子、太陽光発電素子、CCD素子等）の封止材として好適である。

符号の説明

[0145] 100：リフレクター（光反射用樹脂組成物）

101：金属配線

102：光半導体素子

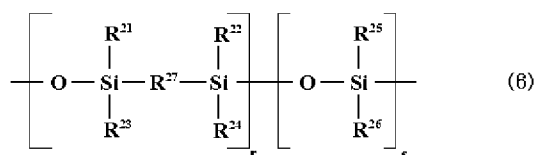
103：ボンディングワイヤ

1 0 4 : 硬化物 (封止材)

請求の範囲

- [請求項1] ポリオルガノシロキサン（A）、シルセスキオキサン（B）、及びイソシアヌレート化合物（C）を含む硬化性樹脂組成物であって、
 ポリオルガノシロキサン（A）がアリール基を有するポリオルガノシロキサンであり、
 粘度が4000～8000 mPa・sである硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] ポリオルガノシロキサン（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（M_n）が500～4000である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] ポリオルガノシロキサン（A）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量をM_w、数平均分子量をM_nとしたときの分子量分散度（M_w/M_n）が0.95～4.00である請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] ポリオルガノシロキサン（A）として、脂肪族炭素－炭素二重結合を有するポリオルガノシロキサン（A1）を含む請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] ポリオルガノシロキサン（A）として、Si－H結合を有するポリオルガノシロキサン（A2）を含む請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] ポリオルガノシロキサン（A）として、式（6）

[化1]



〔式（6）中、R²¹～R²⁶は、同一又は異なって、水素原子、アリール基、一価の炭化水素基、一価の複素環式基、又は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基を示す。但し、R²¹～R²⁶の内1つ以上は、脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む一価の基である。また、R²¹

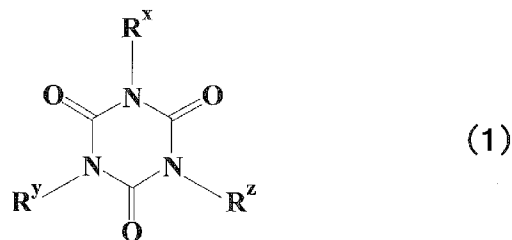
～ R^{26} の内1つ以上は、アリール基である。 R^{27} は、二価の炭化水素基を示す。 r 、 s は、それぞれ1以上の整数を示す。]

で表される構造を含むポリオルガノシロキサンを含む請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] シルセスキオキサン（B）が、ラダー型シルセスキオキサンである請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

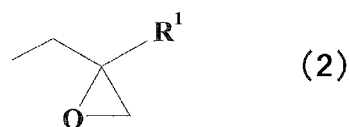
[請求項8] イソシアヌレート化合物（C）が、式（1）

[化2]

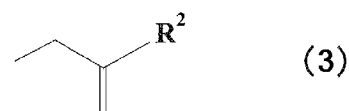


[式（1）中、 R^x 、 R^y 、 R^z は、同一又は異なって、式（2）で表される基、又は式（3）で表される基を示す。

[化3]



[化4]



[式（2）及び式（3）中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～8の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。]

で表されるイソシアヌレート化合物である請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 式（1）における R^x 、 R^y 、 R^z のうち、いずれかひとつ以上が式（

3) で表される基である請求項 8 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項10] 更にシランカップリング剤 (D) を含み、シランカップリング剤 (D) の含有量が、ポリオルガノシロキサン (A) 及びシルセスキオキサン (B) の合計量 (100 重量部) に対して 0.01 重量部以上 1.0 重量部未満である請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項11] シランカップリング剤 (D) が、1 種類又は 2 種類以上のシランカップリング剤を加水分解及び部分縮合させる事により得られる部分縮合物を含む請求項 10 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 更に亜鉛化合物 (E) を含み、亜鉛化合物 (E) の含有量が、ポリオルガノシロキサン (A) 及びシルセスキオキサン (B) の合計量 (100 重量部) に対して 0.01 重量部以上 1.0 重量部未満である請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項13] 亜鉛化合物 (E) の含有量が、ポリオルガノシロキサン (A) 及びシルセスキオキサン (B) の合計量 (100 重量部) に対して、0.3 重量部以上 0.6 重量部未満である請求項 12 に記載の硬化性樹脂組成物。

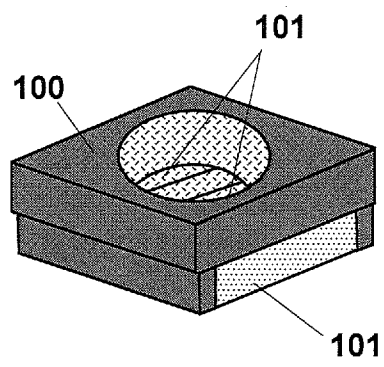
[請求項14] 亜鉛化合物 (E) が、カルボン酸亜鉛である請求項 12 又は 13 に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項15] 請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

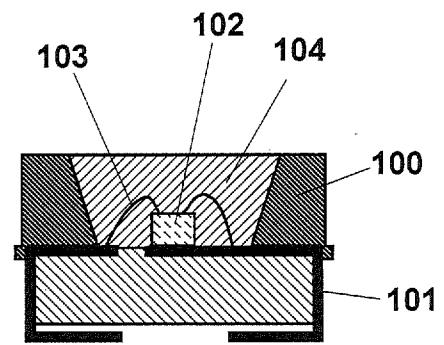
[請求項16] 請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物を用いて得られる封止材。

[請求項17] 請求項 16 に記載の封止材を用いて得られる半導体装置。

[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/04(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/07(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/04, C08K5/098, C08K5/3477, C08L83/05, C08L83/07, C08L83/14, H01L23/29, H01L23/31

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/070525 A1 (Daicel Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), claims; paragraph [0085]; examples & JP 2012-111875 A & CN 103154145 A & KR 10-2014-0006811 A	1-11, 15-17
X	WO 2013/005633 A1 (JNC Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraphs [0088], [0089]; examples & CN 103687897 A & TW 201305280 A	1-11, 15-17
X	WO 2012/039322 A1 (Kaneka Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), claims; example 7 & US 2013/0237663 A1 & EP 2620441 A1 & CN 103119048 A & KR 10-2013-0097197 A & TW 201221556 A	1-6, 8-11, 15-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 August, 2014 (27.08.14)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2014 (16.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/067864

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-162666 A (Kaneka Corp.), 30 August 2012 (30.08.2012), claims; examples 2, 4 (Family: none)	1-6, 8-11, 15-17
X	JP 2012-201706 A (Kaneka Corp.), 22 October 2012 (22.10.2012), claims; example 2 (Family: none)	1-6, 8-11, 15-17
A	JP 2011-178983 A (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), & CN 102190890 A	1-17
A	WO 2012/063822 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 18 May 2012 (18.05.2012), & JP 5045861 B2 & KR 10-2013-0034666 A & CN 103210041 A	1-17
A	WO 2012/066998 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), & JP 5045862 B2 & KR 10-2013-0040266 A & CN 103221486 A	1-17
A	WO 2011/111667 A1 (Lintec Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), & CN 102906198 A & KR 10-2013-0034005 A & TW 201141952 A	1-17
A	WO 2011/065044 A1 (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 03 June 2011 (03.06.2011), & JP 5433705 B2 & CN 102639590 A & SG 181122 A & TW 201118134 A & KR 10-2012-0114237 A	1-17
A	JP 2011-111584 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), (Family: none)	1-17
A	WO 2013/094625 A1 (Daicel Corp.), 27 June 2013 (27.06.2013), & TW 201335283 A	1-17
P, X	WO 2013/176238 A1 (Daicel Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims; examples 14, 16, 18 (Family: none)	1-6, 8-11, 15-17
E, A	WO 2014/109349 A1 (Daicel Corp.), 17 July 2014 (17.07.2014), (Family: none)	1-17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L83/04(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i,
C08L83/07(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L83/04, C08K5/098, C08K5/3477, C08L83/05, C08L83/07, C08L83/14, H01L23/29, H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/070525 A1（株式会社ダイセル）2012.05.31, 特許請求の範囲、[0085]、実施例 & JP 2012-111875 A & CN 103154145 A & KR 10-2014-0006811 A	1-11, 15-17
X	WO 2013/005633 A1（J N C株式会社）2013.01.10, 特許請求の範囲、[0088]、[0089]、実施例 & CN 103687897 A & TW 201305280 A	1-11, 15-17

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 周史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2012/039322 A1 (株式会社カネカ) 2012. 03. 29, 特許請求の範囲、実施例 7 & US 2013/0237663 A1 & EP 2620441 A1 & CN 103119048 A & KR 10-2013-0097197 A & TW 201221556 A	1-6, 8-11, 15-17
X	JP 2012-162666 A (株式会社カネカ) 2012. 08. 30, 特許請求の範囲、実施例 2, 4 (ファミリーなし)	1-6, 8-11, 15-17
X	JP 2012-201706 A (株式会社カネカ) 2012. 10. 22, 特許請求の範囲、実施例 2 (ファミリーなし)	1-6, 8-11, 15-17
A	JP 2011-178983 A (横浜ゴム株式会社) 2011. 09. 15, & CN 102190890 A	1-17
A	WO 2012/063822 A1 (横浜ゴム株式会社) 2012. 05. 18, & JP 5045861 B2 & KR 10-2013-0034666 A & CN 103210041 A	1-17
A	WO 2012/066998 A1 (横浜ゴム株式会社) 2012. 05. 24, & JP 5045862 B2 & KR 10-2013-0040266 A & CN 103221486 A	1-17
A	WO 2011/111667 A1 (リンテック株式会社) 2011. 09. 15, & CN 102906198 A & KR 10-2013-0034005 A & TW 201141952 A	1-17
A	WO 2011/065044 A1 (日本化薬株式会社) 2011. 06. 03, & JP 5433705 B2 & CN 102639590 A & SG 181122 A & TW 201118134 A & KR 10-2012-0114237 A	1-17
A	JP 2011-111584 A (日本化薬株式会社) 2011. 06. 09, (ファミリーなし)	1-17
A	WO 2013/094625 A1 (株式会社ダイセル) 2013. 06. 27, & TW 201335283 A	1-17
P, X	WO 2013/176238 A1 (株式会社ダイセル) 2013. 11. 28, 特許請求の範囲、実施例 14, 16, 18 (ファミリーなし)	1-6, 8-11, 15-17
E, A	WO 2014/109349 A1 (株式会社ダイセル) 2014. 07. 17, (ファミリーなし)	1-17