



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I577740 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：105142253 (22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08L83/04 (2006.01) C08L75/00 (2006.01)
H01L21/56 (2006.01) H01L23/29 (2006.01)

(30)優先權：2013/02/14 日本 2013-026947

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

(72)發明人：禿惠明 KAMURO, SHIGEAKI (JP)；中川泰伸 NAKAGAWA, YASUNOBU (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：
JP 2005-68268A JP 2010-138380A

審查人員：謝欣秀

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 50 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物、硬化物、封裝材料、及半導體裝置

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，其能夠形成具有優良的耐熱性、透明性，尤其是對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物。

本發明之硬化性樹脂組成物的特徵在於：含有聚有機矽氧烷(A)、三聚異氰酸酯(isocyanurate)化合物(B)及矽烷偶合劑(C)，聚有機矽氧烷(A)為具有芳基的聚有機矽氧烷。聚有機矽氧烷(A)較佳為使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量(Mn)為 500~4000 之聚有機矽氧烷。

發明摘要

※ 申請案號：105142253

※ 申請日：104.2.13

※IPC 分類：

C08L 83/04 (2006.01)

C08L 95/00 (2006.01)

H01L 21/56 (2006.01)

H01L 23/

【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物、硬化物、封裝材料、及半導體裝置

【中文】

本發明之目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，其能夠形成具有優良的耐熱性、透明性，尤其是對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物。

本發明之硬化性樹脂組成物的特徵在於：含有聚有機矽氧烷(A)、三聚異氰酸酯(isocyanurate)化合物(B)及矽烷偶合劑(C)，聚有機矽氧烷(A)為具有芳基的聚有機矽氧烷。聚有機矽氧烷(A)較佳為使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量(Mn)為 500~4000 之聚有機矽氧烷。

【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】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物、硬化物、封裝材料、及半導體裝置

【技術領域】

【0001】本發明係關於硬化性樹脂組成物、以及使用該硬化性樹脂組成物而得到的硬化物、封裝材料、及半導體裝置。本案主張 2013 年 2 月 14 日於日本申請的特願 2013-026947 號的優先權，並在此引用其內容。

【先前技術】

【0002】在企求高耐熱與高耐電壓的半導體裝置中，被覆半導體元件的材料通常會要求約 150°C 以上的耐熱性。尤其是在被覆光半導體元件等光學材料的材料(封裝材料)中，除了耐熱性以外，還要求優良的透明性、柔軟性等物性。現今作為例如液晶顯示器的背光模組中的封裝材料，可使用環氧系樹脂材料或聚矽氧系樹脂材料。

【0003】專利文獻 1 已揭示一種合成高分子化合物作為耐熱性高、熱放散性佳的材料，其含有 1 種以上之以矽氧烷鍵連結至少 1 種具有使用矽氧烷(Si-O-Si 結合體)之交聯結構的第 1 有機矽聚合物與至少 1 種具有使用矽氧烷之線狀連結結構的第 2 有機矽聚合物之分子量為 2 萬至 80 萬的第 3 有機矽聚合物。然而，這些材料的物性尚不夠滿意。

【0004】又，專利文獻 2 已揭示一種光學裝置封裝用樹脂組成物作為透明性、抗 UV 性、耐熱著色性優良的

光學裝置封裝用樹脂組成物，其含有選自由含有脂肪族碳-碳不飽和鍵但不含有 H-Si 鍵之籠型結構體的液狀倍半矽氧烷、及含有 H-Si 鍵但不含有脂肪族碳-碳不飽和鍵之籠型結構體的液狀倍半矽氧烷所構成之群組中的至少 1 種倍半矽氧烷作為樹脂成分。然而，含有籠型的倍半矽氧烷的樹脂組成物的硬化物較硬且缺乏柔軟性，因此有龜裂或裂痕容易產生的問題。

【0005】又，專利文獻 3 已揭示一種硬化性組成物，其含有在 1 分子中含有至少 2 個 SiH 基與具有反應性的碳-碳雙鍵之三烯丙基三聚異氰酸酯等有機化合物、1 分子中含有至少 2 個 SiH 基之鏈狀及/或環狀聚有機矽氧烷等的化合物、矽氫化觸媒作為必要成分。然而，這些材料的耐龜裂性等物性尚不夠滿意。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】

專利文獻 1 日本特開 2006-206721 號公報

專利文獻 2 日本特開 2007-031619 號公報

專利文獻 3 日本特開 2002-314140 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】光半導體元件的封裝材料除了上述的耐熱性、透明性、柔軟性以外，通常會要求在製造光半導體裝置時的迴焊步驟中施予高溫的熱的情況下亦不產生惡化，具體而言，是要求封裝材料不易產生龜裂、不產生

從封裝體的剝離等缺陷的特性(有時總稱為「耐迴焊性」)。還有，在本說明書中，有時將封裝材料難以產生龜裂的特性稱為「耐龜裂性」。

【0008】再者，光半導體元件的封裝材料尋求對 SO_x 氣體等腐蝕性氣體具有高阻隔性，這是由於光半導體裝置中的電極等的金屬材料容易因腐蝕性氣體而被腐蝕，而會因這樣的腐蝕而產生經時的電傳導特性(例如：高溫環境中的電傳導特性)惡化的缺陷。使用廣泛作為光半導體元件的封裝材料來使用的習知聚矽氧系樹脂材料之封裝材料對上述腐蝕性氣體的阻隔性不充分，上述專利文獻1~3所記載的材料亦同樣具有對腐蝕性氣體的阻隔性不充分的問題。

【0009】因此，本發明之目的在於提供一種硬化性樹脂組成物，其能夠形成具有優良的耐熱性、透明性、尤其是對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物。

又，本發明的其他目的在於提供具有優良的耐熱性、透明性、尤其是對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物及封裝材料。

又，本發明的另一個其他目的在於提供一種具有該等硬化物及/或封裝材料(硬化物及封裝材料中的任一者或兩者)的半導體裝置。

[解決課題之手段]

【0010】本發明人等發現對具有芳基的聚有機矽氧烷添加三聚異氰酸酯化合物及矽烷偶合劑之硬化性樹脂組成物能夠形成具有優良的耐熱性、透明性、柔軟性、尤

其是耐迴焊性、對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物，而完成本發明。

【0011】即，本發明提供一種硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有聚有機矽氧烷(A)、三聚異氰酸酯化合物(B)及矽烷偶合劑(C)，聚有機矽氧烷(A)為具有芳基的聚有機矽氧烷。

又，本發明提供上述硬化性樹脂組成物，其特徵在於聚有機矽氧烷(A)係使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量(M_n)為 500~4000 之聚有機矽氧烷。

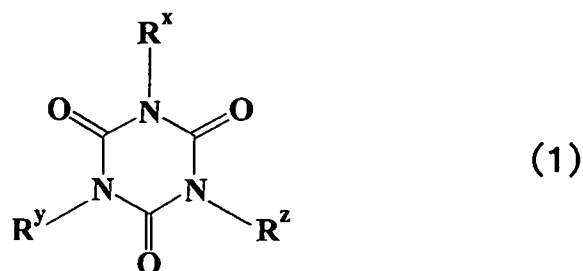
又，本發明提供上述硬化性樹脂組成物，其特徵在於聚有機矽氧烷(A)係將使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量定為 M_w 、數量平均分子量定為 M_n 時的分子量分散度(M_w/M_n)為 0.95~4.00 之聚有機矽氧烷。

又，本發明提供上述硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽氧烷(A1)作為聚有機矽氧烷(A)。

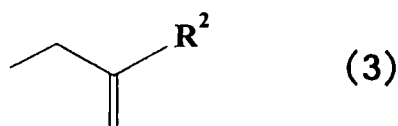
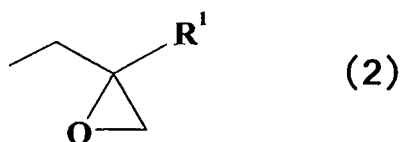
又，本發明提供上述硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)作為聚有機矽氧烷(A)。

又，本發明提供上述硬化性樹脂組成物，其特徵在於相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)，其含有 50 重量%以上之具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)。

又，本發明提供上述硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有以式(1)表示之三聚異氰酸酯化合物作為三聚異氰酸酯化合物(B)：



[式(1)中， R^x 、 R^y 、 R^z 係相同或不同地表示以式(2)表示的基或以式(3)表示的基；



[式(2)及式(3)中， R^1 及 R^2 係相同或不同地表示氫原子、或碳數 1~8 的直鏈或支鏈狀的烷基]]。

又，本發明提供上述硬化性樹脂組成物，其特徵在於式(1)中的 R^x 、 R^y 、 R^z 之中的任一個以上為以式(3)表示的基。

又，本發明提供一種硬化上述硬化性樹脂組成物而得到之硬化物。

又，本發明提供一種使用上述硬化性樹脂組成物而得到之封裝材料。

又，本發明提供一種使用上述硬化性樹脂組成物而得到之半導體裝置。

【0012】即，本發明係關於下述發明。

[1]一種硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有聚有機矽氧烷(A)、三聚異氰酸酯化合物(B)及矽烷偶合劑(C)，聚有機矽氧烷(A)為具有芳基的聚有機矽氧烷。

[2]如[1]之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽氧烷(A)為具有支鏈之聚有機矽氧烷。

[3]如[1]或[2]之硬化性樹脂組成物，其中相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之芳基(苯基換算)的含量為 35 重量%以上。

[4]如[1]~[3]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽氧烷(A)為使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量(Mn)為 500~4000 之聚有機矽氧烷。

[5]如[1]~[4]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽氧烷(A)係使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量(Mn)為 500~1000 之聚有機矽氧烷。

[6]如[1]~[5]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽氧烷(A)係將使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量定為 M_w 、數量平均分子量定為 M_n 時的分子量分散度(M_w/M_n)為 0.95~4.00 之聚有機矽氧烷。

[7]如[1]~[6]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽氧烷(A)的含量(摻含量)相對於硬化性樹脂組成物的總量(100 重量%)為 55~99.5 重量%。

[8]如[1]~[7]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其含有聚有機矽烷氧基矽伸烷基作為聚有機矽氧烷(A)。

[9]如[8]之硬化性樹脂組成物，其中前述聚有機矽烷氧基矽伸烷基為具有以下述式(I)表示之結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基。

[10]如[8]或[9]之硬化性樹脂組成物，其中相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之聚有機矽烷氧基矽伸烷基的比例為 60~100 重量%。

[11]如[1]~[10]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其含有具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽氧烷(A1)作為聚有機矽氧烷(A)。

[12]如[11]之硬化性樹脂組成物，其含有在分子內具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽烷氧基矽伸烷基作為聚有機矽氧烷(A1)。

[13]如[12]之硬化性樹脂組成物，其中在分子內具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽烷氧基矽伸烷基為在末端及/或側鏈具有含有脂肪族碳-碳雙鍵的基之聚有機矽烷氧基矽伸烷基。

[14]如[13]之硬化性樹脂組成物，其中在分子內具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽烷氧基矽伸烷基為在末端及/或側鏈具有含有脂肪族碳-碳雙鍵的基，而且含有以下述式(I)表示之結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基。

[15]如[11]~[14]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為 1.5~15.0 重量%。

[16]如[11]~[15]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其含有作為聚有機矽氧烷(A1)之脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為 10.0 重量%以上之聚有機矽氧烷(A1)作為必要成分。

[17]如[16]之硬化性樹脂組成物，其中脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為 10.0 重量%以上之聚有機矽氧烷(A1)的重量平均分子量為 2000 以下。

[18]如[16]或[17]之硬化性樹脂組成物，其中脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為 10.0 重量%以上之聚有機矽氧烷(A1)的數量平均分子量為 1000 以下。

[19]如[16]~[18]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為 10.0 重量%以上之聚有機矽氧烷(A1)的比例相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)為 1~10 重量%。

[20]如[1]~[19]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其含有具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)作為聚有機矽氧烷(A)。

[21]如[20]之硬化性樹脂組成物，其含有在分子內具有 Si-H 鍵的聚有機矽烷氧基矽伸烷基作為聚有機矽氧烷(A2)。

[22]如[21]之硬化性樹脂組成物，其中在分子內具有 Si-H 鍵的聚有機矽烷氧基矽伸烷基為在末端及/或側鏈上具有鍵結於矽原子之氫原子(氫化物)之聚有機矽烷氧基矽伸烷基。

[23]如[21]或[22]之硬化性樹脂組成物，其中在分子內具有 Si-H 鍵的聚有機矽烷氧基矽伸烷基為在末端及/或側鏈上具有鍵結於矽原子之氫原子，而且含有以式(I)表示之結構之聚有機矽烷氧基矽伸烷基。

[24]如[20]~[23]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之 Si-H 鍵的含量以氫原子或 Si-H 鍵中的 H(氫化物)的重量換算(H換算)為 0.01~0.50 重量%。

[25]如[20]~[24]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)而言，含有 50 重量%以上的具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)。

[26]如[1]~[25]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其含有以前述式(1)表示之三聚異氰酸酯化合物[式(1)中， R^x 、 R^y 、 R^z 係相同或不同地表示前述以式(2)表示的基或前述以式(3)表示的基]作為三聚異氰酸酯化合物(B)。

[27]如[26]之硬化性樹脂組成物，其中前述式(1)中的 R^x 、 R^y 、 R^z 之中的任一個以上為以式(3)表示的基。

[28]如[26]或[27]之硬化性樹脂組成物，其中前述式(1)中的 R^x 、 R^y 及 R^z 之中的 2 個為以式(2)表示的基，而且 R^x 、 R^y 及 R^z 之中的 1 個為以式(3)表示的基。

[29]如[1]~[28]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中三聚異氰酸酯化合物(B)的含量相對於硬化性樹脂組成物的總量(100 重量%)為 0.01~10 重量%。

[30]如[1]~[29]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物的總量(100 重量%)而言，三聚

異氰酸酯化合物(B)的含量係超過 0.5 重量%且為 10 重量%以下。

[31]如[1]~[30]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中矽烷偶合劑(C)為含環氧基的矽烷偶合劑。

[32]如[1]~[31]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物的總量(100 重量%)而言，矽烷偶合劑(C)的含量為 0.01~15 重量%。

[33]如[1]~[32]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物的總量(100 重量%)而言，矽烷偶合劑(C)的含量係超過 2.0 重量%且為 15 重量%以下。

[34]如[1]~[33]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中相對於硬化性樹脂組成物中存在的矽氫基 1 莫耳而言，脂肪族碳-碳雙鍵係如成為 0.2~4 莫耳之組成(摻合組成)。

[35]如[1]~[34]中任 1 項之硬化性樹脂組成物，其中在 23°C 下的黏度為 300~20000mPa·s。

[36]一種硬化物，其係硬化如[1]~[35]中任 1 項之硬化性樹脂組成物而得到之硬化物。

[37]一種封裝材料，其係使用如[1]~[35]中任 1 項之硬化性樹脂組成物而得到之封裝材料。

[38]一種半導體裝置，其係使用如[1]~[35]中任 1 項之硬化性樹脂組成物所得到之半導體裝置。

[39]如[38]之半導體裝置，其係光半導體裝置。

[發明之效果]

【0013】本發明之硬化性樹脂組成物由於具有上述構成，因此對 SO_x 氣體等腐蝕性氣體的阻隔性特別優良。又，上述硬化物係由聚矽氧系的材料所構成，因此耐熱性、透明性亦優良。因此，本發明之硬化性樹脂組成物較佳能夠使用作為光半導體元件(例如：LED 元件、半導體雷射元件、太陽能發電元件、CCD 元件等)的封裝材料，使用本發明之硬化性樹脂組成物之硬化物封裝光半導體元件而得到之光半導體裝置具備優良的品質與耐久性。特別是本發明之硬化性樹脂組成物使用作為要求對於到目前為止所沒有的高溫(例如： 180°C 以上)之耐熱性的下一代光源用封裝材料。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】**[實施發明之形態]**

【0014】本發明之硬化性樹脂組成物為一種硬化性樹脂組成物，其含有聚有機矽氧烷(A)、三聚異氰酸酯化合物(B)及矽烷偶合劑(C)作為必要成分，其特徵在於聚有機矽氧烷(A)為具有芳基的聚有機矽氧烷。

[聚有機矽氧烷(A)]

【0015】本發明之硬化性樹脂組成物中的聚有機矽氧烷(A)為具有由矽氧烷鍵(Si-O-Si)所構成之主鏈的聚有機矽氧烷，為具有芳基作為上述主鏈中的取代基之聚有機矽氧烷。聚有機矽氧烷(A)亦可為具有直鏈及/或支鏈

之聚有機矽氧烷。其中，由硬化物的強度的觀點來看，聚有機矽氧烷(A)較佳為具有支鏈的聚有機矽氧烷。

【0016】作為聚有機矽氧烷(A)中的芳基，並沒有特殊的限定，惟可列舉例如：苯基、萘基等 C_{6-14} 芳基(特別是 C_{6-10} 芳基)等。此等芳基亦可為聚有機矽氧烷(A)中的矽原子具有的取代基(直接鍵結於矽原子的基)。

【0017】聚有機矽氧烷(A)中的芳基可具有一個以上的取代基，作為上述取代基，可列舉鹵素原子、經取代或未經取代的烴基、羥基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、巰基(硫醇基)、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基或經取代的胺基(單或二烷胺基、醯胺基等)、環氧基、氰基、異氰酸基(isocyanato)、胺甲醯基、異硫氰基(isothiocyano)等。

【0018】作為上述經取代或未經取代的烴基，可列舉例如：脂肪族烴基、脂環式烴基、芳香族烴基、該等的2個以上鍵結而成的基等。

【0019】作為上述脂肪族烴基，可列舉例如：烷基、烯基、炔基等。作為烷基，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 C_{1-20} 烷基(較佳為 C_{1-10} 烷基，更佳為 C_{1-4} 烷基)等。作為烯基，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 C_{2-20} 烯基(較佳為 C_{2-10} 烯基，更佳為 C_{2-4} 烯基)

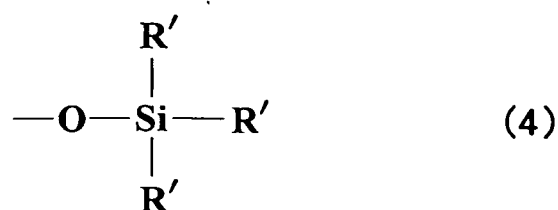
等。作為炔基，可列舉例如：乙炔基、丙炔基等 C_{2-20} 炔基(較佳為 C_{2-10} 炔基，更佳為 C_{2-4} 炔基)等。

【0020】作為上述脂環式烴基，可列舉例如：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環十二基等 C_{3-12} 的環烷基；環己烯基等 C_{3-12} 的環烯基；雙環庚烷基、雙環庚烯基等 C_{4-15} 的交聯環式烴基等。

【0021】作為上述芳香族烴基，可列舉例如：苯基、萘基等 C_{6-14} 芳基(特別是 C_{6-10} 芳基)等。

【0022】又，作為上述脂肪族烴基與上述脂環式烴基鍵結而成的基，可列舉例如：環己基甲基、甲基環己基等。再者，作為上述脂肪族烴基與上述芳香族烴基鍵結而成的基，可列舉例如：苜基、苜乙基等 C_{7-18} 芳烷基(特別是 C_{7-10} 芳烷基)、桂皮基(cinnamyl)等 C_{6-10} 芳基- C_{2-6} 烯基、甲苜基等經 C_{1-4} 烷基取代的芳基、苜乙烯基等經 C_{2-4} 烯基取代的芳基等。作為上述經取代的烴基(經取代的烴基)具有的取代基，係可列舉例如：與上述芳基可具有的取代基相同者。

【0023】又，作為聚有機矽氧烷(A)中的芳基具有的一個以上的取代基，可列舉以式(4)表示的基作為其他的例子。



【0024】式(4)中多個 R'可為各自相同或各自不同，式(4)中的 R'，可列舉氫原子、鹵素原子、經取代或未經取代的烴基、羥基、烷氧基、烯氧基、芳氧基、芳烷氧基、醯氧基、巯基(硫醇基)、烷硫基、烯硫基、芳硫基、芳烷硫基、羧基、烷氧羰基、芳氧羰基、芳烷氧羰基、胺基或經取代的胺基(單或二烷胺基、醯胺基等)、環氧基、氰基、異氰酸基、胺甲醯基、異硫氰基等。

【0025】在以式(4)表示的基中，各 R'分別較佳為在氫原子、C₁₋₁₀ 烷基(特別是 C₁₋₄ 烷基)、C₂₋₁₀ 烯基(特別是 C₂₋₄ 烯基)、C₃₋₁₂ 環烷基、C₃₋₁₂ 環烯基、芳香環上可具有 C₁₋₄ 烷基、C₂₋₄ 烯基、鹵素原子、C₁₋₄ 烷氧基等取代基之 C₆₋₁₄ 芳基、C₇₋₁₈ 芳烷基、C₆₋₁₀ 芳基-C₂₋₆ 烯基、羥基、C₁₋₆ 烷氧基、鹵素原子。

【0026】相對聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之芳基(苯基換算)的含量沒有特殊的限定，但較佳為 35 重量%以上，更佳為 40 重量%以上，再更佳為 45 重量%以上(例如：45~70 重量%)。上述芳基的含量若低於 35 重量%，則有所得到之硬化物之對 SO_x 等腐蝕性氣體的阻隔性變低的情況。又，聚有機矽氧烷(A)之由矽氧烷鍵(Si-O-Si)所構成之主鏈中的全部取代基可為芳基，或上述取代基的一部分可為芳基。還有，上述芳基的含量能夠使用例如：¹H-NMR 等進行測定。

【0027】聚有機矽氧烷(A)可具有芳基以外的取代基，上述芳基以外的取代基可為聚有機矽氧烷(A)中的矽原子具有的取代基。作為上述芳基以外的取代基，可列

舉氫原子、鹵素原子、具有 Si-H 鍵的基、經取代或未經取代的烴基(較佳為烷基、烯基、環烷基、或環烯基)、羥基、烷氧基、烯氧基、醯氧基、巰基(硫醇基)、烷硫基、烯硫基、羧基、烷氧羰基、胺基或經取代的胺基(單或二烷胺基、醯胺基等)、環氧基、氰基、異氰酸基、胺甲醯基、異硫氰基等。

【0028】作為聚有機矽氧烷(A)中的上述芳基以外的取代基，特佳為選自氫原子、具有 Si-H 鍵的基(矽氫基等)、經取代或未經取代的烴基(較佳為烷基或烯基)中的至少 1 個以上的取代基。

【0029】聚有機矽氧烷(A)的數量平均分子量(Mn)並沒有特殊的限定，但較佳為 500~4000，更佳為 550~2800，再更佳為 600~1500，特佳為 1000 以下。又，重量平均分子量(Mw)並沒有特殊的限定，但較佳為 500~20000，更佳為 600~10000，再更佳為 700~6500。數量平均分子量(Mn)及/或重量平均分子量(Mw)若低於 500，則有得到之硬化物的耐熱性降低的情形。特別是藉由使數量平均分子量為 1000 以下，而有硬化物之對腐蝕性氣體的阻隔性進一步提升的傾向。另一方面，數量平均分子量(Mn)若超過 4000、及/或重量平均分子量(Mw)若超過 20000，則有聚有機矽氧烷(A)與其他成分的相溶性低落的情形，又，在組合 2 種以上的聚有機矽氧烷(A)來使用的情況下，有聚有機矽氧烷相互的相溶性低落的情形。還有，聚有機矽氧烷(A)可為具有上述範圍之各種數量平均分子量(Mn)及/或重量平均分子量(Mw)之混合

物。還有，上述數量平均分子量(Mn)及/或重量平均分子量(Mw)能夠由例如：使用凝膠滲透層析術之聚苯乙烯換算的分子量而算出。

【0030】由聚有機矽氧烷(A)的重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)所計算出的分子量分散度(Mw/Mn)並沒有特殊的限定，但較佳為0.95~4.00，更佳為1.00~3.80，再更佳為1.20~3.50。上述分子量分散度(Mw/Mn)若超過4.00(特別是若超過3.50)，則所得到之硬化物的耐熱性或對SO_x等腐蝕性氣體的阻隔性會有變低的情況。

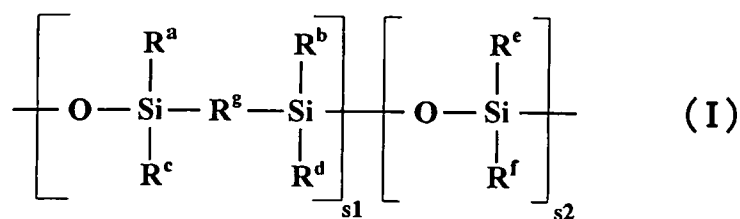
【0031】在本發明之硬化性樹脂組成物中，聚有機矽氧烷(A)可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0032】本發明之硬化性樹脂組成物中的聚有機矽氧烷(A)的含量(摻含量)並沒有特殊的限定，但相對於硬化性樹脂組成物的總量(100重量%)而言，較佳為55~99.5重量%，更佳為70~99.0重量%，再更佳為85~98.5重量%。含量若小於55重量%，則有所得到之硬化物的耐龜裂性降低的情況。另一方面，含量若超過99.5重量%，則有所得到之硬化物之對SO_x等腐蝕性氣體的阻隔性變低的情況。

【0033】在聚有機矽氧烷(A)之中，除了-Si-O-基(矽氧基)作為主鏈以外，特佳為進一步使用具有-Si-A-基[矽伸烷基；A係表示伸烷基]的聚有機矽氧烷(將該聚有機矽氧烷稱為「聚有機矽氧基矽伸烷基」)。作為上述聚有機矽氧基矽伸烷基具有的矽伸烷基中的伸烷基

(上述 A)，可列舉例如：碳數 1~12 的直鏈或支鏈狀的伸烷基，較佳為碳數 2~4 的直鏈或支鏈狀的伸烷基(特別是伸乙基)。相較於狹義的聚有機矽氧烷(主鏈僅由 -Si-O- 基構成的聚有機矽氧烷)，上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基在製造步驟上，難以產生低分子量的環，而且藉由加熱等進行分解而難以產生矽烷醇基(-SiOH)，因此使用聚有機矽烷氧基矽伸烷基而得到之硬化物具有表面黏著性低、更難以黃變的傾向。上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基係能夠使用例如：日本特開 2012-140617 號公報記載的方法來製造。又，作為含有上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基(具有芳基的聚有機矽烷氧基矽伸烷基)的製品，可取得例如：商品名「GD-1130A」、「GD-1130B」(皆為長興化學工業製)等。

【0034】作為上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基，更具體而言，可列舉例如：具有以下述式(I)表示之結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基。



【0035】上述式(I)中， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f ($\text{R}^a \sim \text{R}^f$) 係各自表示氫原子、一價的烴基、或一價的雜環式基。 $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ 之中的 1 個以上可為氫原子或含有脂肪族碳-碳不飽和鍵之一價基團。具有以上述式(I)表示的結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基由於在分子內具有芳基，因此較佳為例如： $\text{R}^a \sim \text{R}^f$ 的一部分或全部為芳基(特別是苯基)。

【0036】作為上述一價的烴基，可列舉例如：一價的脂肪族烴基；一價的脂環式烴基；一價的芳香族烴基；脂肪族烴基、脂環式烴基及芳香族烴基的 2 個以上鍵結而成之一價基團等。作為上述一價的雜環式基，可列舉例如：吡啶基、呋喃基、噻吩基等。

【0037】作為上述一價的脂肪族烴基，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、十二基等直鏈或支鏈狀的 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 C_{2-20} 烯基(較佳為 C_{2-10} 烯基，更佳為 C_{2-4} 烯基)等。作為上述炔基，可列舉例如：乙炔基、丙炔基等 C_{2-20} 炔基(較佳為 C_{2-10} 炔基，更佳為 C_{2-4} 炔基)等。

【0038】作為上述一價的脂環式烴基，可列舉例如：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環十二基等 C_{3-12} 的環烷基；環己烯基等 C_{3-12} 的環烯基；雙環庚基、雙環庚烯基等 C_{4-15} 的交聯環式烴基等。

【0039】作為上述一價的芳香族烴基，可列舉例如：苯基、萘基、蔥基等 C_{6-14} 芳基(特別是 C_{6-10} 芳基)等。

【0040】又，作為脂肪族烴基與脂環式烴基鍵結而成的基，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，可列舉苄基、

苯乙基等 C_{7-18} 芳烷基(特別是 C_{7-10} 芳烷基)、桂皮基等 C_{6-10} 芳基- C_{2-6} 烯基、甲苯基等經 C_{1-4} 烷基取代的芳基、苯乙烯基等經 C_{2-4} 烯基取代的芳基等。

【0041】上述一價的烴基可具有取代基，也就是說，上述一價的烴基可為上述例示之一價的烴基的至少 1 個氫原子與取代基置換的一價的烴基。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；羥基；烷氧基；烯氧基；芳氧基；芳烷氧基；醯氧基；巰基；烷硫基；烯硫基；芳硫基；芳烷硫基；羧基；烷氧羰基；芳氧羰基；芳烷氧羰基；胺基；單或二烷胺基；單或二苯胺基；醯胺基；含環氧基的基；含環氧丙烷基的基；醯基；側氧基；異氰酸酯基；此等的 2 個以上為視需要地透過 C_{1-6} 伸烷基而鍵結之基等。

【0042】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 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 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、萘氧基等之在芳香環上可具有 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基、鹵素原子、 C_{1-4} 烷氧基等取代基之 C_{6-14} 芳氧基等。作為上述芳烷氧基，可列舉例如：苄氧基、苯乙氧基等 C_{7-18} 芳烷氧基等。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、苄醯氧基等 C_{1-12} 醯氧基等。

【0043】作為上述烷硫基，可列舉例如：甲硫基、乙硫基等 C_{1-6} 烷硫基(較佳為 C_{1-4} 烷硫基)等。作為上述烯硫基，可列舉例如：烯丙硫基等 C_{2-6} 烯硫基(較佳為 C_{2-4} 烯硫基)等。作為上述芳硫基，可列舉例如：苯硫基、甲苯硫基、萘硫基等之在芳香環上可具有 C_{1-4} 烷基、 C_{2-4} 烯基、鹵素原子、 C_{1-4} 烷氧基等取代基之 C_{6-14} 芳硫基等。作為上述芳烷硫基，可列舉例如：苄硫基、苯乙硫基等 C_{7-18} 芳烷硫基等。作為上述烷氧羰基，可列舉例如：甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基、丁氧羰基等 C_{1-6} 烷氧基-羰基等。作為上述芳氧羰基，可列舉例如：苯氧羰基、甲苯氧羰基、萘氧羰基等 C_{6-14} 芳氧基-羰基等。作為上述芳烷氧羰基，可列舉例如：苄氧羰基等 C_{7-18} 芳烷氧基-羰基等。作為上述單或二烷胺基，可列舉甲胺基、乙胺基、二甲胺基、二乙胺基等單或二- C_{1-6} 烷胺基等。作為上述醯胺基，可列舉例如：乙醯胺基、丙醯胺基、苄醯胺基等 C_{1-11} 醯胺基等。作為上述含環氧基的基，可列舉例如：環氧丙基、環氧丙氧基、3,4-環氧基環己基等。作為上述含環氧丙烷基的基，可列舉例如：乙基環氧丙烷氧基等。作為上述醯基，可列舉例如：乙醯基、丙醯基、苄醯基等。作為上述鹵素原子，可列舉氟原子、溴原子、碘原子等。

【0044】上述一價的雜環式基可具有取代基，作為上述取代基，可例示與上述一價的烴基可具有的取代基相同者。

【0045】作為上述一價的烴基、一價的雜環式基，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、苜基、苯乙基、吡啶基、呋喃基、噻吩基、乙烯基、烯丙基、苯乙烯基(例如：p-苯乙烯基)、具有取代基的烴基(例如：2-(3,4-環氧基環己基)乙基、3-環氧丙基丙基、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-異氰酸酯基丙基等)等。

【0046】上述式(I)中的 $R^a \sim R^f$ 可各自相同，亦可各不相同。

【0047】上述式(I)中， R^g 係表示二價的烴基，作為上述二價的烴基，可列舉例如：直鏈或支鏈狀的伸烷基(例如：以 $-[CH_2]_t-$ 表示的基等： t 係表示 1 以上的整數)、二價的脂環式烴基等。作為直鏈或支鏈狀的伸烷基，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 的直鏈或支鏈狀的伸烷基等。作為二價的脂環式烴基，可列舉例如：1,2-環戊二烯基(1,2-cyclopentylene)、1,3-環戊二烯基(1,3-cyclopentylene)、環亞戊基、1,2-環己二烯基(1,2-cyclohexylene)、1,3-環己二烯基(1,3-cyclohexylene)、1,4-環己二烯基(1,4-cyclohexylene)、環亞己基等二價的伸環烷基(含有環亞烷基)等。其中，作為 R^g ，較佳為直鏈或支鏈狀的伸烷基。

【0048】上述式(I)中，s1 係表示 1 以上的整數。還有，在 s1 為 2 以上的整數的情況下，附有 s1 的括號內的結構可各自相同，亦可各不相同。在具有二種以上之附有 s1 的括號內的結構的情況下，各結構彼此的附加形態並沒有特殊的限定，可為無規型，亦可為嵌段型。

【0049】上述式(I)中，s2 係表示 1 以上的整數。還有，在 s2 為 2 以上的整數的情況下，附有 s2 的括號內的結構可各自相同，亦可各不相同。在具有二種以上之附有 s2 的括號內的結構的情況下，各結構彼此的附加形態並沒有特殊的限定，可為無規型，亦可為嵌段型。

【0050】又，在上述式(I)中，附有 s1 的括號內的結構與附有 s2 的括號內的結構的附加形態亦沒有特殊的限定，可為無規型，亦可為嵌段型。

【0051】上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基的末端結構並沒有特殊的限定，惟可列舉例如：矽烷醇基、烷氧基矽烷基、三烷基矽烷基(例如：三甲基矽烷基)等。在上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基的末端上亦可導入含有脂肪族碳-碳雙鍵的基或矽氫基等各種的基。

【0052】還有，具有以上述式(I)表示的結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基係如上所述，可為具有直鏈、支鏈中任一者之鏈狀結構者。

【0053】相對於本發明之硬化性樹脂組成物中的聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之聚有機矽烷氧基矽伸烷基的比例並沒有特殊的限定，但較佳為 60 重量%以上(例如：60~100 重量%)，更佳為 80 重量%以上(例如：

80~99.5 重量%)，再更佳為 90 重量%以上。聚有機矽烷氧基矽伸烷基的比例若小於 60 重量%，則有硬化物易於黃變、或表面容易有黏著性且操作性低落的傾向。

[具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽氧烷(A1)]

【0054】本發明之硬化性樹脂組成物可含有具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽氧烷(A1)(以下有時僅稱為「聚有機矽氧烷(A1)」)作為聚有機矽氧烷(A)，上述脂肪族碳-碳雙鍵可具有聚有機矽氧烷(A1)中的取代基(例如：矽原子具有的取代基)。又，上述脂肪族碳-碳雙鍵可存在於聚有機矽氧烷(A1)之由矽氧烷鍵(Si-O-Si)構成之主鏈(直鏈及/或支鏈)的末端。

【0055】作為含有上述脂肪族碳-碳雙鍵的基，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 C₂₋₂₀ 烯基(較佳為 C₂₋₁₀ 烯基，更佳為 C₂₋₄ 烯基)；環己烯基等 C₃₋₁₂ 的環烯基；雙環庚烯基等 C₄₋₁₅ 交聯環式不飽和烴基；苯乙烯基等經 C₂₋₄ 烯基取代的芳基；桂皮基等。還有，上述含有脂肪族碳-碳雙鍵的基亦包含以式(4)表示的基中之 3 個 R' 之中的至少 1 個為上述 C₂₋₂₀ 烯基、C₃₋₁₂ 的環烯基、C₄₋₁₅ 的交聯環式不飽和烴基、經 C₂₋₄ 烯基取代的芳基、桂皮基等之基團。其中，較佳為烯基，更佳為 C₂₋₂₀ 烯基，再更佳為乙烯基。

【0056】本發明之硬化性樹脂組成物較佳為含有在分子內具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽烷氧基矽伸烷基

作為聚有機矽氧烷(A1)，作為上述聚有機矽氧烷氧基矽伸烷基，可列舉例如：在末端及/或側鏈具有含有脂肪族碳-碳雙鍵的基之聚有機矽氧烷氧基矽伸烷基，更詳細而言，可列舉在末端及/或側鏈上具有含有脂肪族碳-碳雙鍵的基而且含有以式(I)表示之結構之聚有機矽氧烷氧基矽伸烷基； $R^a \sim R^f$ 的1個以上為含有脂肪族碳-碳雙鍵的一價基團之含有以式(I)表示之結構之聚有機矽氧烷氧基矽伸烷基等。

【0057】相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100重量%)之上述脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)並沒有特殊的限定，但較佳為1.5~15.0重量%，更佳為2.0~13.0重量%，再更佳為3.0~12.0重量%。藉由在上述範圍內具有上述脂肪族碳-碳雙鍵，而有易於得到所得到的硬化物的耐熱性等各種物性、耐龜裂性、對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物之傾向。還有，上述脂肪族碳-碳雙鍵的含量可使用例如： $^1\text{H-NMR}$ 等進行測定。

【0058】又，本發明之硬化性樹脂組成物較佳為含有以脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為10.0重量%以上(例如：10.0~20.0重量%)之聚有機矽氧烷(A1)為必要成分者作為聚有機矽氧烷(A1)。藉由含有這樣的聚有機矽氧烷(A1)作為必要成分，而有硬化物之對腐蝕性氣體的阻隔性明顯提升、能夠長期地發揮這樣優良的阻隔性之傾向。

【0059】又，上述脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為10.0重量%以上之聚有機矽氧烷(A1)的重量平均分

子量較佳為 2000 以下(例如：500~2000)，更佳為 1600 以下；其數量平均分子量較佳為 1000 以下(例如：400~1000)，更佳為 900 以下。藉由使用重量平均分子量為 2000 以下、及/或、數量平均分子量為 1000 以下之脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為 10.0 重量%以上之聚有機矽氧烷(A1)，而有硬化物之對腐蝕性氣體的阻隔性明顯提升、能夠進一步長期地發揮這樣優良的阻隔性之傾向。

【0060】再者，上述脂肪族碳-碳雙鍵的含量(乙烯基換算)為 10.0 重量%以上之聚有機矽氧烷(A1)(特別是重量平均分子量為 2000 以下、及/或、數量平均分子量為 1000 以下者)的比例相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)而言，較佳為 1~10 重量%，更佳為 2~8 重量%。藉由將比例控制在上述範圍內，而有易於得到兼具對腐蝕性氣體的阻隔性與強度之硬化物之傾向。

[具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)]

【0061】本發明之硬化性樹脂組成物可含有具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)(以下有時僅稱為「聚有機矽氧烷(A2)」)作為聚有機矽氧烷(A)，上述 Si-H 鍵可具有聚有機矽氧烷(A2)中的取代基(例如：矽原子具有的取代基)。又，上述 Si-H 鍵可存在於聚有機矽氧烷(A2)之由矽氧烷鍵(Si-O-Si)構成之主鏈(直鏈及/或支鏈)的末端。

【0062】作為上述具有 Si-H 鍵的基，並沒有特殊的限定，惟可列舉例如：在以式(4)表示之基中，3 個 R' 之中的至少 1 個為氫原子的基等。

【0063】本發明之硬化性樹脂組成物較佳為含有在分子內具有矽氫基(Si-H 鍵)的聚有機矽烷氧基矽伸烷基作為聚有機矽氧烷(A2)。作為上述聚有機矽烷氧基矽伸烷基，可列舉例如：在末端及/或側鏈具有鍵結於矽原子之氫原子(氫化物)的聚有機矽烷氧基矽伸烷基，更詳細而言，可列舉在末端及/或側鏈上具有鍵結於矽原子之氫原子而且含有以式(I)表示之結構之聚有機矽烷氧基矽伸烷基； $R^a \sim R^f$ 的 1 個以上為氫原子且含有以式(I)表示之結構之聚有機矽烷氧基矽伸烷基等。

【0064】相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之上述 Si-H 鍵的含量並沒有特殊的限定，但經由氫原子或 Si-H 鍵中的 H(氫化物)的重量換算(H 換算)，較佳為 0.01~0.50 重量%，更佳為 0.05~0.30 重量%，再更佳為 0.08~0.20 重量%。藉由在上述範圍內具有上述 Si-H 鍵，而有易於得到所得到的硬化物的耐熱性等各種物性、耐龜裂性、對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物之傾向。還有，上述 Si-H 鍵的含量能夠使用例如： $^1\text{H-NMR}$ 等進行測定。

【0065】相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)之聚有機矽氧烷(A2)的含量並沒有特殊的限定，但較佳為 50 重量%以上(例如：50~98 重量%)，更佳為 80 重量%以上，再更佳為 95 重量%以上。藉由在上述範圍內含有聚有機矽氧烷(A2)，而有易於得到所得到的硬化物的耐熱性等各種物性、耐龜裂性、對腐蝕性氣體的阻隔性優良的硬化物之傾向。

【0066】還有，聚有機矽氧烷(A1)可同時為具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)，又，聚有機矽氧烷(A2)亦可同時為具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽氧烷(A1)。

【0067】又，聚有機矽氧烷(A)係可僅由聚有機矽氧烷(A1)或聚有機矽氧烷(A2)的任一者所構成，又，聚有機矽氧烷(A)亦可由相互不同之 2 種以上的聚有機矽氧烷(A1)及 / 或聚有機矽氧烷(A2)所構成。

【0068】又，聚有機矽氧烷(A)係由相互不同之 2 種以上的聚有機矽氧烷所構成之情況，在上述 2 種以上的聚有機矽氧烷之中，至少 1 種為聚有機矽氧烷(A2)時，除去聚有機矽氧烷(A2)之剩餘的聚有機矽氧烷較佳為不具有 Si-H 鍵之聚有機矽氧烷(A1)。

[三聚異氰酸酯化合物(B)]

【0069】本發明之硬化性樹脂組成物含有三聚異氰酸酯化合物(B)，本發明之硬化性樹脂組成物藉由含有三聚異氰酸酯化合物(B)，而特別使因硬化而形成的硬化物之對腐蝕性氣體的阻隔性提升，進一步使對黏著體的密著性提升。其特佳為含有上述以式(1)表示之三聚異氰酸酯化合物作為三聚異氰酸酯化合物(B)。

【0070】式(1)中， R^x 、 R^y 、 R^z 係相同或不同地表示以式(2)表示的基或以式(3)表示的基。其中，式(1)中的 R^x 、 R^y 、 R^z 之中的任一個以上(較佳為 1 個或 2 個，更佳為 1 個)較佳為以式(3)表示的基。尤其是以式(1)表示之三聚異氰酸酯化合物在硬化物之對腐蝕性氣體的阻隔性的觀點上，較佳為具有以式(2)表示的基及以式(3)表示的

基兩者作為 R^x 、 R^y 及 R^z ，較佳為 R^x 、 R^y 及 R^z 之中的 2 個為以式(2)表示的基而且 R^x 、 R^y 及 R^z 之中的 1 個為以式(3)表示的基之化合物。

【0071】式(2)及式(3)中， R^1 、 R^2 係相同或不同地表示氫原子、或碳數 1~8 的直鏈或支鏈狀的烷基。作為碳數 1~8 的直鏈或支鏈狀的烷基，可列舉例如：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙基己基等。在上述烷基中，較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基等碳數 1~3 的直鏈或支鏈狀的烷基。式(2)及式(3)中的 R^1 、 R^2 係以分別為氫原子為特佳。

【0072】作為三聚異氰酸酯化合物(B)，並沒有特殊的限定，惟可列舉例如：單烯丙基二甲基三聚異氰酸酯、二烯丙基單甲基三聚異氰酸酯、三烯丙基三聚異氰酸酯、單烯丙基二環氧丙基三聚異氰酸酯、二烯丙基單環氧丙基三聚異氰酸酯、三環氧丙基三聚異氰酸酯、1-烯丙基-3,5-雙(2-甲基環氧基丙基)三聚異氰酸酯、1-(2-甲基丙烯基)-3,5-二環氧丙基三聚異氰酸酯、1-(2-甲基丙烯基)-3,5-雙(2-甲基環氧基丙基)三聚異氰酸酯、1,3-二烯丙基-5-(2-甲基環氧基丙基)三聚異氰酸酯、1,3-雙(2-甲基丙烯基)-5-環氧丙基三聚異氰酸酯、1,3-雙(2-甲基丙烯基)-5-(2-甲基環氧基丙基)三聚異氰酸酯、叁(2-甲基丙烯基)三聚異氰酸酯等。還有，三聚異氰酸酯化合物(B)能夠分別單獨使用 1 種、或組合 2 種以上使用。

【0073】由提升與其他成分的相溶性的觀點來看，三聚異氰酸酯化合物(B)係如後所述，亦可預先與矽烷偶合劑(C)混合，再與其他成分摻合。

【0074】三聚異氰酸酯化合物(B)的含量並沒有特殊的限定，但相對於硬化性樹脂組成物的總量(100重量%)而言，較佳為0.01~10重量%，更佳為0.05~5重量%，再更佳為0.1~3重量%，特佳為超過0.5重量%。三聚異氰酸酯化合物(B)的含量若小於0.01重量%，則會有硬化物對腐蝕性氣體的阻隔性、對黏著體的密著性下降的情況。特別是在三聚異氰酸酯化合物(B)的含量超過0.5重量%的情況(例如：含量為超過0.5重量%、10重量%以下的情況)下，有硬化物對腐蝕性氣體的阻隔性顯著地提升、能夠更長期地發揮這樣優良的阻隔性之傾向。另一方面，三聚異氰酸酯化合物(B)的含量若超過10重量%，則有在硬化性樹脂組成物中固體析出或硬化物混濁的情況。

● [矽烷偶合劑(C)]

【0075】本發明之硬化性樹脂組成物含有矽烷偶合劑(C)，本發明之硬化性樹脂組成物藉由含有矽烷偶合劑(C)，而使因硬化而形成的硬化物之對腐蝕性氣體的阻隔性提升，尤其是對黏著體的密著性提升。

【0076】矽烷偶合劑(C)由於與聚有機矽氧烷(A)及三聚異氰酸酯化合物(B)等的相溶性良好，因此為了提升例如：三聚異氰酸酯化合物(B)對其他成分的相溶性，若在

預先形成三聚異氰酸酯化合物(B)與矽烷偶合劑(C)的組成物之後，再與其他成分摻合，則易於得到均一的硬化性樹脂組成物。

【0077】作為矽烷偶合劑(C)，可使用周知到慣用的矽烷偶合劑，並沒有特殊的限定，惟可列舉例如：3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷等含環氧基的矽烷偶合劑；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、3-三乙氧基矽烷基-N-(1,3-二甲基-亞丁基)丙基胺、N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(乙烯基苄基)-2-胺基乙基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷的鹽酸鹽、N-(β-胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷等含胺基的矽烷偶合劑；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、乙烯基叁(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、乙烯基三乙醯氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、巯基伸丙基三甲氧基矽烷、巯基伸丙基三乙氧基矽

烷等。其中，較佳可使用含環氧基的矽烷偶合劑(特別是3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷)。還有，矽烷偶合劑(C)可單獨使用1種或組合2種以上使用。

【0078】矽烷偶合劑(C)的含量並沒有特殊的限定，但相對於硬化性樹脂組成物的總量(100重量%)而言，較佳為0.01~15重量%，更佳為0.1~10重量%，再更佳為0.5~5重量%，特佳為超過2.0重量%。矽烷偶合劑(C)的含量若小於0.01重量%，則對黏著體的密著性會下降，尤其是在使三聚異氰酸酯化合物(B)相溶來使用時，有無法得到充分的效果(對腐蝕性氣體的阻隔性)的情況。尤其是在矽烷偶合劑(C)的含量超過2.0重量%時(例如：含量超過2.0重量%、15重量%以下的情況)，有硬化物之對腐蝕性氣體的阻隔性明顯提升、能夠更長期地發揮如此優良的阻隔性之傾向。另一方面，矽烷偶合劑(C)的含量若超過15重量%，則有硬化會變得不夠充分，硬化物的韌性、耐熱性、對腐蝕性氣體的阻隔性低落的情況。

[矽氫化觸媒]

【0079】本發明之硬化性樹脂組成物可進一步含有矽氫化觸媒，本發明之硬化性樹脂組成物能夠藉由含有矽氫化觸媒，而使硬化反應(矽氫化反應)有效率地進行。作為上述矽氫化觸媒，可例示鉑系觸媒、銻系觸媒、鈮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、載持鉑的二氧化矽微粉末、載持鉑的活性碳、氯鉑(IV)酸、氯鉑(IV)酸與醇、醛、酮等的錯合物、鉑的烯烴錯合物、鉑-羰基乙烯基甲基錯合物等的鉑

的羰基錯合物、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鉑乙炔基甲基矽氧烷錯合物、鉑-膦錯合物、鉑-亞磷酸鹽錯合物等鉑系觸媒、以及上述鉑系觸媒中含有鈮原子或銻原子來取代鉑原子之鈮系觸媒或銻系觸媒。還有，上述矽氫化觸媒可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0080】本發明之硬化性樹脂組成物中的上述矽氫化觸媒的含量並沒有特殊的限定，但例如：矽氫化觸媒中的鉑、鈮或銻以重量單元計，較佳為在 0.01~1,000ppm 範圍內的量，更佳為在 0.1~500ppm 範圍內的量。矽氫化觸媒的含量若在這樣的範圍內，則交聯速度不會明顯變慢，硬化物產生著色等問題的可能性少，因而較佳。

[矽氫化反應抑制劑]

【0081】本發明之硬化性樹脂組成物為了調整硬化反應(矽氫化反應)的速度，亦可含有矽氫化反應抑制劑。作為上述矽氫化反應抑制劑，可列舉例如：3-甲基-1-丁炔-3-醇、3,5-二甲基-1-己炔-3-醇、苯基丁炔醇等炔醇；3-甲基-3-戊烯-1-炔(3-methyl-3-penten-1-yne)、3,5-二甲基-3-己烯-1-炔(3,5-dimethyl-3-hexen-1-yne)等烯炔類化合物；噻唑、苯并噻唑、苯并三唑等。上述矽氫化反應抑制劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。就上述矽氫化反應抑制劑的含量而言，會因硬化性樹脂組成物的交聯條件而不同，但在實用上，硬化性樹脂組成物中的含量以在 0.00001~5 重量%的範圍內為佳。

[倍半矽氧烷]

【0082】本發明之硬化性樹脂組成物可進一步含有倍半矽氧烷，上述倍半矽氧烷並沒有特殊的限定，但可列舉具有無規結構、籠型結構、梯型結構的倍半矽氧烷，較佳為以具有梯型結構的倍半矽氧烷為主成分之倍半矽氧烷。

【0083】倍半矽氧烷為聚矽氧烷的一種，聚矽氧烷通常為具有由矽氧烷鍵(Si-O-Si)所構成的主鏈之化合物，作為其基本構成單元，可列舉 M 單元(由矽原子與 1 個氧原子鍵結而成之 1 價基團所構成的單元)、D 單元(由矽原子與 2 個氧原子鍵結而成之 2 價基團所構成的單元)、T 單元(由矽原子與 3 個氧原子鍵結而成之 3 價基團所構成的單元)、Q 單元(由矽原子與 4 個氧原子鍵結而成之 4 價基團所構成的單元)。倍半矽氧烷係以上述 T 單元為基本構成單元的聚矽氧烷，其實驗式(基本結構式)係以 $\text{RSiO}_{1.5}$ 表示。作為倍半矽氧烷的 Si-O-Si 骨架的結構，可列舉無規結構、籠型結構、梯型結構，梯型倍半矽氧烷為具有梯型結構之 Si-O-Si 骨架的結構之倍半矽氧烷。

【0084】上述倍半矽氧烷係可在分子內(一分子中)具有 2 個以上的脂肪族碳-碳雙鍵。又，上述倍半矽氧烷係可在分子內(一分子中)具有 2 個以上之具有 Si-H 鍵的基。再者，上述倍半矽氧烷並沒有特殊的限定，但較佳為在室溫下為液狀。上述倍半矽氧烷可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

【0085】在本發明之硬化性樹脂組成物含有倍半矽氧烷的情況下，特別是有經硬化而形成的硬化物之對腐蝕性氣體之阻隔性提升、進而強韌性(特別是耐龜裂性)提升的傾向。本發明之硬化性樹脂組成物中的倍半矽氧烷的含量(摻含量)並沒有特殊的限定，但相對於硬化性樹脂組成物的總量(100重量%)而言，較佳為0.01~30重量%，更佳為0.1~20重量%，再更佳為0.5~10重量%。

[其他的矽氧烷化合物]

【0086】本發明之硬化性樹脂組成物可進一步含有在分子內(一分子中)具有2個以上的脂肪族碳-碳雙鍵的環狀矽氧烷作為其他的矽氧烷化合物，又，本發明之硬化性樹脂組成物亦可進一步含有在分子內(一分子中)具有2個以上的具有Si-H鍵的基之環狀矽氧烷作為其他的矽氧烷化合物。上述環狀矽氧烷可單獨使用1種或組合2種以上使用。本發明之硬化性樹脂組成物中的環狀矽氧烷的含量(摻含量)並沒有特殊的限定，但相對於硬化性樹脂組成物的總量(100重量%)而言，較佳為0.01~30重量%，更佳為0.1~20重量%，再更佳為0.5~10重量%。

[其他的矽烷化合物]

【0087】本發明之硬化性樹脂組成物可含有其他的矽烷化合物(例如：具有矽氫基的化合物)，作為上述其他的矽烷化合物，可列舉例如：甲基(叁二甲基矽烷氧基)矽烷、肆(二甲基矽烷氧基)矽烷、1,1,3,3-四甲基二矽氧烷、1,1,3,3,5,5-六甲基三矽氧烷、1,1,1,3,5,5,5-七甲基三矽氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7-八甲基四矽氧烷、

1,1,1,3,5,5,7,7,7-九甲基四矽氧烷、1,1,3,3,5,5,7,7,9,9-十甲基五矽氧烷、1,1,1,3,5,5,7,7,9,9,9-十一甲基五矽氧烷等具有 Si-H 基之直鏈或支鏈狀矽氧烷等。還有，上述矽烷化合物可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。上述矽烷化合物的含量並沒有特殊的限定，但相對於硬化性樹脂組成物的總量(100 重量%)而言，較佳為 0~5 重量%以下，更佳為 0~1.5 重量%。

[溶媒]

【0088】本發明之硬化性樹脂組成物可含有溶媒，作為上述溶媒，可列舉例如：甲苯、己烷、異丙醇、甲基異丁基酮、環戊酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯等以往習知的溶媒。上述溶媒可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

[添加劑]

【0089】本發明之硬化性樹脂組成物亦可含有沈澱矽石、濕式矽石、燻矽(fumed silica)、燒成矽石、氧化鈦、氧化鋁、玻璃、石英、鋁矽酸、氧化鐵、氧化鋅、碳酸鈣、碳黑、碳化矽、氮化矽、氮化硼等無機質填充劑、經有機鹵矽烷、有機烷氧基矽烷、有機矽氮烷等有機矽化合物處理此等填充劑的填充劑；聚矽氧樹脂、環氧樹脂、氟樹脂等有機樹脂微粉末；銀、銅等導電性金屬粉末等的填充劑、安定劑(抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、熱安定劑等)、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、加強材(其它填充劑等)、成核劑、偶合劑、潤滑劑、蠟、塑化劑、脫模劑、抗衝擊改質劑、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、增黏劑等慣用的添加劑作為其他的任意成分。此等添加劑係能夠單獨或組合 2 種以上使用。

[硬化性樹脂組成物]

【0090】本發明之硬化性樹脂組成物並沒有特殊的限定，但相對於硬化性樹脂組成物中存在的矽氫基 1 莫耳而言，脂肪族碳-碳雙鍵係以成為 0.2~4 莫耳之組成(摻合組成)為佳，更佳為 0.5~1.5 莫耳，再更佳為 0.8~1.2 莫耳。藉由將矽氫基與脂肪族碳-碳雙鍵的比例控制在上述範圍內，而有硬化物的耐熱性、透明性、柔軟性、耐迴焊性及對腐蝕性氣體的阻隔性進一步提升的傾向。

【0091】本發明之硬化性樹脂組成物並沒有特殊的限定，但能夠藉由在室溫下攪拌、混合上述各成分而調製。還有，本發明之硬化性樹脂組成物能夠作為直接使用預先混合各成分者之 1 液體系統的組成物來使用，亦能夠作為例如：在使用分別保管之 2 種以上的成分前以一定的比例混合而使用之多液體系統(例如：2 液體系統)的組成物來使用。

【0092】本發明之硬化性樹脂組成物並沒有特殊的限定，但以在常溫(約 25°C)下為液體為佳。更具體而言，本發明之硬化性樹脂組成物在 23°C 下的黏度較佳為 300~20000mPa·s，更佳為 500~10000mPa·s，再更佳為 1000~8000mPa·s。黏度若小於 300mPa·s，則有硬化物的耐熱性低落的情形。另一方面，黏度若超過 20000mPa·s，則有硬化性樹脂組成物的調製或操作會變

困難、硬化物變得容易殘存氣泡的情形。還有，在 23°C 下的黏度能夠使用例如：流變計（商品名「PhysicaUDS-200」、AntonPaar 公司製）與錐板（cone plate）（圓錐直徑：16mm、圓錐角度=0°），以溫度：23°C、旋轉數：20rpm 的條件進行測定。

[硬化物]

【0093】能夠藉由使用硬化反應(矽氫化反應)將本發明之硬化性樹脂組成物硬化，而得到硬化物(以下有時稱為「本發明之硬化物」)。硬化反應時的條件並沒有特殊的限定，能夠由以往周知的條件適當選擇，惟例如：從反應速度的觀點來看，溫度(硬化溫度)較佳為 25~180°C(更佳為 60°C~150°C)，時間(硬化時間)較佳為 5~720 分鐘。本發明之硬化物具有優良的耐熱性、透明性、柔軟性等各種物性，且進一步具有優良的迴焊步驟中的耐龜裂性、對封裝體的密著性等的耐迴焊性，亦具有優良的對 SO_x 氣體等腐蝕性氣體之阻隔性。

[封裝劑、封裝材料]

【0094】本發明的封裝劑係含有本發明之硬化性樹脂組成物作為必要成分之封裝劑。藉由使本發明的封裝劑硬化而得到之本發明的封裝材料(硬化物)具有優良的耐熱性、透明性、柔軟性等各種物性，且進一步具有優良的耐迴焊性、對腐蝕性氣體的阻隔性。因此，本發明的封裝材料係可較佳使用作為半導體裝置中的半導體元件的封裝材料，尤其是作為光半導體裝置中的光半導體元件(特別是高亮度、短波長的光半導體元件)的封裝材料

等。藉由使用本發明的封裝材料來封裝半導體元件(特別是光半導體元件),而得到耐久性及品質優良的半導體裝置(特別是光半導體裝置)。

[實施例]

【0095】以下係基於實施例進行更詳細的說明,惟本發明並未受到此等實施例的限定。

【0096】製品的¹H-NMR分析係使用JEOL ECA500(500MHz)來進行。又,製品的數量平均分子量及重量平均分子量的測定係使用Alliance HPLC系統2695(Waters製)、Refractive Index Detector 2414(Waters製)、管柱:Tskgel GMH^{HR}-M×2(TOSOH(股)製)、保護管柱:Tskgel guard column H^{HR}L(TOSOH(股)製)、管柱烘箱:COLUMN HEATER U-620(Sugai製)、溶媒:THF、測定條件:40°C來進行。

[聚有機矽氧烷(A)]

【0097】使用下述製品作為聚有機矽氧烷(A)。

OE-6665A:Dow Corning Toray(股)製、乙烯基含量11.97重量%、苯基含量21.39重量%、SiH基含量(氫化物換算)0重量%、數量平均分子量831、重量平均分子量1455

OE-6665B:Dow Corning Toray(股)製、乙烯基含量3.76重量%、苯基含量48.58重量%、SiH基含量(氫化物換算)0.16重量%、數量平均分子量744、重量平均分子量1274

GD-1130A：長興化學工業製、乙烯基含量 4.32 重量 %、苯基含量 44.18 重量 %、SiH 基含量(氫化物換算)0 重量 %、數量平均分子量 1107、重量平均分子量 6099

GD-1130B：長興化學工業製、乙烯基含量 3.45 重量 %、苯基含量 50.96 重量 %、SiH 基含量(氫化物換算)0.17 重量 %、數量平均分子量 631、重量平均分子量 1305

ASP-1120A：信越化學工業(股)製、乙烯基含量 5.94 重量 %、苯基含量 64.61 重量 %、SiH 基含量(氫化物換算)0 重量 %、數量平均分子量 590、重量平均分子量 780

ASP-1120B：信越化學工業(股)製、乙烯基含量 3.31 重量 %、苯基含量 49.08 重量 %、SiH 基含量(氫化物換算)0.30 重量 %、數量平均分子量 680、重量平均分子量 1320

OE-6630A：Dow Corning Toray(股)製、乙烯基含量 2.17 重量 %、苯基含量 51.94 重量 %、SiH 基含量(氫化物換算)0 重量 %、數量平均分子量 2532、重量平均分子量 4490

OE-6630B：Dow Corning Toray(股)製、乙烯基含量 3.87 重量 %、苯基含量 50.11 重量 %、SiH 基含量(氫化物換算)0.17 重量 %、數量平均分子量 783、重量平均分子量 1330

KER-2500A：信越化學工業(股)製、乙烯基含量 1.53 重量 %、苯基含量 0 重量 %、SiH 基含量(氫化物換算)0.03 重量 %、數量平均分子量 4453、重量平均分子量 19355

KER-2500B：信越化學工業(股)製、乙烯基含量 1.08 重量%、苯基含量 0 重量%、SiH 基含量(氫化物換算)0.13 重量%、數量平均分子量 4636、重量平均分子量 18814

GD-1012A：長興化學工業製、乙烯基含量 1.33 重量%、苯基含量 0 重量%、SiH 基含量(氫化物換算)0 重量%、數量平均分子量 5108、重量平均分子量 23385

GD-1012B：長興化學工業製、乙烯基含量 1.65 重量%、苯基含量 0 重量%、SiH 基含量(氫化物換算)0.19 重量%、數量平均分子量 4563、重量平均分子量 21873

< 實施例及比較例 >

【0098】依據下述順序實施實施例 1~5(實施例 1、4 及 5 為參考例)及比較例 1~10。

依據表 1 及表 2，以既定重量比率(表 1 及表 2 中的各成分的摻合量的單元為重量份)混合三聚異氰酸酯化合物(B)及矽烷偶合劑(C)後，經混合聚有機矽氧烷(A)且在室溫下攪拌 2 小時，得到透明的溶液。在此溶液中加入 1.3 μ l 的 2.0%鉑-環乙烯基矽氧烷錯合物乙烯基環矽氧烷溶液(和光純藥工業(股)製)，再攪拌 30 分鐘，得到硬化性樹脂組成物。

將上述所得到之硬化性樹脂組成物塗布在玻璃板上，依據表 3 及表 4 記載之硬化條件，在既定溫度下加熱既定時間後，任一實施例及比較例皆得到無色透明的硬化物。

【0099】還有，在表 1 及表 2 中的「Mw/Mn」的欄位中顯示於各實施例及比較例中使用之聚有機矽氧烷(A)

中的重量平均分子量 (Mw) 的平均值、數量平均分子量 (Mn) 的平均值及該等的比率 (重量平均分子量 (Mw) 的平均值 / 數量平均分子量 (Mn) 的平均值)。

【 0100】表 1

實施例		1	2	3	4	5	Mw/Mn
聚有機矽氧烷(A)	OE-6665A	10					1283/748
	OE-6665B	200					=1.72
	GD-1130A		25	25			2264/726
	GD-1130B		100	100			=3.10
	ASP-1120A				100		1050/635
	ASP-1120B				100		=1.65
	OE-6630A					50	1962/1133
	OE-6630B					200	=1.73
三聚異氰酸酯化合物(B)	三聚異氰酸單烯丙基 二環氧丙酯	0.6	0.3		0.4	0.5	-
	三聚異氰酸三烯丙酯			0.3			-
矽烷偶合劑(C)	3-環氧丙氧基丙基三 甲氧基矽烷	2.4	1.0	1.0	1.6	2.0	-

【0101】表 2

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mw/Mn	
聚有機矽氧烷(A)	OE-6665A	10										1283/748 =1.72	
	OE-6665B	200											
	GD-1130A		25	25	25							2264/726 =3.10	
	GD-1130B		100	100	100								
	ASP-1120A					100						1050/635 =1.65	
	ASP-1120B					100							
	OE-6630A						50					1962/1133 =1.73	
	OE-6630B						200						
	KER-2500A							100	100				19085/4545 =4.20
	KER-2500B							100	100				
	GD-1012A									100	100	22629/4836 =4.68	
	GD-1012B									100	100		
三聚異氰酸酯化合物(B)	三聚異氰酸單烯丙基二環氧丙酯							0.4		0.4		-	
	三聚異氰酸三烯丙酯		1.3									-	
	三聚異氰酸甲基二環氧丙酯			1.3								-	
矽烷偶合劑(C)	3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷							1.6		1.6		-	

[硫腐蝕性試驗]

【 0102 】 在 LED 封裝體 (TOP LED OP-3 、 35mm×28mm、無元件)中注入實施例 1~5、比較例 1~10 所得到之硬化性樹脂組成物，依據表 3 及表 4 所示之硬化條件，在既定溫度下加熱既定時間，作成試料。

將上述試料與硫粉末 (KISHIDA CHEMICAL(股)製)0.3g 裝入 450ml 的玻璃瓶中，並且將上述玻璃瓶裝入鋁製的箱子中。接著，將上述鋁製的箱子裝入烘箱 (Yamato Scientific(股)製、型號「DN-64」)中，將烘箱溫度設定在 80°C 後，在 24 小時後、48 小時後、72 小時後，觀察上述試料的 LED 封裝體中的銀製電極的腐蝕狀況。上述電極的顏色在試驗前為銀白色，但隨著腐蝕的進行，會變成茶褐色，進一步會變成黑色。

關於硫腐蝕性試驗的評價基準，將銀製電極幾乎看不到變色的情況定為「A」，將銀製電極看到茶褐色或黑色的變色的情況定為「B」，將銀製電極完全變成茶褐色或黑色的情況定為「C」。將結果顯示於表 3 及表 4。

[表面黏著性試驗]

【 0103 】 評價實施例 1~5、比較例 1~10 所得到之硬化物的表面黏著性，關於該表面黏著性試驗的評價基準，將在硬化物的表面幾乎不認為有黏著性的情況定為「A」，將在硬化物的表面上認為有黏著性的情況定為「B」。將結果顯示於表 3 及表 4。

【0104】表 3

實施例		1	2	3	4	5
硫腐蝕性試驗	24小時後	A	A	A	A	A
	48小時後	A	A	B	A	A
	72小時後	A	B	C	B	B
表面黏著性試驗		B	A	A	B	B
硬化條件		150°C (2小時)	80°C (1小時) →150°C (4小時)	80°C (1小時) →150°C (4小時)	100°C (1小時) →150°C (4小時)	150°C (2小時)

【0105】表 4

比較例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
硫腐蝕性試驗	24小時後	A	A	A	A	B	C	C	C	C	C
	48小時後	B	B	C	C	C	C	C	C	C	C
	72小時後	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C
表面黏著性試驗		B	A	A	A	B	B	B	B	A	A
硬化條件		150°C (2小時)	80°C (1小時) →150°C (4小時)	80°C (1小時) →150°C (4小時)	80°C (1小時) →150°C (4小時)	100°C (1小時) →150°C (4小時)	150°C (2小時)	100°C (1小時) →150°C (4小時)	100°C (1小時) →150°C (4小時)	100°C (1小時) →150°C (4小時)	100°C (1小時) →150°C (4小時)

【0106】如表 3 及表 4 所示，實施例 1~5 所得到之硬化物(封裝材料)具有比比較例 1~10 所得到者還要優良的對腐蝕性氣體的阻隔性。尤其是在比較聚有機矽氧烷(A)的組成相同的實施例與比較例(實施例 1 與比較例 1、實施例 2~3 與比較例 2~4、實施例 4 與比較例 5、及實施例 5 與比較例 6)的情況下，特別是在 48 小時後及 72 小時後，實施例具有明顯比比較例還要優良的對腐蝕性氣體的阻隔性。再者，如表 3 所示，在使用聚有機矽氧烷氧基矽伸烷基作為聚有機矽氧烷(A)的情況下(實施例 2、3)，確認得到幾乎不認為有表面黏著性之操作性優良的硬化物。

[產業上之可利用性]

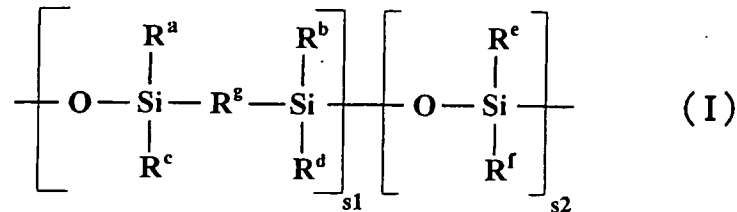
【0107】本發明之硬化性樹脂組成物及硬化物在尋求耐熱性、透明性、對腐蝕性氣體的阻隔性的黏著劑、被覆劑、封裝材料等的用途上特別有用。本發明之硬化性樹脂組成物及硬化物特別適合作為光半導體元件(例如：LED 元件、半導體雷射元件、太陽能發電元件、CCD 元件等)的封裝材料。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

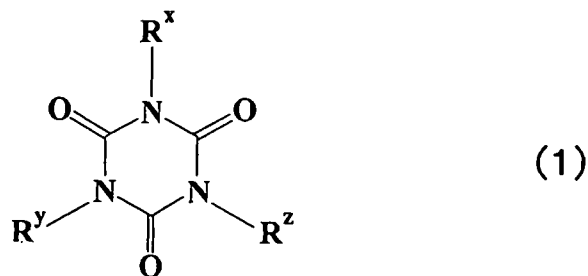
1. 一種硬化性樹脂組成物，其特徵在於含有聚有機矽氧烷(A)、三聚異氰酸酯(isocyanurate)化合物(B)及矽烷偶合劑(C)，聚有機矽氧烷(A)為具有以下述式(I)表示之結構的聚有機矽烷氧基矽伸烷基，



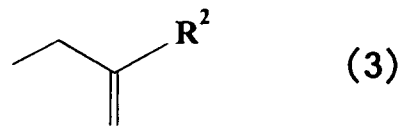
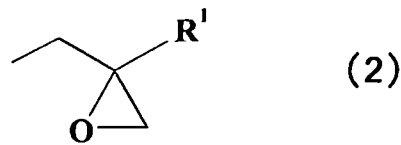
式中， R^a 、 R^b 、 R^c 、 R^d 、 R^e 及 R^f 係相同或不同地表示氫原子、一價的烴基、或一價的雜環式基，其中， $R^a \sim R^f$ 的一部分或全部為芳基， R^b 係表示二價的烴基， $s1$ 、 $s2$ 係相同或不同地表示1以上的整數；

含有具有脂肪族碳-碳雙鍵的聚有機矽氧烷(A1)及具有Si-H鍵的聚有機矽氧烷(A2)作為聚有機矽氧烷(A)，

含有以式(1)表示之三聚異氰酸酯化合物作為三聚異氰酸酯化合物(B)：



式(1)中， R^x 、 R^y 、 R^z 係相同或不同地表示以式(2)表示的基或以式(3)表示的基，式(1)中的 R^x 、 R^y 、 R^z 之中的任一個以上為以式(3)表示的基，



式(2)及式(3)中， R^1 及 R^2 係相同或不同地表示氫原子、或碳數1~8的直鏈或支鏈狀的烷基；

其中，(1)該硬化性樹脂組成物不含有倍半矽氧烷(D)，且(2)如下所述硬化性樹脂組成物不包含在內：一種含有該聚有機矽氧烷(A)、該三聚異氰酸酯化合物(B)、及鋅化合物(E)之硬化性樹脂組成物，可進一步含有該倍半矽氧烷(D)，相對於該聚有機矽氧烷(A)及該倍半矽氧烷(D)的總量(100重量%)，鋅化合物(E)的含量為0.01重量份以上且小於0.1重量份，該鋅化合物(E)為鋅二酮錯合物及/或羧酸鋅。

- 2.如請求項1之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽氧烷(A)係使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量(M_n)為500~4000的聚有機矽氧烷。
- 3.如請求項1或2之硬化性樹脂組成物，其中聚有機矽氧烷(A)係將使用凝膠滲透層析術之標準聚苯乙烯換算的重量平均分子量定為 M_w 、數量平均分子量定為 M_n 時的分子量分散度(M_w/M_n)為1.00~4.00之聚有機矽氧烷。
- 4.如請求項1或2之硬化性樹脂組成物，其相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100重量%)，含有50重量%以上

之具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)。

5. 如請求項 3 之硬化性樹脂組成物，其相對於聚有機矽氧烷(A)的總量(100 重量%)，含有 50 重量%以上之具有 Si-H 鍵的聚有機矽氧烷(A2)。
6. 一種硬化物，其係如請求項 1 至 5 中任一項之硬化性樹脂組成物之硬化物。
7. 一種封裝材料，其係使用如請求項 1 至 5 中任一項之硬化性樹脂組成物之封裝材料。
8. 一種半導體裝置，其係使用如請求項 1 至 5 中任一項之硬化性樹脂組成物之半導體裝置。