

(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 10 月 29 日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/163355 A1

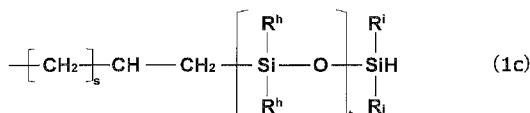
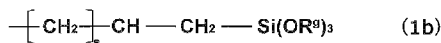
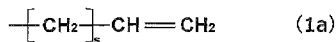
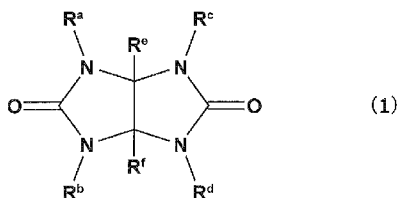
- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)
C08L 83/05 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
C08L 83/14 (2006.01) C07F 7/10 (2006.01)
C08K 5/5455 (2006.01) C07F 7/18 (2006.01)
H01L 23/29 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062210
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 22 日(22.04.2015)
- (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 2014-089554 2014 年 4 月 23 日(23.04.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町 3 番 1 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 禰恵明(KAMURO, Shigeaki); 〒7390695 広島県大竹市東栄 2 丁目 1 番 4 号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP). 宝来晃(TAKARAGI, Akira); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihiisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 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, 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, ST, 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).

[続葉有]

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, GLYCOLURIL DERIVATIVE, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物及びその硬化物、グリコールウリル誘導体及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention pertains to a curable resin composition characterized in containing a polysiloxane (A) having two or more alkenyl groups per molecule that is at least one selected from the group consisting of polyorganosiloxanes (A1) and polyorganosiloxysilalkylenes (A2), a polysiloxane (B) having two or more hydrosilyl groups per molecule that is at least one selected from the group consisting of polyorganosiloxanes (B1) and polyorganosiloxysilalkylenes (B2), and a compound (C) represented by formula (1). The present invention provides a curable resin composition that makes it possible to form a cured product (sealing material) that is exceptional in terms of all of the following characteristics: thermal shock resistance, reflow resistance, and barrier properties with respect to corrosive gases (e.g., SO_x gas). (In formula (1), at least one among Ra-Rd is a group selected from the group consisting of groups represented by formula (1b) and groups represented by formula (1c).)

(57) 要約: 本発明は、ポリオルガノシロキサン (A1) 及びポリオルガノシロキシシルアルキレン (A2) からなる群より選択される少なくとも1種であって、分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリシロキサン (A) と、ポリオルガノシロキサン (B1) 及びポリオルガノシロキシシルアルキレン (B2) からなる群より

選択される少なくとも1種であって、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリシロキサン (B) と、下記式 (1) で表される化合物 (C) とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物に関する。本発明は、耐熱衝撃性、耐リフロー性、及び腐食性ガス (例えば、SO_x ガス) に対するバリア性の全ての特性に優れた硬化物 (封止材) を形成できる硬化性樹脂組成物を提供する。[式 (1) 中、R_a~R_d のうち、少なくとも1つは、式 (1b) で表される基及び式 (1c) で表される基からなる群より選択される基である。]



WO 2015/163355 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物及びその硬化物、グリコールウリル誘導体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物及びその硬化物、上記硬化性樹脂組成物を使用した封止剤、並びに上記封止剤を使用して半導体素子（特に光半導体素子）を封止して得られる半導体装置（特に光半導体装置）に関する。また、上記硬化性樹脂組成物の構成成分として特に有用なグリコールウリル誘導体及びその製造方法に関する。本願は、2014年4月23日に日本に出願した、特願2014-089554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] 半導体装置における半導体素子を被覆して保護するための封止材としては、各種の樹脂材料が使用されている。特に、光半導体装置における封止材には、SO_xガス等の腐食性ガスに対するバリア性と、耐熱衝撃性（冷熱サイクル等の熱衝撃が加えられた場合にも封止材のクラックや剥離、光半導体装置の不点灯等の不具合を生じにくい特性）と、耐リフロー性（リフロー工程で極めて高温の熱が加えられた場合にも封止材のクラックや剥離、光半導体装置の不点灯等の不具合を生じにくい特性）との全てが同時に高いレベルで満たされることが求められる。

[0003] しかしながら、これらの特性を全て同時に満たすことは困難であるのが現状である。これは、一般には、上述のバリア性を向上させるためには封止材の硬度を高める手段が採られるが、この場合、封止材の柔軟性が低下するために耐熱衝撃性及び耐リフローが損なわれ、一方、耐熱衝撃性及び耐リフロー性を向上させると上述のバリア性が低下する傾向があり、これらの特性はトレードオフの関係にあるためである。

[0004] 現在、光半導体装置における封止材としては、腐食性ガスに対するバリア性、耐熱衝撃性、及び耐リフロー性のバランスが比較的良好なフェニルシリコーン（フェニルシリコーン系封止材）が広く使用されている（例えば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4409160号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、フェニルシリコーン系封止材は、従来使用されていたメチルシリコーン系封止材に比べると腐食性ガスに対するバリア性は高いものの、その特性は未だ不十分である。実際に、フェニルシリコーン系封止材を使用した場合であっても、光半導体装置において腐食性ガスによる電極の腐食が経時で進行し、通電特性が悪化するという問題が生じていた。

[0007] 従って、本発明の目的は、耐熱衝撃性、耐リフロー性、及び腐食性ガス（例えば、 SO_x ガス）に対するバリア性の全ての特性に優れた硬化物（封止材）を形成でき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、耐熱衝撃性、耐リフロー性、及び腐食性ガスに対するバリア性の全ての特性に優れた材料（硬化物）を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、上記硬化性樹脂組成物を使用した封止剤、及び該封止剤を使用して半導体素子（特に光半導体素子）を封止することにより得られる、品質と耐久性に優れた半導体装置（特に光半導体装置）を提供することにある。

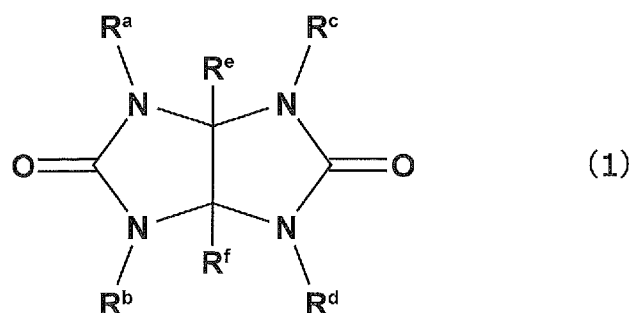
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、分子内に2個以上のアルケニル基を有する特定の成分と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する特定の成分と、特定の構造を有

するグリコールウリル誘導体とを必須成分として含む硬化性樹脂組成物によると、耐熱衝撃性、耐リフロー性、及び腐食性ガス（例えば、 SO_x ガス）に対するバリア性の全ての特性に優れた硬化物を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

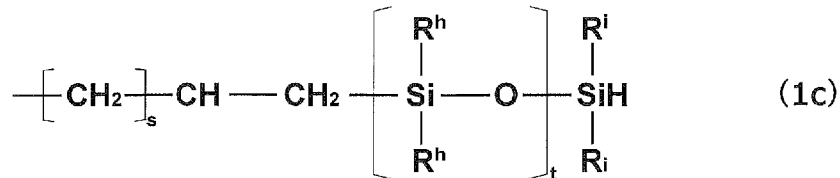
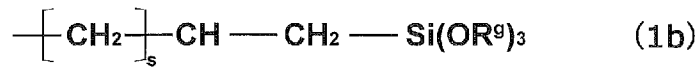
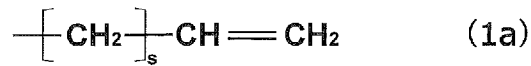
[0009] すなわち、本発明は、分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（A1）及び分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン（A）と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン（B1）及び分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン（B）と、下記式（1）

[化1]



[式（1）中、 $R^a \sim R^d$ は、同一又は異なって、下記式（1a）で表される基、下記式（1b）で表される基、又は、下記式（1c）で表される基である。但し、 $R^a \sim R^d$ のうち、少なくとも1つは、式（1b）で表される基及び式（1c）で表される基からなる群より選択される基である。 R^e 及び R^f は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。

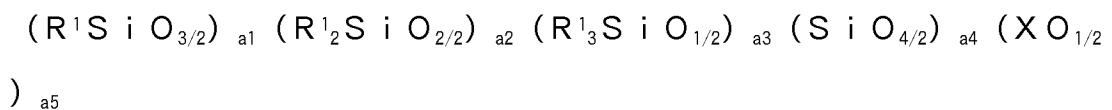
[化2]



[式(1a)～(1c)中、sは、同一又は異なって、0又は1以上の整数を示す。式(1b)中、R^gは、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。式(1c)中、R^h及びRⁱは、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、tは0又は1以上の整数を示す。]

で表されるグリコールウリル誘導体(C)とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物を提供する。

[0010] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン(A1)が、下記平均単位式：



[上記平均単位式中、R¹は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基であり、但し、R¹の一部はアルケニル基（特にビニル基）であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御され、

Xは、水素原子又はアルキル基であり、

a1は0又は正数、a2は0又は正数、a3は0又は正数、a4は0又は正数、a5は0又は正数であり、かつ、(a1 + a2 + a3)は正数である。]

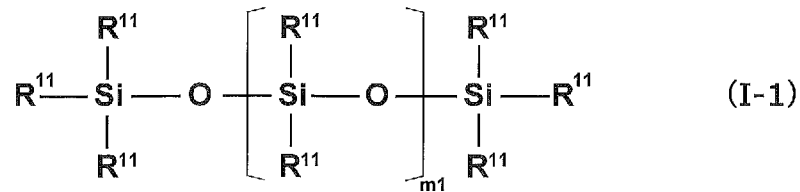
で表されるポリオルガノシロキサンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0011] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン(A1)が、下記式(1-1)

で表される直鎖状ポリオルガノシロキサンである前記の硬化性樹脂組成物を

提供する。

[化3]



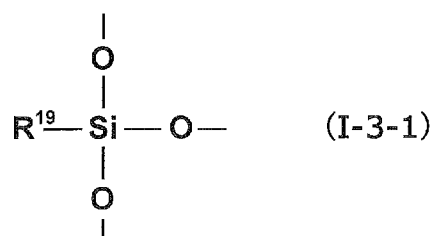
[式中、 R^{11} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基である。但し、 R^{11} の少なくとも2個はアルケニル基である。 $m1$ は、5～1000の整数である。]

[0012] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A1）が、下記のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）又は（b）である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

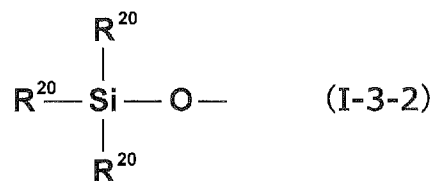
・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）：分子内に2個以上のアルケニル基を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量が500～1500、分子量分散度（ M_w/M_n ）が1.00～1.40であるラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン。

・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）：ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、式（I-3-1）で表される構成単位（T単位）及び式（I-3-2）で表される構成単位（M単位）を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基（「ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）」と称する場合がある）を有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン。

[化4]



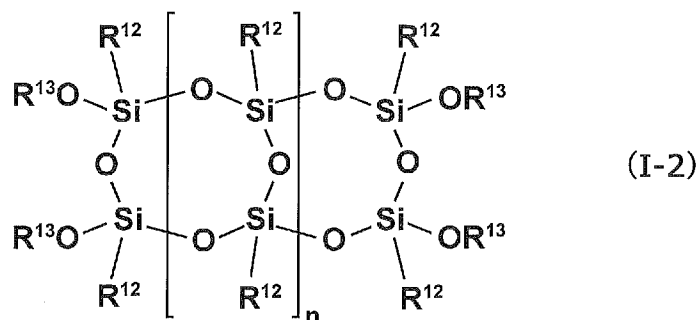
[化5]



[上記式（I-3-1）中、 R^{19} は、アルケニル基を示し、
 上記式（I-3-2）中、 R^{20} は、同一又は異なって、一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。]

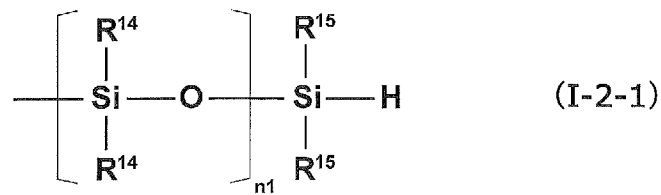
[0013] また、本発明は、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）が、下記式（I-2）で表され、かつ分子内に2個以上のアルケニル基を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量（ Mn ）が500～1500、分子量分散度（ Mw/Mn ）が1.00～1.40であるラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[化6]

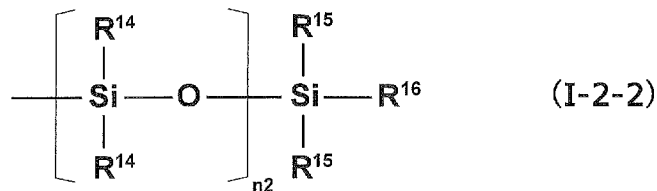


[上記式（I-2）中、 R^{12} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、 R^{13} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、下記式（I-2-1）で表される一価の基、下記式（I-2-2）で表される一価の基、又は、下記式（I-2-3）で表される一価の基を示し、 n は0以上の整数を示す。

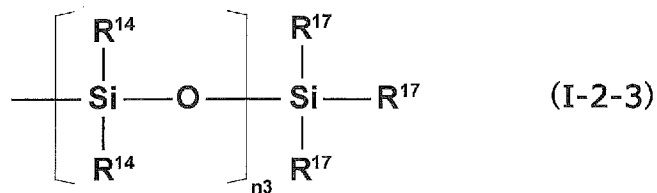
[化7]



[化8]



[化9]



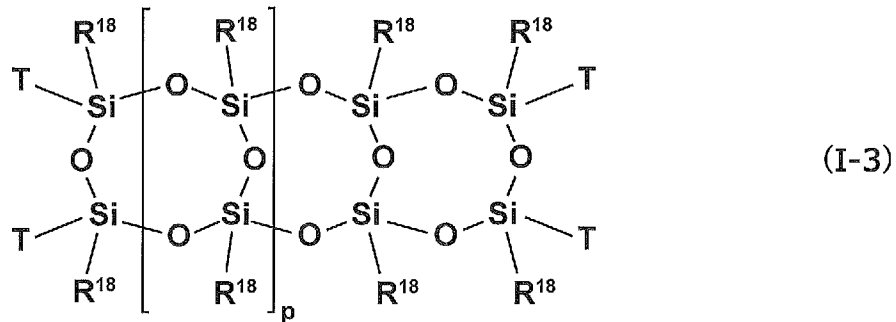
[0014] 上記式（I-2-1）中、 R^{14} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、 R^{15} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換の炭化水素基であり、 $n1$ は、0以上の整数を示す。

上記式（I-2-2）中、 R^{14} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、 R^{15} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換の炭化水素基であり、 $n2$ は、0以上の整数を示す。

上記式（I-2-3）中、 R^{14} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、 R^{17} は、同一又は異なって、一価の飽和脂肪族炭化水素基であり、 $n3$ は、0以上の整数を示す。]

[0015] また、本発明は、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）におけるラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンが、下記式（I-3）で表される前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

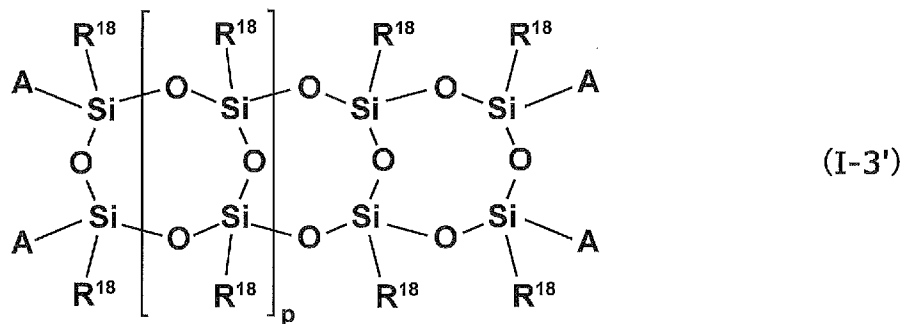
[化10]



[上記式（I-3）中、 p は1以上の整数を示し、 R^{18} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、 T は末端基を示す。]

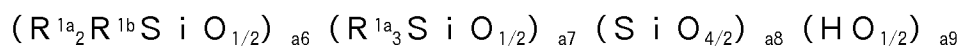
[0016] また、本発明は、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）が、下記式（I-3'）で表されるラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[化11]



[上記式（I-3'）中、 p は1以上の整数を示し、 R^{18} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、 A は、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、若しくはアシルオキシ基を示し、但し、 A の一部又は全部はポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）である。]

[0017] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（A1）が、下記平均単位式：



[上記平均単位式中、 R^{1a} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル

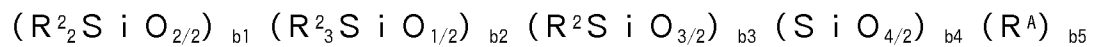
基を示し、

R^{1b} は、同一又は異なって、アルケニル基を示し、

a_6 、 a_7 、 a_8 及び a_9 はいずれも、 $a_6 + a_7 + a_8 = 1$ 、 $a_6 / (a_6 + a_7) = 0.15 \sim 0.35$ 、 $a_8 / (a_6 + a_7 + a_8) = 0.53 \sim 0.62$ 、 $a_9 / (a_6 + a_7 + a_8) = 0.005 \sim 0.03$ を満たす正数である。]

で表されるポリオルガノシロキサンである前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シシルアルキレン (A2) が、下記平均単位式：



[上記平均単位式中、 R^2 は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基であり、但し、 R^2 の一部はアルケニル基（特にビニル基）であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御され、

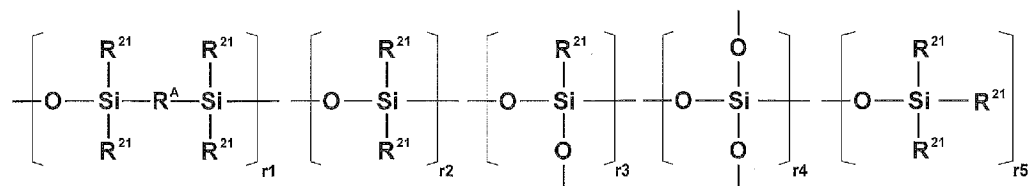
R^A は、アルキレン基であり、

b_1 は正数、 b_2 は正数、 b_3 は0又は正数、 b_4 は0又は正数、 b_5 は正数である。]

表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0019] また、本発明は、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A2) が、下記式 (II-1) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[化12]



(II-1)

[上記式 (II-1) 中、 R^{21} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、但し、 R^{21} の少なくとも2個はアルケニル基であり、

R^A は、アルキレン基を示し、

r_1 は1以上の整数を示し、 r_1 が2以上の整数の場合、 r_1 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

r_2 は1以上の整数を示し、 r_2 が2以上の整数の場合、 r_2 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

r_3 は0又は1以上の整数を示し、 r_3 が2以上の整数の場合、 r_3 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

r_4 は0又は1以上の整数を示し、 r_4 が2以上の整数の場合、 r_4 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

r_5 は0又は1以上の整数を示し、 r_5 が2以上の整数の場合、 r_5 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

]

[0020] また、本発明は、ポリシロキサン (A) の含有量 (配合量) (総量) が、硬化性樹脂組成物の全量 (100重量%) に対して、50重量%以上100重量%未満である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0021] また、本発明は、硬化性樹脂組成物に含まれるポリシロキサン (A) の全量 (100重量%) に対するポリオルガノシロキサン (A1) の割合が、50~100重量%である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0022] また、本発明は、硬化性樹脂組成物に含まれるポリシロキサン (A) の全量 (100重量%) に対するポリオルガノシロキシシルアルキレン (A2) の割合が、0~60重量%である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0023] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン (B1) が、下記平均単位式：

$$(R^3SiO_{3/2})_{c1} (R^3_2SiO_{2/2})_{c2} (R^3_3SiO_{1/2})_{c3} (SiO_{4/2})_{c4} (XO_{1/2})_{c5}$$

[上記平均単位式中、 R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置

換若しくは無置換炭化水素基であり、但し、 R^3 の一部は水素原子（ヒドロシリル基を構成する水素原子）であり、その割合は、ヒドロシリル基が分子内に2個以上となる範囲に制御され、

Xは、水素原子又はアルキル基であり、

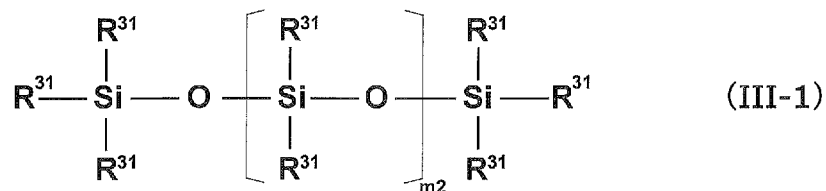
c 1 は0又は正数、c 2 は0又は正数、c 3 は0又は正数、c 4 は0又は正数、c 5 は0又は正数であり、かつ、 $(c 1 + c 2 + c 3)$ は正数である。

]

で表されるポリオルガノシロキサンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

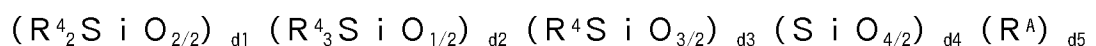
[0024] また、本発明は、ポリオルガノシロキサン（B 1）が、下記式（III-1）で表される直鎖状ポリオルガノシロキサンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[化13]



[上記式中、 R^{31} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。但し、 R^{31} の少なくとも2個は水素原子である。 $m 2$ は、5～1000の整数である。]

[0025] また、本発明は、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）が、下記平均単位式：



[上記平均単位式中、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、但し、 R^4 の一部は水素原子であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御され、

R^A は、アルキレン基であり、

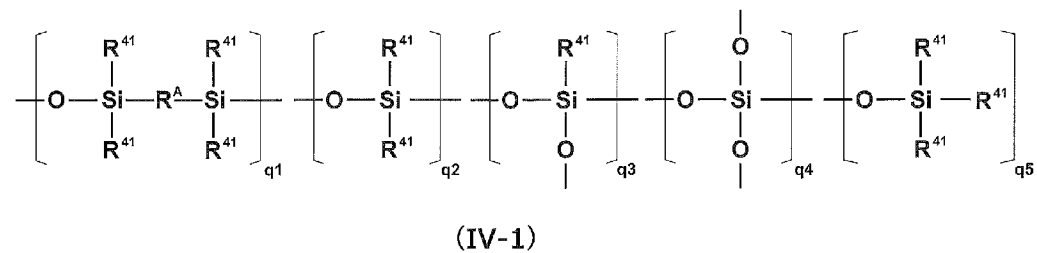
d 1 は正数、d 2 は正数、d 3 は0又は正数、d 4 は0又は正数、d 5 は正

数である。]

で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0026] また、本発明は、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）が、下記式（IV-1）で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンである前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[化14]



[上記式（IV-1）中、 R^{41} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、但し、 R^{41} の少なくとも2個は水素原子であり、

R^A は、アルキレン基を示し、

$q1$ は1以上の整数を示し、 $q1$ が2以上の整数の場合、 $q1$ が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

$q2$ は1以上の整数を示し、 $q2$ が2以上の整数の場合、 $q2$ が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

$q3$ は0又は1以上の整数を示し、 $q3$ が2以上の整数の場合、 $q3$ が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

$q4$ は0又は1以上の整数を示し、 $q4$ が2以上の整数の場合、 $q4$ が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよく、

$q5$ は0又は1以上の整数を示し、 $q5$ が2以上の整数の場合、 $q5$ が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

]

[0027] また、本発明は、ポリシロキサン（B）の含有量（配合量）が、ポリシロ

キサン（Ａ）の全量１００重量部に対して、１～２００重量部である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0028] また、本発明は、硬化性樹脂組成物（１００重量％）におけるポリシロキサン（Ａ）とポリシロキサン（Ｂ）の含有量の合計（合計含有量）が、７０重量％以上である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0029] また、本発明は、ポリシロキサン（Ａ）とポリシロキサン（Ｂ）の合計含有量（１００重量％）に対する、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ａ２）とポリオルガノシロキシシルアルキレン（Ｂ２）の割合（合計割合）が、３重量％以上である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0030] また、本発明は、硬化性樹脂組成物における化合物（Ｃ）の含有量（配合量）が、ポリシロキサン（Ａ）及びポリシロキサン（Ｂ）の総量１００重量部に対して、０重量部を超えて２０重量部以下である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0031] さらに、ヒドロシリル化触媒を含む前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0032] また、本発明は、前記の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を提供する。

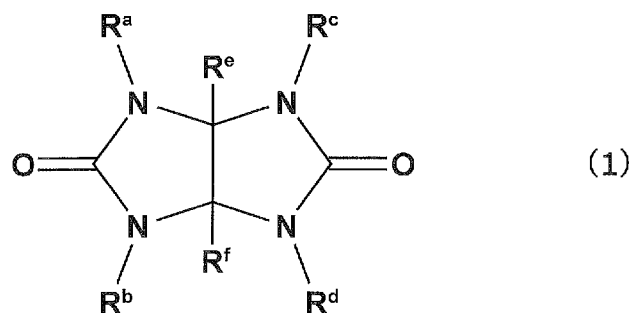
[0033] さらに、封止剤である前記の硬化性樹脂組成物を提供する。

[0034] また、本発明は、前記の硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止して得られる半導体装置を提供する。

[0035] さらに、光半導体装置である前記の半導体装置を提供する。

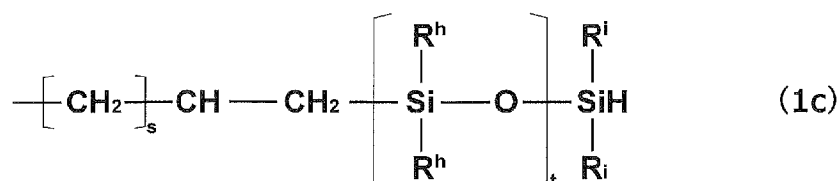
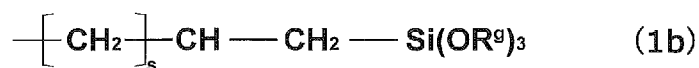
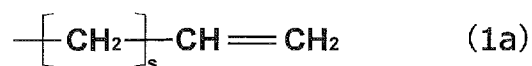
[0036] また、本発明は、下記式（１）

[化15]



[式(1)中、 $R^a \sim R^d$ は、同一又は異なって、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、又は、下記式(1c)で表される基である。但し、 $R^a \sim R^d$ のうち、少なくとも1つは、式(1b)で表される基及び式(1c)で表される基からなる群より選択される基である。 R^e 及び R^f は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。

[化16]

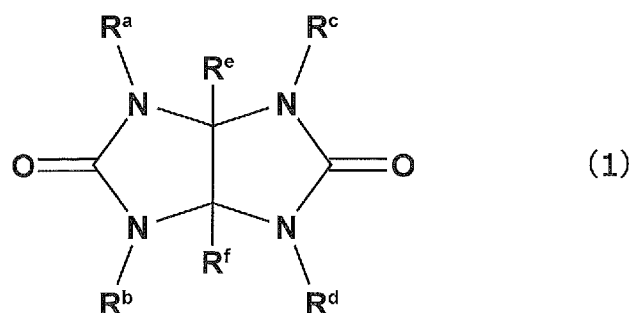


[式(1a)～(1c)中、 s は、同一又は異なって、0又は1以上の整数を示す。式(1b)中、 R^g は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。式(1c)中、 R^h 及び R^i は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、 t は0又は1以上の整数を示す。]

で表されるグリコールウリル誘導体を提供する。

[0037] また、本発明は、下記式(1)

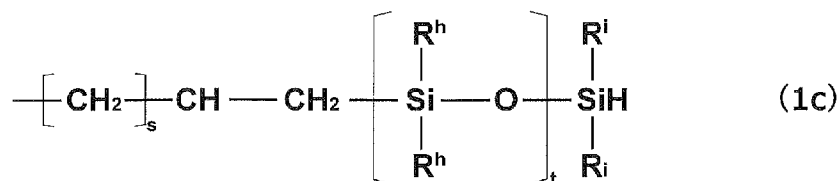
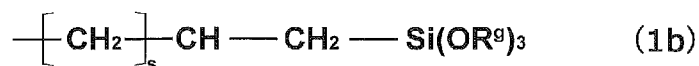
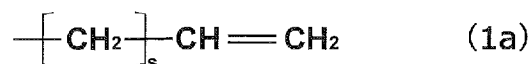
[化17]



[式(1)中、 $R^a \sim R^d$ は、同一又は異なって、下記式(1a)で表される基

、下記式（１b）で表される基、又は、下記式（１c）で表される基である。但し、 $R^a \sim R^d$ のうち、少なくとも１つは、式（１b）で表される基及び式（１c）で表される基からなる群より選択される基である。 R^e 及び R^f は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。

[化18]

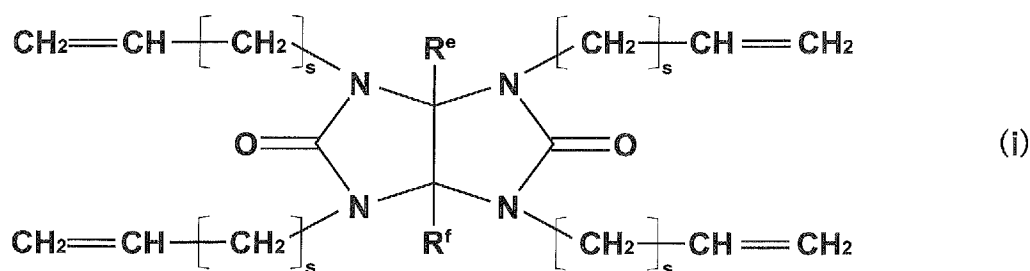


[式 (1 a) ~ (1 c) 中、s は、同一又は異なって、0 又は 1 以上の整数を示す。式 (1 b) 中、R^aは、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。式 (1 c) 中、R^b及びRⁱは、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、t は 0 又は 1 以上の整数を示す。]

で表されるグリコールウリル誘導体の製造方法であって、

下記式 (i)

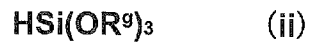
[化19]



[式 (i) 中、 s 、 R^e 、及び R^f は、前記に同じ。]

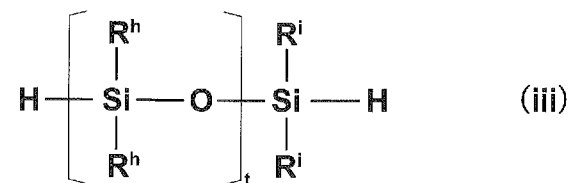
で表される化合物と、下記式 (ii)

[化20]

[式 (ii) 中、 R^g は、前記に同じ。]

で表される化合物及び下記式 (iii)

[化21]

[式 (iii) 中、 R^h 、 R^i 、及び t は、前記に同じ。]

で表される化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物とをヒドロシリル化反応させる工程を含むことを特徴とするグリコールウリル誘導体の製造方法を提供する。

発明の効果

[0038] 本発明の硬化性樹脂組成物は上記構成を有するため、硬化させることによって、耐熱衝撃性、耐リフロー性、及び腐食性ガス（例えば、 SO_x ガス）に対するバリア性の全ての特性に優れた硬化物を形成できる。詳しくは、上記硬化物は、光半導体装置における封止材として使用した場合、このような光半導体装置に対して冷熱サイクル等の熱衝撃やリフロー工程における高温の熱が加えられた場合であっても、封止材にはクラックや剥離が生じにくく、光半導体装置の不点灯といった不具合を生じさせにくい。また、上記硬化物は、特に、腐食性ガス（特に、 SO_x ガス）に対するバリア性に優れているため、光半導体装置の封止材として使用した場合、該装置の電極の腐食を高度に抑制でき、光半導体装置の耐久性を著しく高めることができる。このため、本発明の硬化性樹脂組成物は、光半導体素子（LED素子）の封止剤として特に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（封止剤）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。

図面の簡単な説明

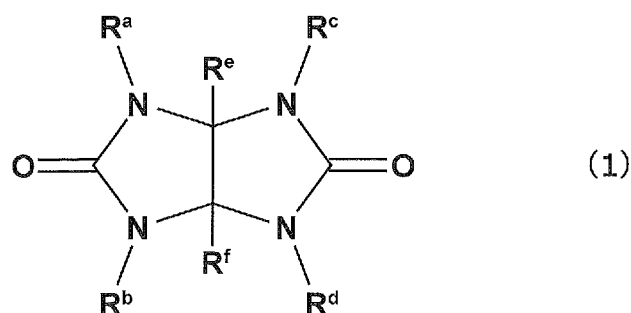
[0039] [図1]本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置の一実施形態を示す概略図である。左側の図（a）は斜視図であり、右側の図（b）は断面図である。

発明を実施するための形態

[0040] <硬化性樹脂組成物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン（A1）及び分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（A2）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン（A）と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン（B1）及び分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2）からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン（B）と、下記式（1）で表されるグリコールウリル誘導体（C）（単に「グリコールウリル誘導体（C）」や「成分（C）」と称する場合がある）とを必須成分として含むことを特徴とする組成物である。本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の必須成分以外にも、例えば、後述のヒドロシリル化触媒等のその他の成分を含んでいてもよい。

[化22]



[0041] [ポリシロキサン（A）]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分であるポリシロキサン（A）は、上

述のように、分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン(A1)(単に「ポリオルガノシロキサン(A1)」と称する場合がある)及び分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2)(単に「ポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2)」と称する場合がある)からなる群より選択される少なくとも1種である。即ち、ポリシロキサン(A)は、アルケニル基を有するポリシロキサンであり、ヒドロシリル基を有する成分(例えば、後述のポリシロキサン(B)等)とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0042] 本明細書におけるポリオルガノシロキシシルアルキレン(A2)とは、分子内に2個以上のアルケニル基を有し、主鎖として $-Si-O-Si-$ (シロキサン結合)に加えて、 $-Si-R^A-Si-$ (シルアルキレン結合: R^A はアルキレン基を示す)を含むポリオルガノシロキサンである。そして、本明細書におけるポリオルガノシロキサン(A1)は、分子内に2個以上のアルケニル基を有し、主鎖として上記シルアルキレン結合を含まないポリオルガノシロキサンである。

[0043] 1. ポリオルガノシロキサン(A1)

ポリオルガノシロキサン(A1)としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキサン(A1)は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。例えば、分子構造が異なるポリオルガノシロキサン(A1)の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキサン(A1)と分岐鎖状のポリオルガノシロキサン(A1)とを併用することもできる。

[0044] ポリオルガノシロキサン(A1)が分子内に有するアルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の置換又は無置換アルケニル基が挙げられる。置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基等が挙げられる。中でも、ビニル基が好ましい。また、ポリオルガノシロキサン(A1)は、1種のためのアルケニル基を有す

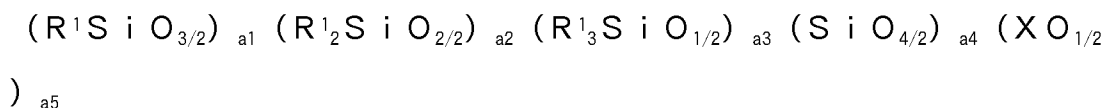
るものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。ポリオルガノシロキサン（A1）が有するアルケニル基は、特に限定されないが、ケイ素原子に結合したものであることが好ましい。

[0045] ポリオルガノシロキサン（A1）が有するアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基は、特に限定されないが、例えば、水素原子、有機基等が挙げられる。有機基としては、例えば、アルキル基〔例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等〕、シクロアルキル基〔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〕、アリール基〔例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等〕、シクロアルキル-アルキル基〔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〕、アラルキル基〔例えば、ベンジル基、フェネチル基等〕、炭化水素基における1以上の水素原子がハロゲン原子で置換されたハロゲン化炭化水素基〔例えば、クロロメチル基、3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化アルキル基等〕等の一価の置換又は無置換炭化水素基等が挙げられる。なお、本明細書において「ケイ素原子に結合した基」とは、通常、ケイ素原子を含まない基を指すものとする。

[0046] また、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0047] ポリオルガノシロキサン（A1）の性状は、特に限定されず、液状であってもよいし、固体状であってもよい。

[0048] ポリオルガノシロキサン（A1）としては、下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。上記平均単位式中、 R^1 は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基であり、上述の具体例（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等）が挙げられる。但し、 R^1 の一部はアルケニル基（特にビ

ニル基)であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、R¹の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合は、0.1~40モル%が好ましい。アルケニル基の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、アルケニル基以外のR¹としては、アルキル基(特にメチル基)、アリール基(特にフェニル基)が好ましい。

[0049] 上記平均単位式中、Xは、水素原子又はアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基であることが好ましい。

[0050] 上記平均単位式中、a₁は0又は正数、a₂は0又は正数、a₃は0又は正数、a₄は0又は正数、a₅は0又は正数であり、かつ、(a₁+a₂+a₃)は正数である。

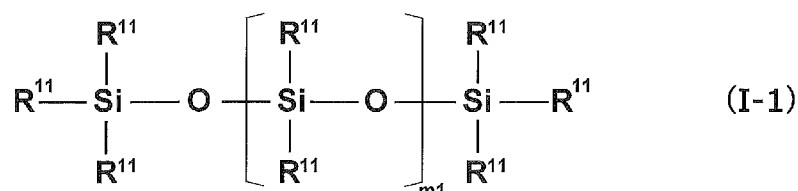
[0051] ポリオルガノシロキサン(A₁)の一例としては、例えば、分子内に2個以上のアルケニル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。この直鎖状ポリオルガノシロキサンが有するアルケニル基としては、上述の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。なお、1種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。また、上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基(特にメチル基)、アリール基(特にフェニル基)が好ましい。

[0052] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合は、特に限定されないが、0.1~40モル%が好ましい。また、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアルキル基(特にメチル基)の割合は、特に限定されないが、1~20モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアリール基(特にフェニル基)の割合は、特に限定されないが、30~90モル%が好ましい。特に、上記直鎖状ポリオ

ルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量（１００モル％）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合が４０モル％以上（例えば、４５～８０モル％）であるものを使用することにより、硬化物の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。また、ケイ素原子に結合した基の全量（１００モル％）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が９０モル％以上（例えば、９５～９９モル％）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0053] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（Ⅰ－１）で表される。

[化23]



[上記式中、 R^{11} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基である。但し、 R^{11} の少なくとも２個はアルケニル基である。 m は、５～１００の整数である。]

[0054] ポリオルガノシロキサン（Ａ１）の他の例としては、分子内に２個以上のアルケニル基を有し、 $\text{R Si O}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（Ｔ単位）を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、 R は、一価の置換又は無置換炭化水素基である。この分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが有するアルケニル基としては、上述の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。なお、１種のみアルケニル基を有するものであってもよいし、２種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおけるアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。さらに、上記Ｔ単位中の R としては、中でも、アルキル基（特

にメチル基)、アリール基(特にフェニル基)が好ましい。

[0055] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアルケニル基の割合は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の硬化性の観点で、0.1~40モル%が好ましい。また、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアルキル基(特にメチル基)の割合は、特に限定されないが、10~40モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアリール基(特にフェニル基)の割合は、特に限定されないが、5~70モル%が好ましい。特に、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアリール基(特にフェニル基)の割合が40モル%以上(例えば、45~60モル%)であるものを使用することにより、硬化物の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。また、ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対するアルキル基(特にメチル基)の割合が50モル%以上(例えば、60~99モル%)であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

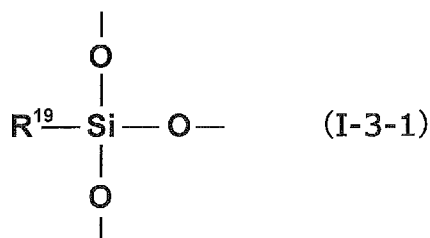
[0056] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、 a_1 が正数である上記平均単位式で表すことができる。この場合、特に限定されないが、 a_2/a_1 は0~10の数、 a_3/a_1 は0~0.5の数、 $a_4/(a_1+a_2+a_3+a_4)$ は0~0.3の数、 $a_5/(a_1+a_2+a_3+a_4)$ は0~0.4の数であることが好ましい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンの分子量は特に限定されないが、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が500~10000であることが好ましく、より好ましくは700~3000である。

[0057] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンとしては、特に、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性を著しく向上させることができる点で、下記のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(a)又は(b)を用いることが好ましい。

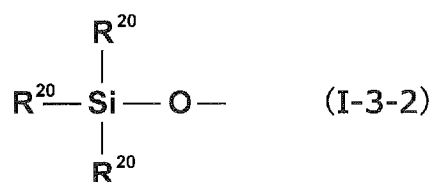
・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）：分子内に2個以上のアルケニル基を有し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の数平均分子量が500～1500、分子量分散度（ M_w/M_n ）が1.00～1.40であるラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン。

・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）：ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、式（I-3-1）で表される構成単位（T単位）及び式（I-3-2）で表される構成単位（M単位）を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基（「ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）」と称する場合がある）を有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン。

[化24]



[化25]



[0058] ・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）

ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）はラダー構造を有するが、このことは、FT-IRスペクトルにおいて1050 cm^{-1} 付近（例えば、1000～1100 cm^{-1} ）と1150 cm^{-1} 付近（例えば、1100 cm^{-1} を超え1200 cm^{-1} 以下）にそれぞれ固有吸収ピークを有する（即ち、1000～1200 cm^{-1} に少なくとも2本の吸収ピークを有する）ことから確認さ

れる〔参考文献：R. H. R a n e y, M. I t o h, A. S a k a k i b a r a a n d T. S u z u k i, C h e m. R e v. 95, 1409 (1995)〕。なお、FT-IRスペクトルは、例えば、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：商品名「FT-720」（（株）堀場製作所製）

測定方法：透過法

分解能：4 cm⁻¹

測定波数域：400～4000 cm⁻¹

積算回数：16回

[0059] 但し、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、ラダー構造に加えて、さらにカゴ構造やランダム構造等のその他のシルセスキオキサン構造を有するものであってもよい。

[0060] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（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）は500～1500であり、好ましくは550～1450、より好ましくは600～1400である。M_nが500未満であると、例えば、硬化物の物性（耐熱性、ガスバリア性等）が低下する傾向がある。一方、M_nが1500を超えると、室温で固体となりやすく、取り扱い性が低下する傾向がある。また、他の成分との相溶性が悪化する場合もある。

[0061] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（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分子量分散度（M_w/M_n）は1.00～1.40であり、好ましくは1.35以下（例えば、1.05～1.35）、より好ましくは1.30以下（例えば、1.10～1.30）である。分子量分散度が1.40を超えると、例えば、低分子シロキサンが増加し、硬化物の密着性やガスバリア性等が低下する傾向がある。一方、例えば、分子量分散度を1.05以上とすることにより、室温で液体（液状）となりやすく、取り扱い性が向上する場合がある。

[0062] なお、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の数平均分子量、

分子量分散度は、下記の装置及び条件により測定することができる。

測定装置：商品名「LC-20AD」（（株）島津製作所製）

カラム：Shodex KF-801×2本、KF-802、及びKF-803（昭和電工（株）製）

測定温度：40℃

溶離液：THF、試料濃度0.1～0.2重量%

流量：1mL/分

検出器：UV-VIS検出器（商品名「SPD-20A」、（株）島津製作所製）

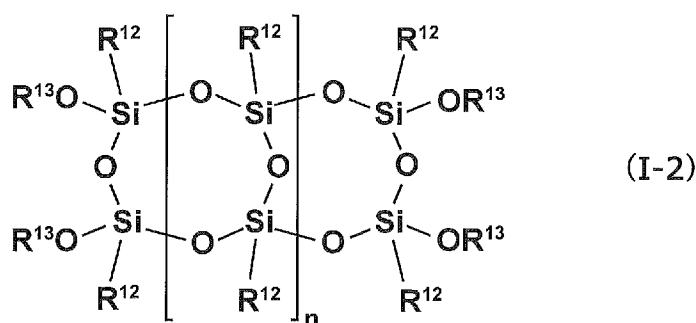
分子量：標準ポリスチレン換算

[0063] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の窒素雰囲気下における5%重量減少温度（ T_{d5} ）は、特に限定されないが、150℃以上が好ましく、より好ましくは240℃以上、さらに好ましくは260～500℃、特に好ましくは262℃以上、最も好ましくは265℃以上である。5%重量減少温度が150℃未満（特に、240℃未満）であると、用途によっては要求される耐熱性を満たすことができない場合がある。なお、5%重量減少温度は、一定の昇温速度で加熱した時に加熱前の重量の5%が減少した時点での温度であり、耐熱性の指標となる。上記5%重量減少温度は、TGA（熱重量分析）により、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/分の条件で測定することができる。

[0064] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、特に限定されないが、室温（25℃）で液体であることが好ましい。具体的には、その25℃における粘度は、特に限定されないが、30000Pa・s以下（例えば、1～30000Pa・s）が好ましく、より好ましくは25000Pa・s以下、さらに好ましくは10000Pa・s以下である。上記粘度は、粘度計（商品名「MCR301」、アントンパール社製）を用いて、振り角5%、周波数0.1～100（1/s）、温度：25℃の条件で測定することができる。

[0065] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) としては、例えば、下記式 (I-2) で表され、かつ分子内に 2 個以上のアルケニル基を有し、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 500~1500、分子量分散度 (M_w/M_n) が 1.00~1.40 であるラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンが挙げられる。

[化26]



[0066] 上記式 (I-2) 中、 R^{12} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{12} の具体例としては、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（アルケニル基も含まれる）が挙げられる。

[0067] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) は、 R^{12} としてアルケニル基を有していてもよいし、有していなくてもよい。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) は、上記式 (I-2) 中のアルケニル基以外の R^{12} として、アルキル基及びアリール基からなる群より選択された少なくとも 1 種の基を有することが好ましく、フェニル基及びメチル基からなる群より選択された少なくとも 1 種の基を有することがより好ましい。

[0068] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) の上記式 (I-2) における R^{12} の全量 (100 重量%) 中の、フェニル基、ビニル基、及びメチル基の割合 (合計含有量) は、特に限定されないが、50~100 重量% が好ましく、より好ましくは 70~100 重量%、さらに好ましくは 80~100 重量% である。

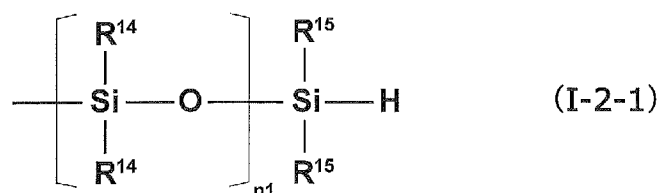
[0069] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) の上記式 (I-2) にお

ける R^{12} の全量（１００重量％）中の、フェニル基の割合（含有量）は、特に限定されないが、０～１００重量％が好ましく、より好ましくは１～１００重量％、さらに好ましくは５～１００重量％である。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の上記式（１－２）における R^{12} の全量（１００重量％）中の、ビニル基の割合（含有量）は、特に限定されないが、０～１００重量％が好ましく、より好ましくは１～１００重量％、さらに好ましくは５～９０重量％、特に好ましくは１０～８０重量％である。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の上記式（１－２）における R^{12} の全量（１００重量％）中の、メチル基の割合（含有量）は、特に限定されないが、０～１００重量％が好ましく、より好ましくは１～１００重量％、さらに好ましくは５～１００重量％である。

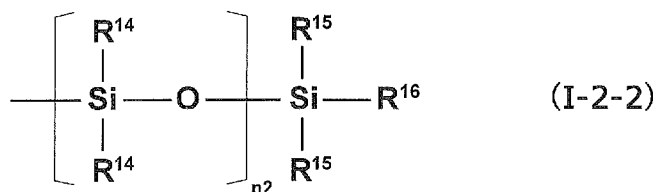
[0070] なお、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の上記式（１－２）における R^{12} の組成（例えば、フェニル基、ビニル基、メチル基の割合等）は、例えば、NMRスペクトル（例えば、 ^1H -NMRスペクトル）測定等により算出することができる。

[0071] 上記式（１－２）中、 R^{13} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、下記式（１－２－１）で表される一価の基、下記式（１－２－２）で表される一価の基、又は、下記式（１－２－３）で表される一価の基を示す。

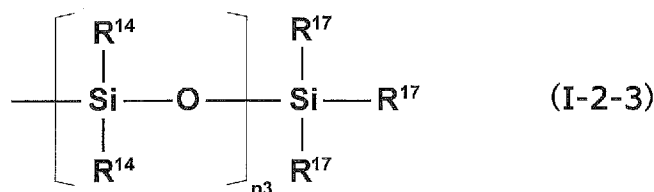
[化27]



[化28]



[化29]



[0072] 上記式（1-2-1）中、 R^{14} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{14} の具体例としては、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（アルケニル基も含まれる）が挙げられ、中でもアルキル基が好ましい。また、上記式（1-2-1）中、 R^{15} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換の炭化水素基である。 R^{15} の具体例としては、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（アルケニル基も含まれる）が挙げられ、中でもアルキル基が好ましい。上記式（1-2-1）中、 $n1$ は、0以上の整数を示す。 $n1$ としては、0～5が好ましく、より好ましくは0～3、さらに好ましくは0である。

[0073] 上記式（1-2-2）中、 R^{14} は、式（1-2-1）における R^{14} と同じく、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{14} としては、中でもアルキル基が好ましい。また、上記式（1-2-2）中、 R^{15} は、式（1-2-1）における R^{15} と同じく、同一又は異なって、一価の置換又は無置換の炭化水素基である。 R^{15} としては、中でもアルキル基が好ましい。上記式（1-2-2）中、 R^{16} は、アルケニル基であり、中でもビニル基が好ましい。また、上記式（1-2-2）中、 $n2$ は、0以上の整数を示す。 $n2$ としては、0～5が好ましく、より好ましくは0～3、さらに好ましくは0である。

[0074] 上記式（1-2-3）中、 R^{14} は、式（1-2-1）における R^{14} と同じく、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{14} としては、中でもアルキル基が好ましい。また、上記式（1-2-3）中、 R^{17} は、同一又は異なって、一価の飽和脂肪族炭化水素基であり、例えば、アルキル基、シクロアルキル基等が挙げられるが、中でもアルキ

ル基（特にメチル基）が好ましい。上記式（1-2-3）中、 n_3 は、0以上の整数を示す。 n_3 としては、0～5が好ましく、より好ましくは0～3、さらに好ましくは0である。

[0075] 上記式（1-2）中、 n は0以上の整数を示す。上記 n は、通常、0以上の偶数（例えば、2以上の偶数）である。上記 n は、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の数平均分子量が500～1500、分子量分散度が1.00～1.40に制御される限り、特に限定されない。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の分子量分散度が1.00を超える場合、該ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、一般に、式（1-2）で表されるポリオルガノシルセスキオキサンであって n が異なる2種以上の混合物である。特に、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、 n が1以上（特に2以上）の成分を必須成分として含有することが好ましい。

[0076] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、分子内に2個以上のアルケニル基を有する。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）が有するアルケニル基としては、特にビニル基が好ましい。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）が式（1-2）で表される場合、例えば、式（1-2）における R^{12} のいずれかがアルケニル基であるもの、 R^{14} 及び R^{15} のいずれかがアルケニル基である式（1-2-1）で表される一価の基を有するもの、式（1-2-2）で表される一価の基を有するもの、 R^{14} のいずれかがアルケニル基である式（1-2-3）で表される一価の基を有するもの等が挙げられる。

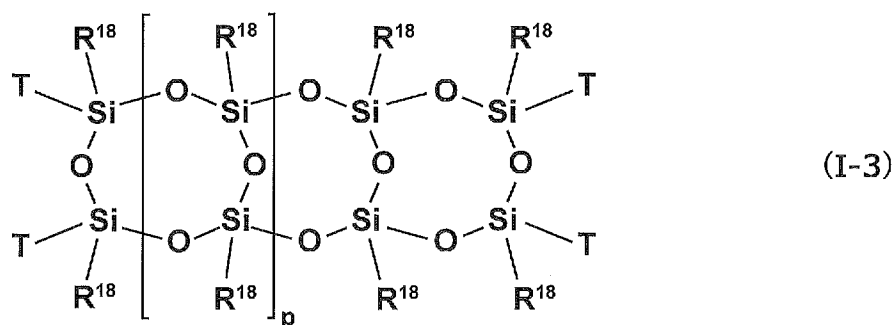
[0077] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、周知慣用の方法により製造でき、特に限定されないが、例えば、特開平4-28722号公報、特開2010-518182号公報、特開平5-39357号公報、特開2004-99872号公報、国際公開第1997/007156号、特開平11-246662号公報、特開平9-20826号公報、国際公開第2006/033147号、特開2005-239829号公報、国際公開第2

013/176238号等の文献に開示された方法等により製造できる。

[0078] ・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）

ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）におけるラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンは、例えば、下記式（1-3）で表される。

[化30]



[0079] 上記式（1-3）において、pは1以上の整数（例えば、1～5000）を示し、好ましくは1～2000の整数、さらに好ましくは1～1000の整数である。式（1-3）中のR¹⁸は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。Tは末端基を示す。

[0080] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）における上記ポリオルガノシルセスキオキサン中のケイ素原子に直接結合した基（例えば、式（1-3）におけるR¹⁸）は、特に限定されないが、上記基の全量（100モル%）に対する一価の置換若しくは無置換炭化水素基の占める割合が50モル%以上であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。特に、上記基の全量（100モル%）に対する、置換又は無置換のC₁₋₁₀アルキル基（特に、メチル基、エチル基等のC₁₋₄アルキル基）、置換又は無置換のC₆₋₁₀アリール基（特に、フェニル基）、置換又は無置換のC₇₋₁₀アラルキル基（特に、ベンジル基）の合計量が、50モル%以上であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。

[0081] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）は、上記ラダー構造を有

するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）を有する。上記ポリオルガノシルセスキオキサンが上記式（1-3）で表される場合、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）は、式（1-3）中のTの一部又は全部が上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）で置換されたものである。

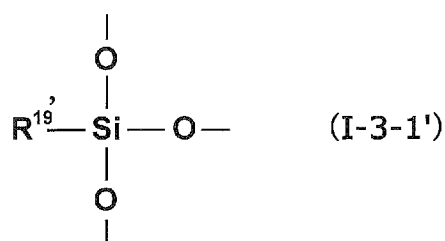
[0082] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）は、上述のように、式（1-3-1）で表される構成単位及び式（1-3-2）で表される構成単位を少なくとも含む残基である。

[0083] 上記式（1-3-1）における R^{19} は、アルケニル基を示す。上記アルケニル基としては、上述の具体例が挙げられ、中でも、 C_{2-10} アルケニル基が好ましく、より好ましくは C_{2-4} アルケニル基、さらに好ましくはビニル基である。

[0084] 上記式（1-3-2）中の R^{20} は、同一又は異なって、一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。上記置換又は無置換の炭化水素基としては、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（アルケニル基も含まれる）等が挙げられる。 R^{20} としては、中でもアルキル基が好ましく、より好ましくは C_{1-20} アルキル基、さらに好ましくは C_{1-10} アルキル基、特に好ましくは C_{1-4} アルキル基、最も好ましくはメチル基である。特に、式（1-3-2）中の R^{20} がいずれもメチル基であることが好ましい。

[0085] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）は、上記式（1-3-1）で表される構成単位と上記式（1-3-2）で表される構成単位以外にも、例えば、下記式（1-3-1'）で表される構成単位を有していてもよい。

[化31]



[0086] 上記式（1-3-1'）中の $R^{19'}$ は、アルケニル基を除く一価の基を示す。

具体的には、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アルケニル基を除く一価の有機基、一価の酸素原子含有基、一価の窒素原子含有基、又は一価の硫黄原子含有基等が挙げられる。

[0087] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) における式 (1-3-1) に表された3つの酸素原子が結合したケイ素原子の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) を構成するケイ素原子の全量 (100モル%) に対して、20～80モル%が好ましく、より好ましくは25～60モル%である。含有量が20モル%未満であると、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) が有するアルケニル基の量が不十分となって、硬化物の硬度が十分得られない場合がある。一方、含有量が80モル%を超えると、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) 中にシラノール基や加水分解性シリル基が多く残存するため、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) が液状で得られない場合がある。さらに生成物中で縮合反応が進行して分子量が変化するため、保存安定性が悪化する場合がある。

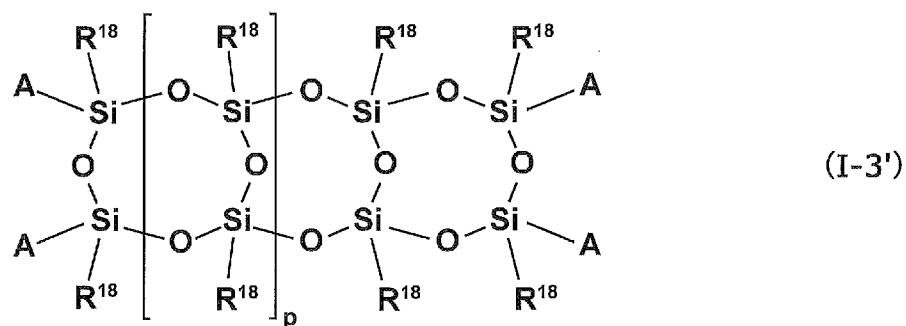
[0088] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) における式 (1-3-2) に表された1つの酸素原子が結合したケイ素原子の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) を構成するケイ素原子の全量 (100モル%) に対して、20～85モル%が好ましく、より好ましくは30～75モル%である。含有量が20モル%未満であると、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) 中にシラノール基や加水分解性シリル基が残存しやすく、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) が液状で得られない場合がある。さらに生成物中で縮合反応が進行して分子量が変化するため、保存安定性が悪化する場合がある。一方、含有量が85モル%を超えると、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) が有するアルケニル基の量が不十分となって、硬化物の硬度が十分得られない場合がある。

[0089] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) が有する $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$

構造（骨格）としては、特に限定されず、例えば、ラダー構造、カゴ構造、ランダム構造等が挙げられる。

[0090] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）は、例えば、下記式（I-3'）で表すことができる。式（I-3'）中のp、R¹⁸としては、上記式（I-3）と同様のものが例示される。式（I-3'）中のAは、ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）、又は、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、若しくはアシルオキシ基を示し、Aの一部又は全部はポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）である。4つのAは、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。なお、式（I-3'）中の複数（2～4個）のAがポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）である場合、それぞれのAは互いに1以上のSi-O-Si結合を介して結合していてもよい。

[化32]



[0091] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）における、分子内のアルケニル基の数は2個以上であればよく、特に限定されないが、2～50個が好ましく、より好ましくは2～30個である。上述の範囲でアルケニル基を有することにより、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、アルケニル基の数は、例えば、¹H-NMRスペクトル測定等により算出できる。

[0092] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）中のアルケニル基の含有量は、特に限定されないが、0.7～5.5 mmol/gが好ましく、より好ましくは1.1～4.4 mmol/gである。また、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）に含まれるアルケニル基の割合（重量基準）は

、特に限定されないが、ビニル基換算で、2.0～15.0重量%が好ましく、より好ましくは3.0～12.0重量%である。

[0093] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、100～80万が好ましく、より好ましくは200～10万、さらに好ましくは300～1万、特に好ましくは500～8000、最も好ましくは1700～7000である。 M_w が100未満であると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、 M_w が80万を超えると、他の成分との相溶性が低下する場合がある。なお、上記 M_w 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標準ポリスチレン換算の分子量より算出することができる。

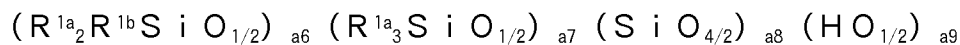
[0094] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) の数平均分子量 (M_n) は、特に限定されないが、80～80万が好ましく、より好ましくは150～10万、さらに好ましくは250～1万、特に好ましくは400～8000、最も好ましくは1500～7000である。 M_n が80未満であると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、 M_n が80万を超えると、他の成分との相溶性が低下する場合がある。なお、上記 M_n は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる標準ポリスチレン換算の分子量より算出することができる。

[0095] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) は、常温 (約25℃) で液体であることが好ましい。より具体的には、その23℃における粘度は、100～100000 mPa・sが好ましく、より好ましくは500～10000 mPa・s、さらに好ましくは1000～8000 mPa・sである。粘度が100 mPa・s未満であると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。一方、粘度が100000 mPa・sを超えると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが困難となる場合がある。なお、23℃における粘度は、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: 16 mm、テーパ角度=0°) を用いて、温度: 23℃、回転数: 20 rpmの条件で測定す

ることができる。

[0096] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) の製造方法は、特に限定されないが、例えば、ラダー構造を有し、分子鎖末端にシラノール基及び／又は加水分解性シリル基（シラノール基及び加水分解性シリル基のいずれか一方又は両方）を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端に対して、上記シルセスキオキサン残基 (a) を形成する方法が挙げられる。具体的には、国際公開第2013/176238号等の文献に開示された方法等により製造できる。

[0097] ポリオルガノシロキサン (A1) のさらに他の例としては、例えば、上記平均単位式中、 a_1 及び a_2 が0であり、Xが水素原子である下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記平均単位式中、 R^{1a} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基を示し、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、中でもメチル基が好ましい。また、 R^{1b} は、同一又は異なって、アルケニル基を示し、中でもビニル基が好ましい。さらに、 a_6 、 a_7 、 a_8 及び a_9 はいずれも、 $a_6 + a_7 + a_8 = 1$ 、 $a_6 / (a_6 + a_7) = 0.15 \sim 0.35$ 、 $a_8 / (a_6 + a_7 + a_8) = 0.53 \sim 0.62$ 、 $a_9 / (a_6 + a_7 + a_8) = 0.005 \sim 0.03$ を満たす正数である。なお、 a_7 は0であってもよい。硬化性樹脂組成物の硬化性の観点で、 $a_6 / (a_6 + a_7)$ は0.2～0.3であることが好ましい。また、硬化物の硬度や機械強度の観点で、 $a_8 / (a_6 + a_7 + a_8)$ は0.55～0.60であることが好ましい。さらに、硬化物の接着性や機械強度の観点で、 $a_9 / (a_6 + a_7 + a_8)$ は0.01～0.025であることが好ましい。このようなポリオルガノシロキサンとしては、例えば、 $Si O_{4/2}$ 単位と $(CH_3)_2 (CH_2=CH) Si O_{1/2}$ 単位とで構成されるポリオルガノシロキサン、 $Si O_{4/2}$ 単位と $(CH_3)_2 (CH_2=CH) Si O_{1/2}$

単位と $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位とで構成されるポリオルガノシロキサン等が挙げられる。

[0098] なお、ポリオルガノシロキサン (A 1) は、分子内に 2 個以上のアルケニル基を有していればよく、さらにヒドロシリル基を有していてもよい。この場合、ポリオルガノシロキサン (A 1) は、後述のポリオルガノシロキサン (B 1) でもあり得る。

[0099] 2. ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2)

ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) は、上述のように、分子内に 2 個以上のアルケニル基を有し、主鎖としてシロキサン結合に加えて、シルアルキレン結合を含むポリオルガノシロキサンである。なお、上記シルアルキレン結合におけるアルキレン基としては、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) は、ポリオルガノシロキサン (A 1) と比較して製造工程において低分子量の環を生じ難く、また、加熱等により分解してシラノール基 ($-\text{SiOH}$) を生じ難いため、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) を使用した場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性（タック性）が低くなり、より黄変し難い傾向がある。

[0100] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) は、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせることもできる。例えば、分子構造が異なるポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) の 2 種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) と分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) とを併用することもできる。

[0101] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) が分子内に有するアルケニル基としては、上述の具体例が挙げられるが、中でもビニル基が好ましい。また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) は、1 種のみアルケ

ニル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルケニル基を有するものであってもよい。ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）が有するアルケニル基は、特に限定されないが、ケイ素原子に結合したものであることが好ましい。

[0102] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）が有するアルケニル基以外のケイ素原子に結合した基は、特に限定されないが、例えば、水素原子、有機基等が挙げられる。有機基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基等が挙げられる。中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0103] また、ケイ素原子に結合した基として、ヒドロキシ基、アルコキシ基を有していてもよい。

[0104] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）の性状は、特に限定されず、液状であってもよいし、固体状であってもよい。

[0105] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）としては、下記平均単位式：

$$(R^2_2SiO_{2/2})_{b1} (R^2_3SiO_{1/2})_{b2} (R^2SiO_{3/2})_{b3} (SiO_{4/2})_{b4} (R^A)_{b5}$$

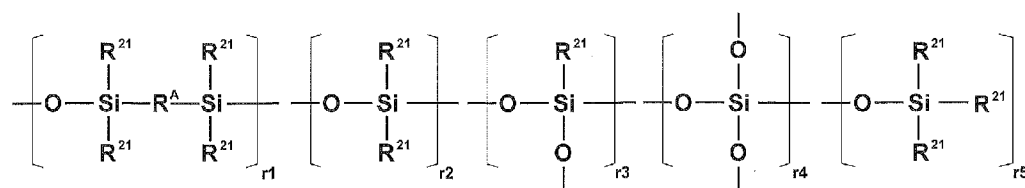
で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンが好ましい。上記平均単位式中、 R^2 は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基であり、上述の具体例（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等）が挙げられる。但し、 R^2 の一部はアルケニル基（特にビニル基）であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、 R^2 の全量（100モル%）に対するアルケニル基の割合は、0.1～40モル%が好ましい。アルケニル基の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、アルケニル基以外の R^2 としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0106] 上記平均単位式中、 R^A は、上述のようにアルキレン基である。特にエチレン基が好ましい。

[0107] 上記平均単位式中、 b_1 は正数、 b_2 は正数、 b_3 は0又は正数、 b_4 は0又は正数、 b_5 は正数である。中でも、 b_1 は1～200が好ましく、 b_2 は1～200が好ましく、 b_3 は0～10が好ましく、 b_4 は0～5が好ましく、 b_5 は1～100が好ましい。特に、 $(b_3 + b_4)$ が正数の場合には、硬化物の機械強度がより向上する傾向がある。

[0108] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A2) としては、より具体的には、例えば、下記式 (II-1) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンが挙げられる。

[化33]



(II-1)

[0109] 上記式 (II-1) 中、 R^{21} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{21} としては、上述の具体例（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等）が挙げられる。但し、 R^{21} の少なくとも2個はアルケニル基（特にビニル基）である。また、アルケニル基以外の R^{21} としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0110] 上記式 (II-1) 中、 R^A は、上記と同じく、アルキレン基を示し、中でも、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。なお、複数の R^A が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。

[0111] 上記式 (II-1) 中、 r_1 は1以上の整数（例えば、1～100）を示す。なお、 r_1 が2以上の整数の場合、 r_1 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0112] 上記式 (II-1) 中、 r_2 は1以上の整数（例えば、1～400）を示す。なお、 r_2 が2以上の整数の場合、 r_2 が付された括弧内の構造はそれぞれ

れ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0113] 上記式 (II-1) 中、 r_3 は 0 又は 1 以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_3 が 2 以上の整数の場合、 r_3 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0114] 上記式 (II-1) 中、 r_4 は 0 又は 1 以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_4 が 2 以上の整数の場合、 r_4 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0115] 上記式 (II-1) 中、 r_5 は 0 又は 1 以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 r_5 が 2 以上の整数の場合、 r_5 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0116] また、上記式 (II-1) における各構造単位の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。

[0117] 式 (II-1) で表される構造を有する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、 r_5 が付された構造、トリメチルシリル基等）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、アルケニル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。

[0118] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A2) は公知乃至慣用の方法により製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、特開 2012-140617 号公報に記載の方法により製造できる。また、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (A2) を含む製品として、例えば、商品名「ETERLED GD1130」、「ETERLED GD1125」（いずれも長興化学工業製）等が入手可能である。

[0119] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物のバリア性と強度（樹脂強度）の観点で、ポリオルガノシロキサン (A1) として少なくとも上述の分岐鎖状ポリオルガノシロキサンを含むことが好ましく、より好ましくはラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) 又は (b) を含むことであり、これらに

加えてさらにポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）を含むことが特に好ましい。

[0120] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリシロキサン（A）の含有量（配合量）（総量）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、50重量%以上100重量%未満が好ましく、より好ましくは60～99重量%、さらに好ましくは70～95重量%である。含有量を50重量%以上とすることにより、硬化物の耐久性、透明性がより向上する傾向がある。

[0121] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるポリシロキサン（A）の全量（100重量%）に対するポリオルガノシロキサン（A 1）の割合は、特に限定されないが、50～100重量%が好ましく、より好ましくは60～87重量%、さらに好ましくは50～85重量%である。割合が50重量%未満であると、樹脂強度とSO_xガスに対するバリア性が低下する場合がある。

[0122] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるポリシロキサン（A）の全量（100重量%）に対するポリオルガノシロキシシルアルキレン（A 2）の割合は、特に限定されないが、0～60重量%が好ましく、より好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは15～30重量%である。割合が60重量%を超えると、硬化物のSO_xガスに対するバリア性が低下する場合がある。

[0123] [ポリシロキサン（B）]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分であるポリシロキサン（B）は、上述のように、分子内に2個以上のヒドロシリル基（Si—H）を有するポリオルガノシロキサン（B 1）（単に「ポリオルガノシロキサン（B 1）」と称する場合がある）及び分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）（単に「ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）」と称する場合がある）からなる群より選択される少なくとも1種である。即ち、ポリシロキサン（B）は、ヒドロシリル基を有するポリシロキサンであり、アルケニル基を有する成分（例えば、ポリシロキサン（A）等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0124] 本明細書におけるポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）とは、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有し、主鎖として $-Si-O-Si-$ （シロキサン結合）に加えて、 $-Si-R^A-Si-$ （シルアルキレン結合： R^A はアルキレン基を示す）を含むポリオルガノシロキサンである。そして、本明細書におけるポリオルガノシロキサン（B 1）は、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有し、主鎖として上記シルアルキレン結合を含まないポリオルガノシロキサンである。なお、 R^A （アルキレン基）としては、上記と同じく、例えば、直鎖又は分岐鎖状の C_{1-12} アルキレン基が挙げられ、好ましくは直鎖又は分岐鎖状の C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）である。

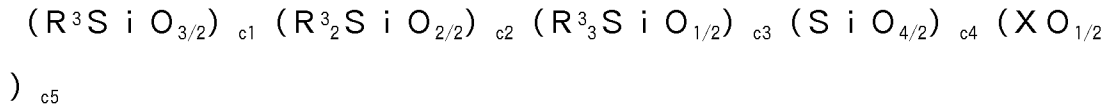
[0125] 1. ポリオルガノシロキサン（B 1）

ポリオルガノシロキサン（B 1）としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキサン（B 1）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。例えば、分子構造が異なるポリオルガノシロキサン（B 1）の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキサン（B 1）と分岐鎖状のポリオルガノシロキサン（B 1）とを併用することもできる。

[0126] ポリオルガノシロキサン（B 1）が有するケイ素原子に結合した基の中でも水素原子以外の基は、特に限定されないが、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基、より詳しくは、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等が挙げられる。中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。また、ポリオルガノシロキサン（B 1）は、水素原子以外のケイ素原子に結合した基として、アルケニル基（例えばビニル基）を有していてもよい。

[0127] ポリオルガノシロキサン（B 1）の性状は、特に限定されず、液状であってもよいし、固体状であってもよい。中でも液状であることが好ましく、25℃における粘度が0.1～10000000000 mPa・sの液状であることがより好ましい。

[0128] ポリオルガノシロキサン (B 1) としては、下記平均単位式：



で表されるポリオルガノシロキサンが好ましい。上記平均単位式中、 R^3 は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、水素原子、上述の具体例（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等）が挙げられる。但し、 R^3 の一部は水素原子（ヒドロシリル基を構成する水素原子）であり、その割合は、ヒドロシリル基が分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、 R^3 の全量（100モル%）に対する水素原子の割合は、0.1～40モル%が好ましい。水素原子の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、水素原子以外の R^3 としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0129] 上記平均単位式中、 X は、上記と同じく、水素原子又はアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基であることが好ましい。

[0130] 上記平均単位式中、 $c1$ は0又は正数、 $c2$ は0又は正数、 $c3$ は0又は正数、 $c4$ は0又は正数、 $c5$ は0又は正数であり、かつ、 $(c1 + c2 + c3)$ は正数である。

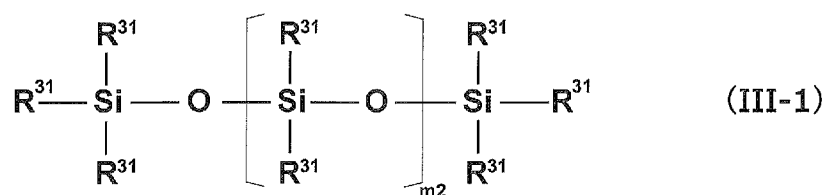
[0131] ポリオルガノシロキサン (B 1) の一例としては、例えば、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおける水素原子以外のケイ素原子に結合した基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0132] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対する水素原子（ケイ素原子に結合した水素原子）

の割合は、特に限定されないが、0.1～40モル%が好ましい。また、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合は、特に限定されないが、20～99モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合は、特に限定されないが、40～80モル%が好ましい。特に、上記直鎖状ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合が40モル%以上（例えば、45～70モル%）であるものを使用することにより、硬化物の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。また、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が90モル%以上（例えば、95～99モル%）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0133] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（III-1）で表される。

[化34]



[上記式中、 R^{31} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。但し、 R^{31} の少なくとも2個は水素原子である。 $m2$ は、5～1000の整数である。]

[0134] ポリオルガノシロキサン（B1）の他の例としては、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有し、 $\text{R Si O}_{3/2}$ で表されるシロキサン単位（T単位）を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。なお、Rは、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおける水素原子以外のケイ素原子に結合した基としては

、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。さらに、上記T単位中のRとしては、水素原子、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基が挙げられるが、中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。上記T単位中のRの全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）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で、30モル%以上が好ましい。

[0135] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンにおける、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合は、特に限定されないが、70～95モル%が好ましい。さらに、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合は、特に限定されないが、10～70モル%が好ましい。特に、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンとして、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合が10モル%以上（例えば、10～70モル%）であるものを使用することにより、硬化物の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。また、ケイ素原子に結合した基の全量（100モル%）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が50モル%以上（例えば、50～90モル%）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱衝撃性がより向上する傾向がある。

[0136] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、 c_1 が正数である上記平均単位式で表すことができる。この場合、特に限定されないが、 c_2/c_1 は0～10の数、 c_3/c_1 は0～0.5の数、 $c_4/(c_1+c_2+c_3+c_4)$ は0～0.3の数、 $c_5/(c_1+c_2+c_3+c_4)$ は0～0.4の数であることが好ましい。また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンの分子量は特に限定されないが、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が300～10000であることが好ましく、より好ましくは500～3000である。

[0137] 2. ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2)

ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) は、上述のように、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有し、主鎖としてシロキサン結合に加えて、シルアルキレン結合を含むポリオルガノシロキサンである。なお、上記シルアルキレン結合におけるアルキレン基としては、例えば、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。上記ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) は、ポリオルガノシロキサン (B 1) と比較して製造工程において低分子量の環を生じ難く、また、加熱等により分解してシラノール基 ($-SiOH$) を生じ難いため、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) を使用した場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性が低くなり、より黄変し難い傾向がある。

[0138] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) としては、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐鎖状、網目状の分子構造を有するものが挙げられる。なお、ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。例えば、分子構造が異なるポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) と分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) とを併用することもできる。

[0139] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) が有する水素原子以外のケイ素原子に結合した基は、特に限定されないが、例えば、有機基等が挙げられる。有機基としては、例えば、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基等が挙げられる。中でも、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0140] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) の性状は、特に限定されず、液状であってもよいし、固体状であってもよい。

[0141] ポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) としては、下記平均単位式
:

$(R^{42}SiO_{2/2})_{d1} (R^{43}SiO_{1/2})_{d2} (R^{44}SiO_{3/2})_{d3} (SiO_{4/2})_{d4} (R^A)_{d5}$

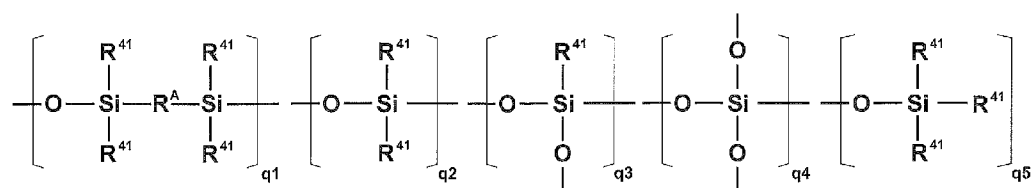
で表されるポリオルガノシロキシシルアルキレンが好ましい。上記平均単位式中、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基であり、水素原子及び上述の具体例（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基等）が挙げられる。但し、 R^4 の一部は水素原子であり、その割合は、分子内に2個以上となる範囲に制御される。例えば、 R^4 の全量（100モル%）に対する水素原子の割合は、0.1～50モル%が好ましく、より好ましくは5～35モル%である。水素原子の割合を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上する傾向がある。また、水素原子以外の R^4 としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。特に、 R^4 の全量（100モル%）に対するアリール基（特にフェニル基）の割合は、5モル%以上（例えば、5～80モル%）が好ましく、より好ましくは10モル%以上である。

[0142] 上記平均単位式中、 R^A は、上述のようにアルキレン基である。特にエチレン基が好ましい。

[0143] 上記平均単位式中、 $d1$ は正数、 $d2$ は正数、 $d3$ は0又は正数、 $d4$ は0又は正数、 $d5$ は正数である。中でも、 $d1$ は1～50が好ましく、 $d2$ は1～50が好ましく、 $d3$ は0～10が好ましく、 $d4$ は0～5が好ましく、 $d5$ は1～30が好ましい。

[0144] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B2）としては、より具体的には、例えば、下記式（IV-1）で表される構造を有するポリオルガノシロキシシルアルキレンが挙げられる。

[化35]



(IV-1)

- [0145] 上記式 (IV-1) 中、 R^{41} は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基である。 R^{41} としては、上述の具体例（例えば、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化炭化水素基等）が挙げられる。但し、 R^{41} の少なくとも2個は水素原子である。また、水素原子以外の R^{41} としては、アルキル基（特にメチル基）、アリール基（特にフェニル基）が好ましい。
- [0146] 上記式 (IV-1) 中、 R^A は、式 (II-1) における R^A と同じく、アルキレン基を示し、中でも、 C_{2-4} アルキレン基（特に、エチレン基）が好ましい。なお、複数の R^A が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0147] 上記式 (IV-1) 中、 q_1 は1以上の整数（例えば、1～100）を示す。なお、 q_1 が2以上の整数の場合、 q_1 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0148] 上記式 (IV-1) 中、 q_2 は1以上の整数（例えば、1～400）を示す。なお、 q_2 が2以上の整数の場合、 q_2 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0149] 上記式 (IV-1) 中、 q_3 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 q_3 が2以上の整数の場合、 q_3 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0150] 上記式 (IV-1) 中、 q_4 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 q_4 が2以上の整数の場合、 q_4 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0151] 上記式 (IV-1) 中、 q_5 は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 q_5 が2以上の整数の場合、 q_5 が付された括弧内の構造はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。
- [0152] また、上記式 (IV-1) における各構造単位の付加形態は特に限定されず、ランダム型であってもよいし、ブロック型であってもよい。
- [0153] 式 (IV-1) で表される構造を有する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、q 5 が付された構造、トリメチルシリル基等）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、アルケニル基やヒドロシリル基等の各種の基が導入されているもよい。

[0154] ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）は公知乃至慣用の方法により製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、特開 2012-140617 号公報に記載の方法により製造できる。

[0155] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリシロキサン（B）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、ポリシロキサン（A）の全量 100 重量部に対して、1～200 重量部が好ましい。ポリシロキサン（B）の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化性樹脂組成物の硬化性がより向上し、効率的に硬化物を形成することができる傾向がある。ポリシロキサン（B）の含有量が上記範囲を外れると、硬化反応が十分に進行しない等の理由により、硬化物の耐熱性、耐熱衝撃性、耐リフロー性等の特性が低下する傾向がある。

[0156] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるポリシロキサン（B）としては、ポリオルガノシロキサン（B 1）のみを使用することもできるし、ポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）のみを使用することもできるし、また、ポリオルガノシロキサン（B 1）とポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）とを併用することもできる。ポリオルガノシロキサン（B 1）とポリオルガノシロキシシルアルキレン（B 2）とを併用する場合、これらの割合は特に限定されず、適宜設定可能である。

[0157] 本発明の硬化性樹脂組成物（100 重量%）におけるポリシロキサン（A）とポリシロキサン（B）の含有量の合計（合計含有量）は、特に限定されないが、70 重量%以上（例えば、70 重量%以上、100 重量%未満）が好ましく、より好ましくは 80 重量%以上、さらに好ましくは 90 重量%以上である。合計含有量を 70 重量%以上とすることにより、硬化物の耐熱性

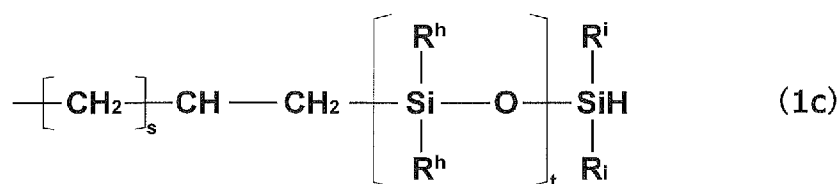
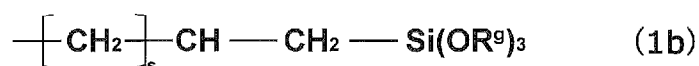
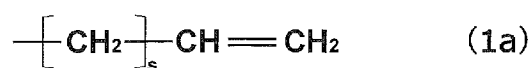
、透明性がより向上する傾向がある。

[0158] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるポリシロキサン（A）とポリシロキサン（B）の合計含有量（100重量%）に対する、ポリオルガノシロキシルアルキレン（A2）とポリオルガノシロキシルアルキレン（B2）の割合（合計割合）は、特に限定されないが、3重量%以上（例えば、60～100重量%）が好ましく、より好ましくは10重量%以上、さらに好ましくは15～50重量%である。上記割合を3重量%以上とすることにより、硬化物の表面粘着性がより低く、耐熱衝撃性能が良好となる傾向がある。

[0159] [グリコールウリル誘導体（C）]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分であるグリコールウリル誘導体（C）は、上記式（1）で表される化合物（グリコールウリル誘導体）である。式（1）中、 $R^a \sim R^d$ は、同一又は異なって、下記式（1a）で表される基、下記式（1b）で表される基、又は、下記式（1c）で表される基である。

[化36]



[0160] 上記式（1a）～（1c）（式（1a）、式（1b）、及び式（1c））中、 s は、同一又は異なって、0又は1以上の整数を示す。 s としては、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点で、1～10の整数が好ましく、より好ましくは1～5の整数、さらに好ましくは1～3の整数である。なお、上記式（1）中に存在する合計4つの s は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0161] 上記式（1a）で表される基としては、例えば、ビニル基、アリル基等が

挙げられる。なお、式(1)中に2以上の式(1a)で表される基が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。

[0162] 上記式(1b)中、 R^a は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。一価の置換若しくは無置換炭化水素基としては、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（アルケニル基も含まれる）が挙げられ、具体的には、例えば、一価の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基等）；一価の脂環式炭化水素基（例えば、シクロアルキル基等）；一価の芳香族炭化水素基（例えば、アリール基等）；一価の複素環式基；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以上が結合して形成された一価の基（例えば、アルキル及び／又はアルケニル置換シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アルキル及び／又はアルケニル置換アリール基、アリール-アルキル基）；これらの基における1つ以上の水素原子が置換基（例えば、ハロゲン原子）で置換された基等が挙げられる。中でも、 R^a としては、一価の脂肪族炭化水素基が好ましく、より好ましくはアルキル基（特に C_{1-4} アルキル基）である。なお、式(1b)中の3つの R^a は、同一であってもよいし、異なってもよい。また、式(1)中に2以上の式(1b)で表される基が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。

[0163] 上記式(1c)中、 R^b 及び R^c は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。一価の置換若しくは無置換炭化水素基としては、上述の一価の置換又は無置換炭化水素基（アルケニル基も含まれる）が挙げられ、具体的には、例えば、一価の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキル基、アルケニル基等）；一価の脂環式炭化水素基（例えば、シクロアルキル基等）；一価の芳香族炭化水素基（例えば、アリール基等）；一価の複素環式基；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以上が結合して形成された一価の基（例えば、アルキル及び／又はアルケニル置換シクロアルキル基、シクロアルキル-アルキル基、アルキル及び／又はアルケニル置換アリール基、アリール-アルキル基）；これ

らの基における1つ以上の水素原子が置換基（例えば、ハロゲン原子）で置換された基等が挙げられる。中でも、 R^h 及び R^i としては、一価の脂肪族炭化水素基又は一価の芳香族炭化水素基が好ましく、より好ましくはアルキル基（特にメチル基）、アルケニル基（特にビニル基）、アリール基（特にフェニル基）である。なお、式（1 c）中の複数の R^h 、複数の R^i は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0164] また、上記式（1 c）中、 t は、0又は1以上の整数を示す。 t としては、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性の観点で、1～100の整数が好ましく、より好ましくは1～50の整数、さらに好ましくは1～30の整数である。なお、式（1）中に2以上の式（1 c）で表される基が存在する場合、これらは同一であってもよいし、異なってもよい。

[0165] 式（1）中、 $R^a \sim R^d$ のうち少なくとも1つは、式（1 b）で表される基及び式（1 c）で表される基からなる群より選択される基である。即ち、グリコールウリル誘導体（C）は、分子内に、式（1 b）で表される基中に存在する $S^i - OR^g$ 基（特にアルコキシシリル基）及び式（1 c）で表される基中に存在するヒドロシリル基のいずれか一方又は両方を有するため、硬化性樹脂組成物の硬化の際には、該組成物中のアルコキシシリル基やシラノール基を有する成分（例えば、ポリシロキサン（A）、（B）等）や、アルケニル基を有する成分（例えば、ポリシロキサン（A））と反応することができる。硬化物の腐食性ガスに対するバリア性を著しく向上させることができる。さらに、 $R^a \sim R^d$ として式（1 a）で表される基を有する場合には、例えば、硬化性樹脂組成物中のヒドロシリル基を有する成分（例えば、ポリシロキサン（B））とも反応することができるため、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性を著しく向上させることができる。

[0166] 中でも、グリコールウリル誘導体（C）における式（1 a）～（1 c）で表される基の割合は、特に限定されない。例えば、 $R^a \sim R^d$ の全てが式（1 b）で表される基である化合物； $R^a \sim R^d$ の全てが式（1 c）で表される基である化合物； $R^a \sim R^d$ のうち1～3個が式（1 b）で表される基であって残りが

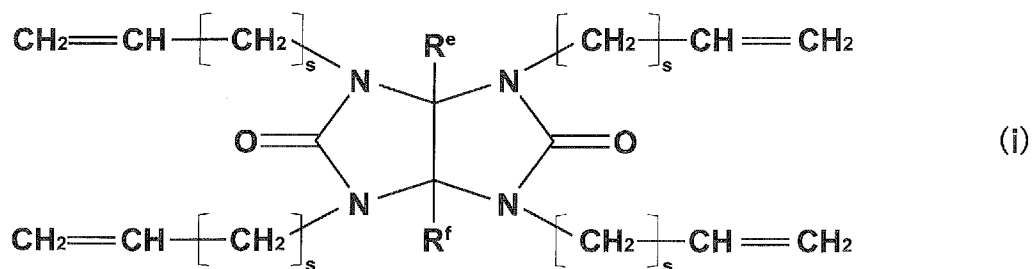
式 (1 a) で表される基である化合物 ; $R^a \sim R^d$ のうち 1 ~ 3 個が式 (1 b) で表される基であって残りが式 (1 c) で表される基である化合物 ; $R^a \sim R^d$ のうち 1 ~ 3 個が式 (1 c) で表される基であって残りが式 (1 a) で表される基である化合物 ; $R^a \sim R^d$ として、式 (1 a) で表される基、式 (1 b) で表される基、及び式 (1 c) で表される基の全てを有する化合物等が挙げられる。

[0167] 式 (1) 中、 R^e 及び R^f は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。上記アルキル基としては、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} アルキル基等が挙げられる。中でも、 R^e 及び R^f としては、水素原子又は C_{1-4} アルキル基が好ましく、より好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0168] なお、本発明の硬化性樹脂組成物がグリコールウリル誘導体 (C) を含むことにより、上記硬化性樹脂組成物の硬化物が腐食性ガスに対する優れたバリア性を発揮できるのは、硬化物中でグリコールウリル誘導体 (C) におけるグリコールウリル骨格が SO_x ガス等の腐食性ガスをトラップするためであると推測される。

[0169] グリコールウリル誘導体 (C) は、例えば、グリコールウリル又はその誘導体を出発原料とする公知乃至慣用の方法により製造することができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、下記式 (i) で表される化合物と、下記式 (ii) で表される化合物及び下記式 (iii) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物とをヒドロシリル化反応させる工程を必須の工程として含む方法が、グリコールウリル誘導体 (C) の効率的な製造方法として例示される。

[化37]



リル誘導体（C）は、精製することなくそのまま使用する（例えば、本発明の硬化性樹脂組成物の構成成分として使用する）こともできるし、公知乃至慣用の精製手段により精製した上で使用することもできる。

[0171] 本発明の硬化性樹脂組成物においてグリコールウリル誘導体（C）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0172] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるグリコールウリル誘導体（C）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、ポリシロキサン（A）及びポリシロキサン（B）の総量100重量部に対して、0重量部を超えて20重量部以下が好ましく、より好ましくは0.01～18重量部、さらに好ましくは0.1～15重量部、特に好ましくは0.1～10重量部である。特に含有量を0.01重量部以上とすることにより、硬化物の腐食性ガスに対するバリア性と耐久性（耐熱衝撃性、耐リフロー性等）とが著しく向上する傾向がある。一方、含有量を20重量部以下とすることにより、硬化物の透明性や耐久性（耐熱衝撃性、耐リフロー性等）がより向上する傾向がある。

[0173] [ヒドロシリル化触媒]

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、ヒドロシリル化触媒を含んでいてもよい。本発明の硬化性樹脂組成物がヒドロシリル化触媒を含むことにより、加熱することで、硬化性樹脂組成物中のアルケニル基とヒドロシリル基の間のヒドロシリル化反応をより効率的に進行させることができる傾向がある。

[0174] 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、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、並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。中でも、ヒドロシリル化触媒としては、白金ビニルメチルシロキサン錯体や白金－カルボニルビニルメチル錯体や塩化白金酸とアルコール、アルデヒドとの錯体が、反応速度が良好であるため好ましい。

[0175] なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてヒドロシリル化触媒は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。

[0176] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物に含まれるアルケニル基の全量1モルに対して、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、より好ましくは $1.0 \times 10^{-6} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ モルである。含有量を 1×10^{-8} モル以上とすることにより、より効率的に硬化物を形成させることができる傾向がある。一方、含有量を 1×10^{-2} モル以下とすることにより、より色相に優れた（着色の少ない）硬化物を得ることができる傾向がある。

[0177] また、本発明の硬化性樹脂組成物におけるヒドロシリル化触媒の含有量（配合量）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、 $0.01 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲内となる量が好ましく、 $0.1 \sim 500 \text{ ppm}$ の範囲内となる量がさらに好ましい。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、より効率的に硬化物を形成させることができ、また、より色相に優れた硬化物を得ることができる傾向がある。

[0178] さらに、本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外の成分（「その他の成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。その他の成分としては、特に限定されないが、例えば、ポリシロキサン（A）及び（B）以外のシロキサン化合物（例えば、環状シロキサン化合物、低分子量直鎖又は分岐鎖状シロキサン化合物等）、シランカップリング剤、ヒドロシリル化反応抑制

剤、溶媒、各種添加剤等が挙げられる。添加剤としては、例えば、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；上述以外のシリコーン樹脂、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、溶剤、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、耐衝撃性改良剤、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、蛍光体等が挙げられる。これらのその他の成分は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。なお、その他の成分の含有量（配合量）は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することが可能である。

[0179] 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、アルケニル基が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、さらに好ましくは0.8～1.2モルである。ヒドロシリル基とアルケニル基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、耐熱衝撃性及び耐リフロー性、並びに腐食性ガス（例えば、 SO_x ガス等）に対するバリア性がより向上する傾向がある。

[0180] 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。

[0181] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、常温(約25℃)で液体であることが好ましい。より具体的には、本発明の硬化性樹脂組成物は、23℃における粘度として、300~20000 mPa・sが好ましく、より好ましくは500~10000 mPa・s、さらに好ましくは1000~8000 mPa・sである。上記粘度を300 mPa・s以上とすることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、上記粘度を20000 mPa・s以下とすることにより、硬化性樹脂組成物の調製がしやすく、その生産性や取り扱い性がより向上し、また、硬化物に気泡が残存しにくくなるため、硬化物(特に、封止材)の生産性や品質がより向上する傾向がある。なお、硬化性樹脂組成物の粘度は、例えば、上述のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(a)の粘度と同様の方法で測定できる。

[0182] <硬化物>

本発明の硬化性樹脂組成物を硬化(特に、ヒドロシリル化反応により硬化)させることによって、硬化物(「本発明の硬化物」と称する場合がある)が得られる。硬化(特に、ヒドロシリル化反応による硬化)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、ポリシロキサン系材料特有の高い耐熱性及び透明性を有するのみならず、耐熱衝撃性及び耐リフロー性に優れ、特に、腐食性ガス(例えば、SO_xガス等)に対するバリア性に優れる。

[0183] <封止剤、光半導体装置>

本発明の硬化性樹脂組成物は、半導体装置における半導体素子の封止用の樹脂組成物(封止剤)(「本発明の封止剤」と称する場合がある)として好ましく使用することができる。具体的には、本発明の封止剤は、光半導体装置における光半導体素子(LED素子)の封止用の樹脂組成物(封止剤)用途に特に好ましく使用できる。本発明の封止剤を硬化させることにより得ら

れる封止材（硬化物）は、ポリシロキサン系材料特有の高い耐熱性及び透明性を有するのみならず、耐熱衝撃性及び耐リフロー性に優れ、特に、腐食性ガス（例えば、 SO_x ガス等）に対するバリア性に優れる。このため、本発明の封止剤は、特に、高輝度、短波長の光半導体素子の封止剤等として好ましく使用できる。本発明の封止剤を使用して光半導体素子を封止することにより、光半導体装置を得ることができる。光半導体素子の封止は、公知乃至慣用の方法により実施でき、特に限定されないが、例えば、本発明の封止剤を所定の成形型内に注入し、所定の条件で加熱硬化して実施できる。硬化温度と硬化時間は、特に限定されないが、硬化物の調製時と同様の範囲で設定することができる。本発明の光半導体装置の一例を図1に示す。図1において、100はリフレクター（光反射用樹脂組成物）、101は金属配線（電極）、102は光半導体素子、103はボンディングワイヤ、104は硬化物（封止材）を示す。

[0184] 特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、従来の樹脂材料では対応することが困難であった、高輝度・短波長の光半導体装置において光半導体素子を被覆する封止材、高耐熱・高耐電圧の半導体装置（パワー半導体等）において半導体素子を被覆する封止材等の用途に好ましく使用できる。

[0185] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の封止剤用途（特に、光半導体素子の封止剤用途）に限定されず、例えば、機能性コーティング剤、耐熱プラスチックレンズ、透明機器、接着剤（耐熱透明接着剤等）、電気絶縁材（絶縁膜等）、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリ等の光学関連や半導体関連の用途に好ましく使用できる。

実施例

[0186] 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。

[0187] 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 (5 0 0 M H z) 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：T H F、測定条件：4 0 °C、により行った。

[0188] 製造例 1

[ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの製造]

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた 1 0 0 m l のフラスコ (反応容器) に、窒素気流下でビニルトリメトキシシラン 6 5 ミリモル (9 . 6 4 g)、フェニルトリメトキシシラン 1 9 5 ミリモル (3 8 . 6 7 g)、及びメチルイソブチルケトン (M I B K) 8 . 3 1 g を仕込み、混合物を 1 0 °C まで冷却した。上記混合物に、水 3 6 0 ミリモル (6 . 4 8 g) 及び 5 N の塩酸 0 . 2 4 g (塩化水素として 1 . 2 ミリモル) を 1 時間かけて同時に滴下した。滴下後、混合物 (反応溶液) を 1 0 °C で 1 時間保持し、加水分解縮合反応を進行させた。その後、M I B K を 4 0 g 添加して、反応溶液を希釈した。

次に、反応容器の温度を水浴で調節して、反応溶液の温度を 3 0 分間で 7 0 °C まで昇温した。7 0 °C になった時点で、水 5 2 0 ミリモル (9 . 3 6 g) を添加し、重縮合反応を同温度、窒素気流下で 6 時間行った。続いて、重縮合反応後の反応溶液にヘキサメチルジシロキサン 1 3 0 ミリモル (2 1 . 1 1 g) を添加して、シリル化反応を 7 0 °C で 3 時間行った。その後、冷却し、下層液が中性になるまで水洗を行い、上層液を分取した後、1 m m H g、4 0 °C の条件で上層液から溶媒を留去し、無色透明の液状の生成物 (3 8 . 6 g ; ビニル基を有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン) を得

た。なお、製造例1で得られたラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンは、上述のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(a)にあたる。

上記生成物(シリル化反応後の生成物)の数平均分子量は1280であり、分子量分散度は1.13であった。

[0189] 製造例2

[末端にビニル基とトリメチルシリル基(TMS基)とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの合成]

200ml四つ口フラスコに、メチルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製)40.10g、フェニルトリエトキシシラン(信越化学工業(株)製)3.38g、及びメチルイソブチルケトン(MIBK)17.69g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240ミリモル(4.33g)及び5Nの塩酸0.48g(塩化水素として2.4ミリモル)を1時間かけて同時滴下した。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80.0g添加して、反応溶液を希釈した。

次に、反応容器の温度を70℃まで昇温し、70℃になった時点で水606ミリモル(10.91g)を添加し、重縮合反応を窒素下で9時間行った。さらに、ビニルトリエトキシシラン6.25gを添加し、3時間反応(熟成)を行った。

続いて、上記反応溶液にヘキサメチルジシロキサン15.0gを添加して、シリル化反応を70℃で3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、1mmHg、60℃の条件で溶媒を留去し、末端にビニル基とTMS基とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンを無色透明の液状の生成物として19.0g得た。

上記末端にビニル基とTMS基とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの重量平均分子量(Mw)は3000、1分子当たりのビニル基の含有量(平均含有量)は4.00重量%であり、フェニル基/メチル基/

ビニル基（モル比）は5／80／15であった。なお、製造例2で得られたラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンは、上述のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）にあたる。

（末端にビニル基とTMS基とを有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの¹H-NMRスペクトル）

¹H-NMR（JEOL ECA500（500MHz、CDCl₃））：δ
-0.3-0.3ppm（br）、5.7-6.2ppm（br）、7.1-7.7ppm（br）

[0190] ポリシロキサン（A）、（B）としては、製造例1及び製造例2で得られたラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンの他、次の製品を使用した。

ETERLED GD1130A：長興化学工業製、ビニル基含有量4.32重量%、フェニル基含有量44.18重量%、数平均分子量1107、重量平均分子量6099、ヒドロシリル化触媒を含む。

ETERLED GD1130B：長興化学工業製、ビニル基含有量3.45重量%、フェニル基含有量50.96重量%、ヒドロシリル基（Si-H）含有量（ヒドリド換算）0.17重量%、数平均分子量631、重量平均分子量1305

OE6630A：東レ・ダウコーニング（株）製、ビニル基含有量2.17重量%、フェニル基含有量51.94重量%、ヒドロシリル基含有量（ヒドリド換算）0重量%、数平均分子量2532、重量平均分子量4490、ヒドロシリル化触媒を含む。

OE6630B：東レ・ダウコーニング（株）製、ビニル基含有量3.87重量%、フェニル基含有量50.11重量%、ヒドロシリル基含有量（ヒドリド換算）0.17重量%、数平均分子量783、重量平均分子量1330

KER-2500A：信越化学工業（株）製、ビニル基含有量1.53重量%、フェニル基含有量0重量%、ヒドロシリル基含有量（ヒドリド換算）0.03重量%、数平均分子量4453、重量平均分子量19355、ヒド

ロシリル化触媒を含む。

K E R - 2 5 0 0 B : 信越化学工業 (株) 製、ビニル基含有量 1. 0 8 重量%、フェニル基含有量 0 重量%、ヒドロシリル基含有量 (ヒドリド換算) 0. 1 3 重量%、数平均分子量 4 6 3 6、重量平均分子量 1 8 8 1 4

E T E R L E D G D 1 0 1 2 A : 長興化学工業製、ビニル基含有量 1. 3 3 重量%、フェニル基含有量 0 重量%、ヒドロシリル基含有量 (ヒドリド換算) 0 重量%、数平均分子量 5 1 0 8、重量平均分子量 2 3 3 8 5、ヒドロシリル化触媒を含む。

E T E R L E D G D 1 0 1 2 B : 長興化学工業製、ビニル基含有量 1. 6 5 重量%、フェニル基含有量 0 重量%、ヒドロシリル基含有量 (ヒドリド換算) 0. 1 9 重量%、数平均分子量 4 5 6 3、重量平均分子量 2 1 8 7 3

[0191] グリコールウリル誘導体 (C) としては、以下の合成例 1 ~ 3 で得られた化合物を使用した。

[0192] 合成例 1

[1 分子中に平均でアリル基を 2 つとトリメトキシシリル基を 2 つ有するグリコールウリル化合物 (グリコールウリル誘導体) の合成]

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた 2 0 0 m l のフラスコ (反応容器) に、窒素気流下でグリコールウリルテトラアリル化合物 T A - G (4 0. 0 0 g、四国化成工業 (株) 製、s が 1 であり、R^e及び R^fが水素原子である式 (i) で表される化合物)、メチルイソブチルケトン (4 0. 0 0 g、関東化学 (株) 製)、及び白金 - 1, 4 - ジビニル - 1, 1, 4, 4 - テトラメチルジシロキサン錯体の 1, 3 - ジビニル - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン溶液 (0. 2 4 4 m g、シグマアルドリッチ社製、白金含量 3. 0 w t %) を仕込み、8 0 °C まで加熱した。その後、滴下漏斗でトリメトキシシラン (3 2. 3 3 g、東京化成工業 (株) 製) をメチルイソブチルケトン 1 0 g に溶解させた液を 4 時間かけて滴下した。さらに 4 時間熟成を行い、反応を終了とした。反応液冷却後、1 m m H g、6 0 °C の条件で溶媒と過剰量加えたトリメトキシシランを留去し、無色透明の液

状の生成物（57.80 g；1分子中に平均でアリル基を2つとトリメトキシシリル基を2つ有するグリコールウリル化合物）を得た。

FAB-MASS：545（H⁺）

[0193] 合成例2

[1分子中に平均でヒドロシリル基を2つとトリメトキシシリル基を2つ有するグリコールウリル化合物（グリコールウリル誘導体）の合成]

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた100mlのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下で1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（14.70 g、東京化成工業（株）製）、トルエン（20.00 g、関東化学（株）製）、及び白金-1, 4-ジビニル-1, 1, 4, 4-テトラメチルジシロキサン錯体の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン溶液（0.074 mg、シグマアルドリッチ社製、白金含量3.0 wt %）を仕込み、80℃まで加熱した。その後、滴下漏斗で、合成例1で得られた生成物（20.00 g）をトルエン20.00 gに溶解させた液を4時間かけて滴下した。さらに4時間熟成を行い、反応を終了とした。反応液冷却後、1 mmHg、60℃の条件で溶媒と過剰量加えた1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを留去し、無色透明の液状の生成物（26.84 g；1分子中に平均でヒドロシリル基を2つとトリメトキシシリル基を2つ有するグリコールウリル化合物）を得た。

FAB-MASS：814（H⁺）

[0194] 合成例3

[1分子中にヒドロシリル基を4つ有するグリコールウリル化合物（グリコールウリル誘導体）の合成]

温度計、攪拌装置、還流冷却器、及び窒素導入管を取り付けた100mlのフラスコ（反応容器）に、窒素気流下で1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン（22.21 g、東京化成工業（株）製）、トルエン（20.00 g、関東化学（株）製）、及び白金-1, 4-ジビニル-1, 1, 4, 4-テトラメチルジシロキサン錯体の1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テ

トラメチルジシロキサン溶液（0.12mg、シグマアルドリッチ社製、白金含量0.3wt%）を仕込み、70℃まで加熱した。その後、滴下漏斗でグリコールウリルテトラアシル化合物TA-G（10.00g、四国化成工業（株）製）をトルエン10.00gに溶解させた液を4時間かけて滴下した。さらに4時間熟成を行い、反応を終了とした。反応液冷却後、1mmHg、60℃の条件で溶媒と過剰量加えた1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサンを留去し、無色透明の液状の生成物（23.20g；4つのヒドロシシル基を有するグリコールウリルシロキサン化合物）を得た。

FAB-MASS：838（H⁺）

[0195] 実施例 1

[硬化性樹脂組成物の製造]

まず、表1に示すように、ETERLED GD1130A（20重量部）、及び合成例1で得られた化合物（0.2重量部）を混合し、室温で1時間攪拌して、A剤を調製した。

次に、上記で得たA剤（20.2重量部）に対して、B剤としてETERLED GD1130B（80重量部）を混合し、室温で1時間攪拌したところ、各成分の相溶性は良好であり、透明で均一な液体である硬化性樹脂組成物が得られた。

[0196] [光半導体装置の製造]

図1に示す態様のLEDパッケージ（InGaN素子、3.5mm×2.8mm）に、上記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、さらに150℃で4時間加熱することで、上記硬化性樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置を製造した。

[0197] 実施例 2～12、比較例 1～5

表1、2に示すように硬化性樹脂組成物の配合組成を変更したこと以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を製造した。

また、上記で得られた硬化性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にして

光半導体装置を製造した。

[0198] (評価)

上記で得られた光半導体装置について、下記の評価を行った。評価結果を表 1、2 に示す。

[0199] [硫黄腐食試験]

上記で製造した光半導体装置を試料として用いた。

まず、上記試料について、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「試験前の全光束」とした。

次に、上記試料と硫黄粉末（キシダ化学（株）製）0.3gとを450mlのガラス瓶に入れ、さら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80℃のオーブン（ヤマト科学（株）製、型番「DN-64」）に入れ、4時間後（実施例10～12、比較例4、5；メチルシリコン系）又は24時間後（実施例1～9、比較例1～3；フェニルシリコン系）に取り出した。このようにして得られた試料について、上記と同様に全光束を測定し、これを「試験後の全光束」とした。

上記で測定した全光束の値から、次式に従って光度維持率を算出した。

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

光度維持率が高いほど、硬化物（封止材）が腐食性ガスに対するバリア性に優れることを示す。

なお、硬化性樹脂組成物ごとに（各実施例・比較例ごとに）10個の光半導体装置について光度維持率を測定・算出し、表 1、2 にはこれらの光度維持率の平均値（N = 10）を示した。

[0200] [熱衝撃試験]

上記で製造した光半導体装置を試料として用いた。試料は、硬化性樹脂組成物ごとに10個ずつ用いた。なお、試料は、試験前に20mAの電流を通電した時に点灯するものであることを確認した上で用いた。

上記試料に対して、熱衝撃試験機（エスベック（株）製、型番「TSB-21」）を用いて、 -40°C で5分間、続いて 100°C で5分間曝露することを1サイクルとした熱衝撃の付与を、実施例1～9、比較例1～3（フェニルシリコン系）は1000サイクル、実施例10～12、比較例4、5（メチルシリコン系）は3000サイクル実施した。その後、1000サイクル又は3000サイクルの熱衝撃を付与した後の試料について、20mAの電流を通电し、点灯しなかった試料の数を計測した。そして、下記基準で、熱衝撃に対する耐久性（耐熱衝撃性）を評価した。

○（耐久性に優れる）：点灯しなかった試料の数が0個

×（耐久性に劣る）：点灯しなかった試料の数が1個以上

[0201] [吸湿リフロー試験]

上記で製造した光半導体装置を試料として用いた。試料は、硬化性樹脂組成物ごとに10個ずつ用いた。なお、試料は、試験前に20mAの電流を通电した時に点灯するものであることを確認した上で用いた。

上記試料を 30°C 、60%RHに調整した恒温恒湿槽（エスベック（株）製、型番「SH-641」）に入れ、192時間後に取り出した。続いて、上記試料について、リフロー炉（ANTOM（株）製、型番「UNI-5016F」）を用いて、 260°C で10秒間の加熱処理を2回施した。その後、リフロー炉による2回の加熱処理を施した後の試料について、20mAの電流を通电し、点灯しなかった試料の数を計測した。そして、下記基準で、吸湿リフローに対する耐久性（吸湿処理後の耐リフロー性）を評価した。

○（耐久性に優れる）：点灯しなかった試料の数が0個

×（耐久性に劣る）：点灯しなかった試料の数が1個以上

[0202] [総合判定]

以下の基準で総合判定を行った。

硫黄腐食試験において測定された光度維持率が80%以上であり、なおかつ熱衝撃試験と吸湿リフロー試験の結果がともに○であった場合を総合判定○（優れている）とし、それ以外の場合を総合判定×（劣っている）と判定

[0204] [表2]

		実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5
硬化性樹脂組成物	A剤	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
	ポリシロキサン(A)	ETERLED GD1012A	50	50	50	50
		KER-2500A	-	-	-	50
		製造例2	16	16	16	-
		2wt%-PtCTS-CTS溶液	0.1	0.1	0.1	-
		合成例1	0.1	-	-	-
		合成例2	-	-	-	-
		合成例3	-	0.1	-	-
	B剤	重量部	重量部	重量部	重量部	重量部
		ETERLED GD1012B	35	35	35	-
硬化物 (光半導体装置)	評価結果	重量部	-	-	-	50
	硫黄腐食試験 (80°C/4時間後の光度維持率(%))	82	83	81	75	73
	熱衝撃試験 (3000サイクル)	○	○	○	○	○
	吸湿フロア試験 30°C、60%RH、192時間吸湿後、260°C×10秒×2回	○	○	○	○	○
総合判定		○	○	○	×	×

産業上の利用可能性

[0205] 本発明の硬化性樹脂組成物は、耐熱性、透明性、耐熱衝撃性、耐リフロー性、腐食性ガスに対するバリア性が求められる接着剤、コーティング剤、封止剤等の用途に有用である。特に、本発明の硬化性樹脂組成物は、光半導体素子（LED素子）の封止剤として好ましく使用できる。

符号の説明

[0206] 100：リフレクター（光反射用樹脂組成物）

101：金属配線（電極）

102：光半導体素子

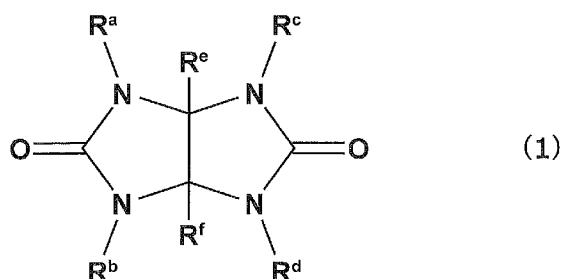
103：ボンディングワイヤ

1 0 4 : 硬化物（封止材）

請求の範囲

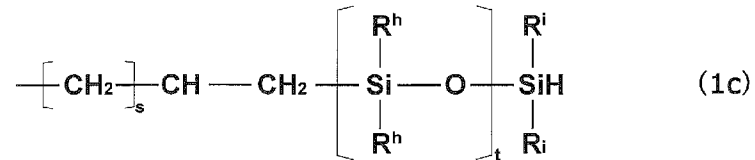
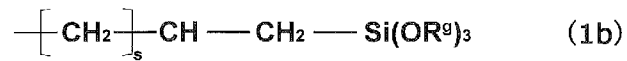
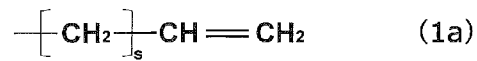
[請求項1] 分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキサン (A 1) 及び分子内に2個以上のアルケニル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン (A 2) からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン (A) と、分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサン (B 1) 及び分子内に2個以上のヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン (B 2) からなる群より選択される少なくとも1種であるポリシロキサン (B) と、下記式 (1)

[化1]



[式 (1) 中、 $R^a \sim R^d$ は、同一又は異なって、下記式 (1 a) で表される基、下記式 (1 b) で表される基、又は、下記式 (1 c) で表される基である。但し、 $R^a \sim R^d$ のうち、少なくとも1つは、式 (1 b) で表される基及び式 (1 c) で表される基からなる群より選択される基である。 R^e 及び R^f は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。

[化2]



[式(1a)～(1c)中、sは、同一又は異なって、0又は1以上の整数を示す。式(1b)中、R^gは、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。式(1c)中、R^h及びRⁱは、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、tは0又は1以上の整数を示す。]

で表されるグリコールウリル誘導体(C)とを含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物。

[請求項2] さらに、ヒドロシリル化触媒を含む請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

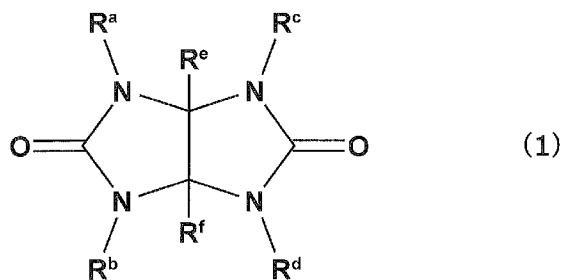
[請求項4] 封止剤である請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項4に記載の硬化性樹脂組成物を用いて半導体素子を封止して得られる半導体装置。

[請求項6] 光半導体装置である請求項5に記載の半導体装置。

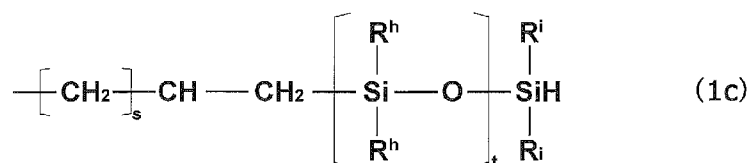
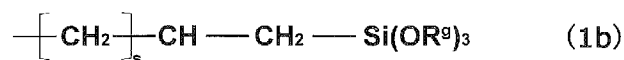
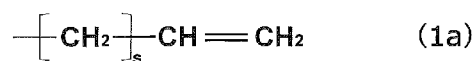
[請求項7] 下記式(1)

[化15]



[式(1)中、 $R^a \sim R^d$ は、同一又は異なって、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、又は、下記式(1c)で表される基である。但し、 $R^a \sim R^d$ のうち、少なくとも1つは、式(1b)で表される基及び式(1c)で表される基からなる群より選択される基である。 R^e 及び R^f は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。

[化16]



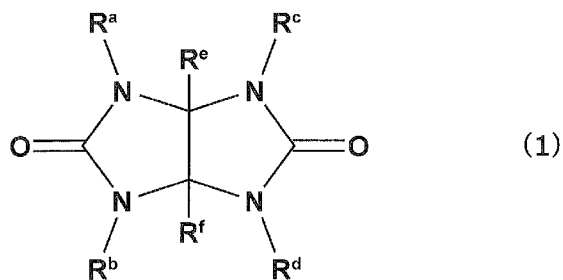
[式(1a)～(1c)中、 s は、同一又は異なって、0又は1以上の整数を示す。式(1b)中、 R^g は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。式(1c)中、 R^h 及び R^i は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、 t は0又は1以上の整数を示す。]

で表されるグリコールウリル誘導体。

[請求項8]

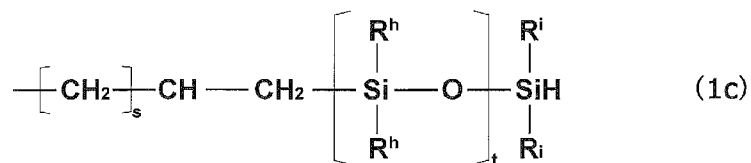
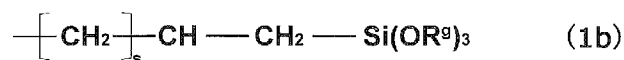
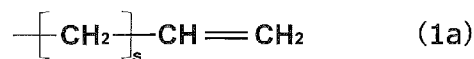
下記式(1)

[化17]



[式(1)中、 $R^a \sim R^d$ は、同一又は異なって、下記式(1a)で表される基、下記式(1b)で表される基、又は、下記式(1c)で表される基である。但し、 $R^a \sim R^d$ のうち、少なくとも1つは、式(1b)で表される基及び式(1c)で表される基からなる群より選択される基である。 R^e 及び R^f は、同一又は異なって、水素原子又はアルキル基を示す。

[化18]

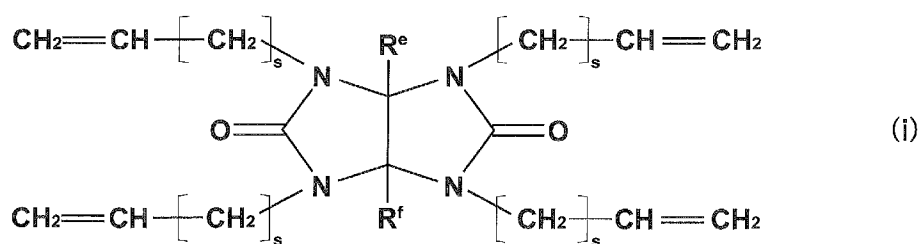


[式(1a)～(1c)中、 s は、同一又は異なって、0又は1以上の整数を示す。式(1b)中、 R^g は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示す。式(1c)中、 R^h 及び R^i は、同一又は異なって、水素原子、又は一価の置換若しくは無置換炭化水素基を示し、 t は0又は1以上の整数を示す。]

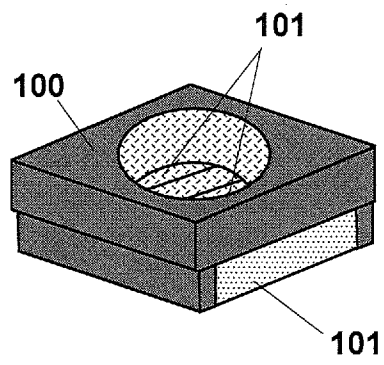
で表されるグリコールウリル誘導体の製造方法であって、

下記式(i)

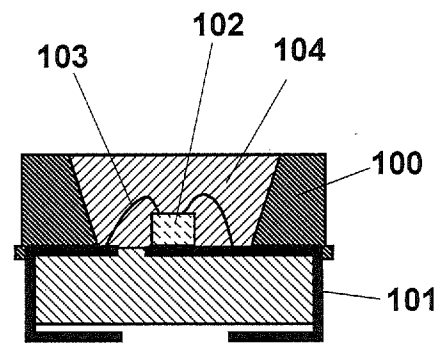
[化19]



[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062210

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, C08K5/5455(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i, C07F7/10(2006.01)i, C07F7/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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)

C08L83/00-83/16, C08K3/00-13/08, C09D183/00-183/16, C09J183/00-183/16, C09K3/10, H01L23/28-23/31, H01L33/52-33/56, C07F7/02-7/21, C07B61/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	WO 2015/076399 A1 (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), claims (particularly, claims 23 to 25); examples (Family: none)	1-8
P, X P, A	JP 2015-59101 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 30 March 2015 (30.03.2015), claims (particularly, claim 20) (Family: none)	7-8 1-6
P, A	WO 2015/033574 A1 (KYOCERA Chemical Corp.), 12 March 2015 (12.03.2015), claims; preparation examples 4, 8 (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
17 July 2015 (17.07.15)

Date of mailing of the international search report
28 July 2015 (28.07.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062210

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 108085 A1 (Alexander Makower, Heinz Raubach), 05 September 1974 (05.09.1974), Patentanspruche; formula (II) (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, C08L83/14(2006.01)i, C08K5/5455(2006.01)i,
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/56(2010.01)i, C07F7/10(2006.01)i,
C07F7/18(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

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. C08L83/00-83/16, C08K3/00-13/08, C09D183/00-183/16, C09J183/00-183/16, C09K3/10,
H01L23/28-23/31, H01L33/52-33/56, C07F7/02-7/21, C07B61/00

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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
E X	WO 2015/076399 A1（四国化成工業株式会社）2015.05.28, 請求の範囲（特に請求項23-25）, 実施例欄（ファミリーなし）	1-8
P X	JP 2015-59101 A（四国化成工業株式会社）2015.03.30, 特許請求の範囲（特に請求項20等）（ファミリーなし）	7-8
P A		1-6
P A	WO 2015/033574 A1（京セラケミカル株式会社）2015.03.12, 請求の範囲, [調製例4], [調製例8]（ファミリーなし）	1-8

☒ 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

1 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 7 . 2 0 1 5

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100-8915
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）

前田 孝泰

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 4 5 6

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
A	DD 108085 A1 (Alexander Makower, Heinz Raubach) 1974. 09. 05, Patentanspruche, 式(II) (ファミリーなし)	1-8