





# 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)

接著劑用硬化性組成物、接著片、硬化物、積層物及裝置

CURABLE COMPOSITION FOR ADHESIVE, ADHESIVE SHEET, CURED PRODUCT, LAMINATE, AND DEVICE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於接著劑用硬化性組成物、具有使用前述接著劑用硬化性組成物所形成之接著劑層之接著片、前述接著劑用硬化性組成物的硬化物、使用前述接著劑用硬化性組成物來接著被接著物所得到之積層物及裝置。本申請案係主張 2017 年 5 月 17 日於日本提出申請之日本特願 2017-098513 的優先權，並在此援用該內容。

## 【先前技術】

【0002】 半導體的積層或電子零件的接著所使用之接著劑，已知有含有苯并環丁烯(BCB: Benzocyclobutene)、酚醛系環氧樹脂或聚有機倍半矽氧烷之熱硬化型接著劑(參照例如專利文獻 1 及 2)。

【0003】 然而，為了使含有 BCB 之熱硬化型接著劑硬化，必須以 200 至 350℃ 左右的高溫進行加熱，由於暴露在前述高溫，被接著物有受到損害之可能性。再者，含有酚醛系環氧樹脂之熱硬化型接著劑，在提供至無鉛焊料

回焊等之高溫製程(例如 260 至 280°C)時，接著劑會分解並產生滲出，而有密著性降低之問題。

**【0004】** 另一方面，相較於含有 BCB 之熱硬化型接著劑，含有聚有機倍半矽氧烷之熱硬化型接著劑可以低溫硬化，並可形成對基板具有優異接著性及密著性之硬化物。再者，即使提供至高溫製程時，亦可維持接著性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0005】**

專利文獻 1：日本特開 2009-279840 號公報

專利文獻 2：日本特開 2010-226060 號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0006】** 然而，含有聚有機倍半矽氧烷之熱硬化型接著劑的硬化物，有因賦予冷熱衝擊而容易產生龜裂之問題。再者，含有聚有機倍半矽氧烷之熱硬化型接著劑，在塗佈接著劑後，於用以去除接著劑所含有之溶劑的乾燥中，由於接著劑進行部分硬化，而有在使被接著體接著於接著層時引起接著不良之情形。

**【0007】** 因此，本發明之目的在於提供一種聚有機倍半矽氧烷，係在低溫硬化，可形成耐熱性、耐龜裂性(或耐冷熱衝擊性)、對被接著體之接著性及密著性優異之硬化物。

再者，本發明之其他目的在於提供一種接著劑用硬化

性組成物(接著劑)，係在低溫硬化，可形成耐熱性、耐龜裂性(或耐冷熱衝擊性)、對被接著體之接著性及密著性優異之硬化物。

再者，本發明之其他目的在於提供一種前述接著劑用硬化性組成物的硬化物。

再者，本發明之其他目的在於提供一種接著片，係具有使用前述接著劑用硬化性組成物所形成之接著劑層。

再者，本發明之其他目的在於提供一種積層物，係藉由前述接著劑用硬化性組成物來接著被接著體而得到者，以及具有該積層物之裝置。

**【0008】** 再者，為了賦予接著劑對半導體之高密著性，已知有將矽烷偶合劑塗佈於半導體後再塗佈接著劑，藉此提升接著劑的密著性之方法；或是將矽烷偶合劑調配於接著劑之方法。然而，雖然藉由使用矽烷偶合劑者可提升接著劑對半導體之密著性，但當施加如冷熱循環(週期性地重複進行加熱與冷卻)般之熱衝擊時，有產生龜裂(裂縫)之情形，仍有進行改善之必要性。

[用以解決課題之手段]

**【0009】** 本發明者們係發現到一種含有聚有機倍半矽氧烷之接著劑用硬化性組成物，藉由使該聚有機倍半矽氧烷具有含有離子聚合性官能基之倍半矽氧烷構成單元(單元結構)，將特定結構的比率(T3體與T2體的比率，含有離子聚合性官能基之倍半矽氧烷構成單元的比率)控制在特定範圍，具有高數量平均分子量，且將分子量分散度

控制在特定範圍時，含有該聚有機倍半矽氧烷之接著劑用硬化性組成物，可形成能夠在低溫下硬化，耐熱性、耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性優異之硬化物，且具有作為半導體的積層或電子零件等之接著劑的優異特性。再者，亦發現到藉由於被接著體的接著中使用該聚有機倍半矽氧烷與特定的含環氧基矽烷化合物，可得到具有優異的耐龜裂性(或耐冷熱衝擊性)、耐熱性、對被接著體之接著性及密著性之接著片。本發明係根據此等發現而完成。

【0010】 亦即，本發明係提供一種接著劑用硬化性組成物，其特徵為：含有聚有機倍半矽氧烷(A)，

該聚有機倍半矽氧烷(A)具有下述式(1)所表示之構成單元，且下述式(I)所表示之構成單元與下述式(II)所表示之構成單元之莫耳比[式(I)所表示之構成單元/式(II)所表示之構成單元]為 20 以上 500 以下，以下述式(1)所表示之構成單元及下述式(4)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率為 55 至 100 莫耳%，數量平均分子量為 2500 至 50000，分子量分散度(重量平均分子量/數量平均分子量)為 1.0 至 4.0。



[式(1)中， $\text{R}^1$  表示含有離子聚合性官能基之基]



[式(I)中， $\text{R}^a$  表示含有離子聚合性官能基之基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、或氫

原子]



[式(II)中， $\text{R}^b$ 表示含有離子聚合性官能基之基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基，或氫原子； $\text{R}^c$ 表示氫原子或碳數 1 至 4 的烷基]



[式(4)中， $\text{R}^1$ 與式(1)中者相同； $\text{R}^c$ 與式(II)中者相同]

【0011】 前述接著劑用硬化性組成物中，前述聚有機倍半矽氧烷(A)可更具有下述式(2)所表示之構成單元。

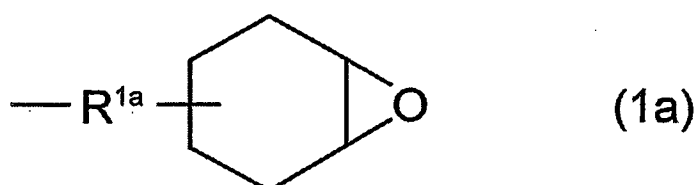


[式(2)中， $\text{R}^2$ 表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基]

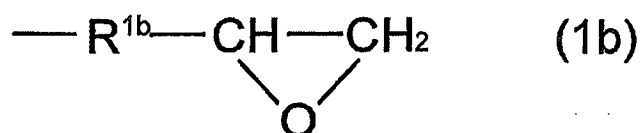
【0012】 前述接著劑用硬化性組成物中，前述  $\text{R}^2$  可為取代或未取代的芳基。

【0013】 前述接著劑用硬化性組成物中，前述離子聚合性官能基可為環氧基。

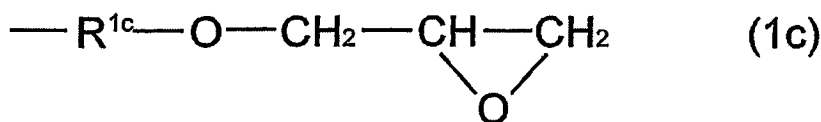
【0014】 前述接著劑用硬化性組成物中，前述  $\text{R}^1$  為下述式(1a)所表示之基、下述式(1b)所表示之基、下述式(1c)所表示之基、或下述式(1d)所表示之基。



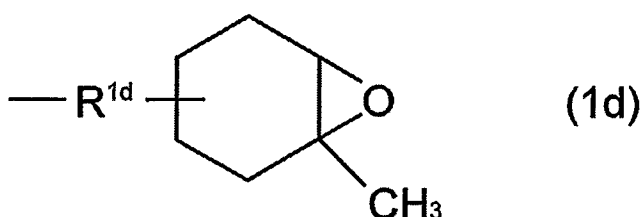
[式(1a)中， $R^{1a}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基]



[式(1b)中， $R^{1b}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基]



[式(1c)中， $R^{1c}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基]



[式(1d)中， $R^{1d}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基]

【0015】 前述接著劑用硬化性組成物可更含有聚合起始劑。

【0016】 前述接著劑用硬化性組成物可更含有聚有機倍半矽氧烷(A)以外的具有離子聚合性官能基之化合物(B)。

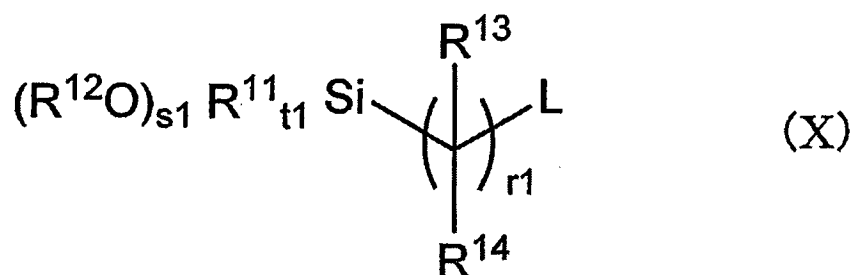
【0017】 前述接著劑用硬化性組成物中，前述化合物(B)的離子聚合性官能基可為選自由環氧環、氧雜環丁烷環、乙烯醚基及乙烯苯基所組成之群組中的至少一種。

【0018】 前述接著劑用硬化性組成物可更含有聚合穩定劑(C)。

【0019】 前述接著劑用硬化性組成物可更含有矽烷偶合劑(D)。

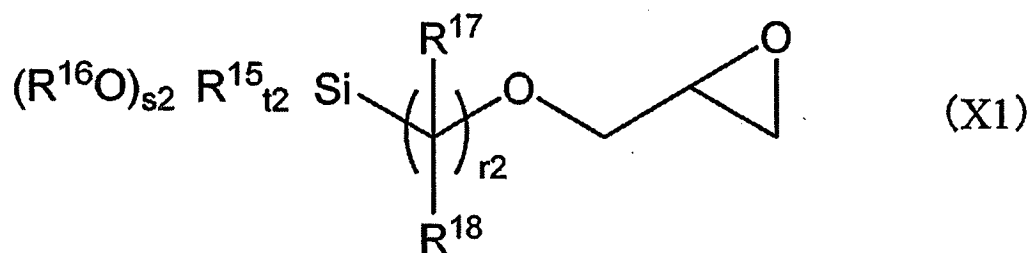
【0020】 前述接著劑用硬化性組成物中，前述矽烷

偶合劑(D)可含有下述式(X)所表示之化合物。



[式(X)中， $r1$  表示 4 至 20 的整數； $L$  表示含有選自由環氧基、氧雜環丁烷基及乙烯醚基所組成之群組中的至少 1 種基之基； $R^{11}$  及  $R^{12}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s1$  表示 1 至 3 的整數， $t1$  表示 0 至 2 的整數， $s1+t1$  為 3； $R^{13}$  及  $R^{14}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]

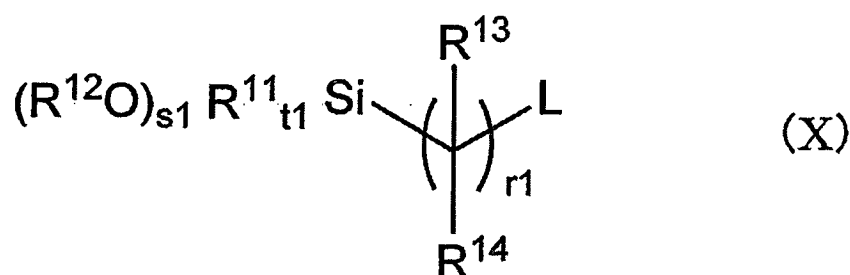
【0021】 前述接著劑用硬化性組成物中，前述矽烷偶合劑(D)可含有選自由下述式(X1)所表示之化合物以及下述式(X2)所表示之化合物所成群組中的至少 1 種之含環氧基矽烷化合物。



[式(X1)中， $r2$  表示 4 至 20 的整數； $R^{15}$  及  $R^{16}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s2$  表示 1 至 3 的整數， $t2$  表示 0 至 2 的整數， $s2+t2$  為 3； $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]

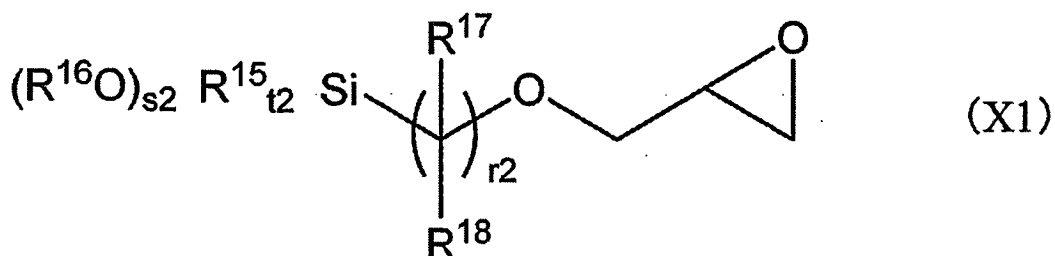


下述式(X)所表示之化合物。

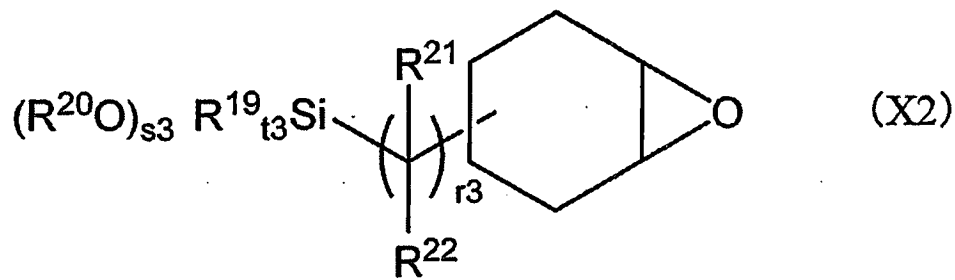


[式(X)中， $r1$  表示 4 至 20 的整數；L 表示含有選自由環氧基、氧雜環丁烷基及乙烯醚基所組成之群組中的至少 1 種基之基； $\text{R}^{11}$  及  $\text{R}^{12}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s1$  表示 1 至 3 的整數， $t1$  表示 0 至 2 的整數， $s1+t1$  為 3； $\text{R}^{13}$  及  $\text{R}^{14}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]

【0027】 前述接著片中，前述矽烷偶合劑(D)可含有選自由下述式(X1)所表示之化合物以及下述式(X2)所表示之化合物所成群組中的至少 1 種之含環氧基矽烷化合物。



[式(X1)中， $r2$  表示 4 至 20 的整數； $\text{R}^{15}$  及  $\text{R}^{16}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s2$  表示 1 至 3 的整數， $t2$  表示 0 至 2 的整數， $s2+t2$  為 3； $\text{R}^{17}$  及  $\text{R}^{18}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]



[式(X2)中， $r_3$  表示 4 至 20 的整數； $R^{19}$  及  $R^{20}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s_3$  表示 1 至 3 的整數， $t_3$  表示 0 至 2 的整數， $s_3+t_3$  為 3； $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]

【0028】 再者，本發明係提供一種積層物，其係於前述接著片的接著劑層上貼附有被接著層。

【0029】 再者，本發明係提供一種積層物，其係由 3 層以上所構成之積層物，且係具有 2 層被接著層與該等被接著層之間的接著層，

前述接著劑層為前述接著劑用硬化性組成物之硬化物的層。

【0030】 再者，本發明係提供一種具有前述積層物之裝置。

[發明之效果]

【0031】 當積層物中的接著層產生龜裂或剝離時，成為被接著層產生剝離，或是配線破壞之原因，結果成為具備有積層物之裝置的故障原因，但是具有上述構成之本發明之接著劑用硬化性組成物，由於能夠在低溫下硬化，且可形成具有優異的耐龜裂性、耐熱性、對被接著體之接著性及密著性之硬化物，故即使賦予冷熱衝擊，接著層亦

不會產生龜裂或剝離，可形成具有信賴度之裝置。再者，當使用本發明之接著劑用硬化性組成物或接著片所得到之積層物為半導體晶片的三維積層體時，由於與先前的半導體相比為高積體、省電力，因此若使用本發明之積層物，則可提供一面提升構裝密度並且為更小型且高性能之電子機器。

### 【圖式簡單說明】

#### 【0032】

第 1 圖為顯示硬化物之耐熱性的評估方法之說明圖(熱重分析結果之示意圖)。

第 2 圖為製造例 1 中所得得到之中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷之  $^1\text{H-NMR}$  圖。

第 3 圖為製造例 1 中所得得到之中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷之  $^{29}\text{Si-NMR}$  圖。

第 4 圖為製造例 2 中所得得到之本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷之  $^1\text{H-NMR}$  圖。

第 5 圖為製造例 2 中所得得到之本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷之  $^{29}\text{Si-NMR}$  圖。

第 6 圖為製造例 4 中所得得到之本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷之  $^1\text{H-NMR}$  圖。

第 7 圖為製造例 4 中所得得到之本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷之  $^{29}\text{Si-NMR}$  圖。

### 【實施方式】

#### 【0033】 [接著劑用硬化性組成物]

本發明之接著劑用硬化性組成物為含有聚有機倍半矽氧烷(A)作為必要成分之硬化性組成物(硬化性樹脂組成物)，該聚有機倍半矽氧烷(A)係具有含有離子聚合性官能基之倍半矽氧烷構成單元(單元結構)，特定結構的比率(T3體與 T2 體的比率，含有離子聚合性官能基之倍半矽氧烷構成單元的比率)被控制在特定範圍，且數量平均分子量及分子量分散度被控制在特定範圍。如後述般，本發明之接著劑用硬化性組成物更可含有後述之聚有機倍半矽氧烷(A)以外的具有離子聚合性官能基之化合物(B)、聚合穩定劑(C)、矽烷偶合劑(D)、或是聚合起始劑、溶劑或表面調整劑或是表面改質劑等其他成分。

【0034】 [聚有機倍半矽氧烷(A)]

本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)(倍半矽氧烷)，其特徵為：具有下述式(1)所表示之構成單元；且下述式(I)所表示之構成單元(有時稱為「T3 體」)與下述式(II)所表示之構成單元(有時稱為「T2 體」)之莫耳比[式(I)所表示之構成單元/式(II)所表示之構成單元；有記載為「T3 體/T2 體」之情形]為 20 以上 500 以下；下述式(1)所表示之構成單元及後述式(4)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率(總量)為 55 至 100 莫耳%；數量平均分子量為 2500 至 50000，分子量分散度[重量平均分子量/數量平均分子量]為 1.0 至 4.0。





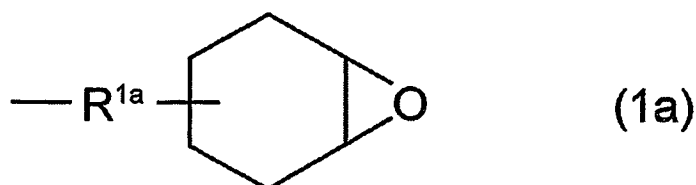
【0035】 上述式(1)所表示之構成單元，一般為 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 所表示之倍半矽氧烷構成單元(所謂 T 單元)。此外，上述式中的 R 表示氫原子或一價有機基，以下亦同。上述式(1)所表示之構成單元係藉由所對應之水解性三官能矽烷化合物(具體而言，例如後述之式(a)所表示之化合物)的水解及縮合反應而形成。

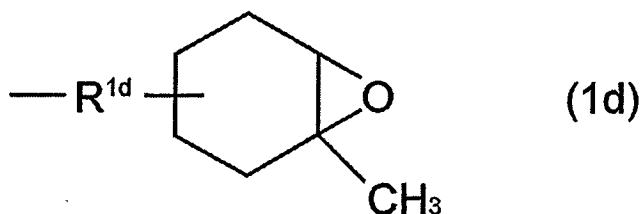
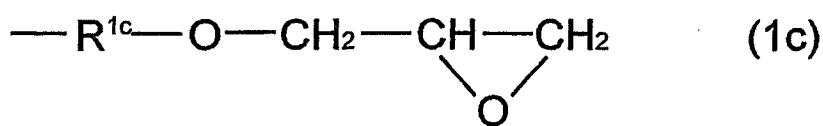
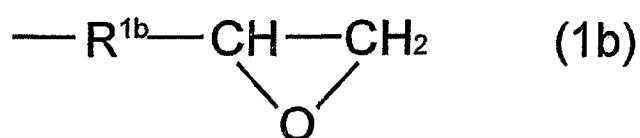
【0036】 式(1)中的  $\text{R}^1$ ，表示含有離子聚合性官能基之基(一價基)。亦即，本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)為於分子內至少具有離子聚合性官能基之聚合性化合物。

【0037】 上述離子聚合性官能基可列舉例如環氧基、氧雜環丁烷基、乙烯醚基、乙烯苯基等。

從接著劑用硬化性組成物的硬化性、硬化物的耐熱性、耐龜裂性之觀點而言，特佳為環氧基。

【0038】 含有上述環氧基之基可列舉出具有環氧乙烷環之一般所知或慣用之基，並無特別限定，從接著劑用硬化性組成物的硬化性、硬化物的耐熱性、耐龜裂性之觀點而言，較佳為下述式(1a)所表示之基、下述式(1b)所表示之基、下述式(1c)所表示之基、下述式(1d)所表示之基，尤佳為下述式(1a)所表示之基、下述式(1c)所表示之基，更佳為下述式(1a)所表示之基。





【0039】 上述式(1a)中， $R^{1a}$  表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基。直鏈或分枝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、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、十亞甲基等碳數 1 至 10 之直鏈或分枝鏈狀的伸烷基。其中，從硬化物的耐熱性、耐龜裂性或硬化性之觀點而言， $R^{1a}$  較佳為碳數 1 至 4 之直鏈狀的伸烷基、碳數 3 或 4 之分枝鏈狀的伸烷基，更佳為伸乙基、三亞甲基、伸丙基，又更佳為伸乙基、三亞甲基。

【0040】 上述式(1b)中， $R^{1b}$  表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基，可例示與  $R^{1a}$  相同之基。其中，從硬化物的耐熱性、耐龜裂性或硬化性之觀點而言， $R^{1b}$  較佳為碳數 1 至 4 之直鏈狀的伸烷基、碳數 3 或 4 之分枝鏈狀的伸烷基，更佳為伸乙基、三亞甲基、伸丙基，又更佳為伸乙基、三亞甲基。

【0041】 上述式(1c)中， $R^{1c}$  表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基，可例示與  $R^{1a}$  相同之基。其中，從硬化物的耐熱

性、耐龜裂性或硬化性之觀點而言， $R^{1c}$  較佳為碳數 1 至 4 之直鏈狀的伸烷基、碳數 3 或 4 之分枝鏈狀的伸烷基，更佳為伸乙基、三亞甲基、伸丙基，又更佳為伸乙基、三亞甲基。

【0042】 上述式(1d)中， $R^{1d}$  表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基，可例示與  $R^{1a}$  相同之基。其中，從硬化物的耐熱性、耐龜裂性或硬化性之觀點而言， $R^{1d}$  較佳為碳數 1 至 4 之直鏈狀的伸烷基、碳數 3 或 4 之分枝鏈狀的伸烷基，更佳為伸乙基、三亞甲基、伸丙基，又更佳為伸乙基、三亞甲基。

【0043】 式(1)中的  $R^1$  特佳為上述式(1a)所表示之基，且  $R^{1a}$  為伸乙基之基[其中為 2-(3',4'-環氧基環己基)乙基]。

【0044】 上述含有氧雜環丁烷基之基可列舉出具有氧雜環丁烷環之一般所知或慣用之基，並無特別限定，可列舉例如氧雜環丁烷基本身、烷基(較佳為碳數 1 至 10，尤佳為碳數 1 至 5 的烷基)的氫原子(通常為 1 個以上，較佳為 1 個氫原子)經氧雜環丁烷基取代而成之基。從接著劑用硬化性組成物的硬化性、硬化物的耐熱性、耐龜裂性之觀點而言，較佳為 3-氧雜環丁烷基、氧雜環丁烷-3-基甲基、3-乙基氧雜環丁烷-3-基甲基、2-(氧雜環丁烷-3-基)乙基、2-(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)乙基、3-(氧雜環丁烷-3-基甲氧基)丙基、3-(3-乙基氧雜環丁烷-3-基甲氧基)丙基等。

【0045】 上述含有乙烯醚基之基可列舉出具有乙烯醚基之一般所知或慣用之基，並無特別限定，可列舉例如乙烯醚基本身、烷基(較佳為碳數 1 至 10，尤佳為碳數 1 至 5 的烷基)的氫原子(通常為 1 個以上，較佳為 1 個氫原子)經乙烯醚基取代而成之基。從接著劑用硬化性組成物的硬化性、硬化物的耐熱性、耐龜裂性之觀點而言，較佳為乙烯氧基甲基、2-(乙烯氧基)乙基、3-(乙烯氧基)丙基等。

【0046】 上述含有乙烯苯基之基可列舉出具有乙烯苯基之一般所知或慣用之基，並無特別限定，可列舉例如乙烯苯基本身、烷基(較佳為碳數 1 至 10，尤佳為碳數 1 至 5 的烷基)的氫原子(通常為 1 個以上，較佳為 1 個氫原子)經乙烯苯基取代而成之基。從接著劑用硬化性組成物的硬化性、硬化物的耐熱性、耐龜裂性之觀點而言，較佳為 4-乙烯苯基、3-乙烯苯基、2-乙烯苯基等。

【0047】 式(1)中的  $R^{1a}$ ，較佳為含有環氧基之基，特佳為上述式(1a)所表示之基，且  $R^{1a}$  為伸乙基之基[其中為 2-(3',4'-環氧基環己基)乙基]。

【0048】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)可僅具有 1 種上述式(1)所表示之構成單元，或是具有 2 種以上上述式(1)所表示之構成單元。

【0049】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)，作為倍半矽氧烷構成單元  $[R^2SiO_{3/2}]$ ，除了上述式(1)所表示之構成單元以外，亦可具有下述式(2)所表示之構成單元。



【0050】 上述式(2)所表示之構成單元，一般為 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 所表示之倍半矽氧烷構成單元(T單元)。亦即，上述式(2)所表示之構成單元係藉由所對應之水解性三官能矽烷化合物(具體而言，例如後述式(b)所表示之化合物)的水解及縮合反應而形成。

【0051】 上述式(2)中的 $\text{R}^2$ ，表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基。上述芳基可列舉例如苯基、甲苯基、萘基等。上述芳烷基可列舉例如苄基、苯乙基等。上述環烷基可列舉例如環丁基、環戊基、環己基等。上述烷基可列舉例如甲基、乙基、丙基、正丁基、異丙基、異丁基、第二丁基、第三丁基、異戊基等直鏈或分枝鏈狀的烷基。上述烯基可列舉例如乙烯基、丙烯基、異丙烯基等直鏈或分枝鏈狀的烯基。

【0052】 上述取代芳基、取代芳烷基、取代環烷基、取代烷基、取代烯基可列舉出上述各個芳基、芳烷基、環烷基、烷基、烯基中之氫原子或主鏈骨架的一部分或全部，經選自由醚基、酯基、羰基、矽氧烷基、鹵素原子(氟原子等)、丙烯酸基、甲基丙烯酸基、巰基、胺基及羥基(羥基)所組成之群組中的至少1種取代而成之基。

【0053】 其中， $\text{R}^2$ 較佳為取代或未取代的芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基，更佳為取代或未取代的芳基，又更佳為苯基。

【0054】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中之上述各

倍半矽氧烷構成單元(式(1)所表示之構成單元、式(2)所表示之構成單元)的比率，可藉由用以形成此等構成單元之原料(水解性三官能矽烷)的組成來適當地調整。

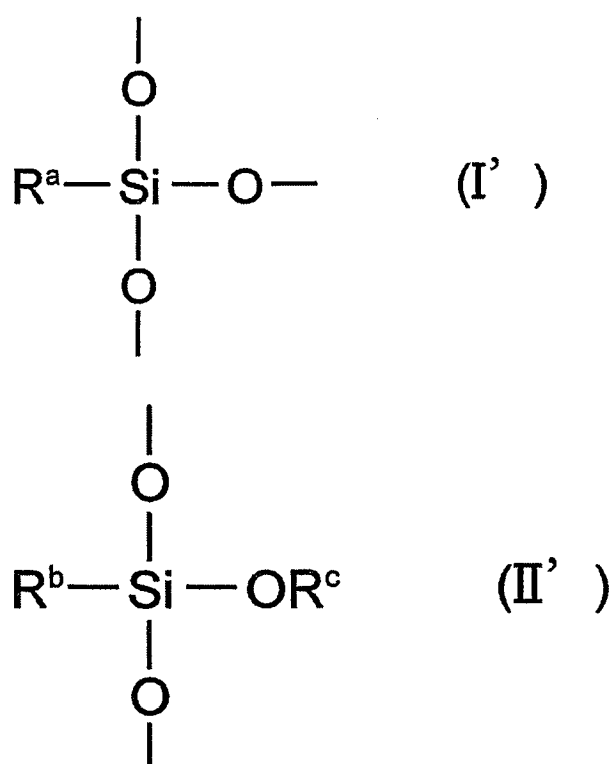
【0055】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)除了上述式(1)所表示之構成單元及以式(2)所表示之構成單元以外，更可具有選自由上述式(1)所表示之構成單元及式(2)所表示之構成單元以外的倍半矽氧烷構成單元  $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 、 $[\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}]$ 所表示之構成單元(所謂 M 單元)、 $[\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}]$ 所表示之構成單元(所謂 D 單元)及 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 所表示之構成單元(所謂 Q 單元)所組成之群組中的至少 1 種矽氧烷構成單元。上述式(1)所表示之構成單元及式(2)所表示之構成單元以外的倍半矽氧烷構成單元可列舉例如下述式(3)所表示之構成單元等。



【0056】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中之上述式(I)所表示之構成單元(T3 體)與上述式(II)所表示之構成單元(T2 體)之比率 $[\text{T3 體}/\text{T2 體}]$ ，如上述般為 20 以上 500 以下。上述比率 $[\text{T3 體}/\text{T2 體}]$ 的下限值較佳為 21，更佳為 23，又更佳為 25。藉由將上述比率 $[\text{T3 體}/\text{T2 體}]$ 設為 20 以上，可顯著地提升硬化物的耐熱性、耐龜裂性或接著性。另一方面，上述比率 $[\text{T3 體}/\text{T2 體}]$ 的上限值較佳為 100，更佳為 50，又更佳為 40。藉由將上述比率 $[\text{T3 體}/\text{T2 體}]$ 設為 500 以下，可提升接著劑用硬化性組成物中之與其他成分的相溶性，且亦抑制黏度，故變得容易處理，且容易作為接著

劑來塗佈。

【0057】 此外，更詳細地記載上述式(I)所表示之構成單元時，係下述式(I')所表示。再者，更詳細地記載上述式(II)所表示之構成單元時，係下述式(II')所表示。下述式(I')所表示之結構中與所示之矽原子鍵結之3個氧原子，分別與其他矽原子(式(I')中未顯示之矽原子)鍵結。另一方面，下述式(II')所表示之結構中位於所示之矽原子的上方與下方之2個氧原子，分別與其他矽原子(式(II')中未顯示之矽原子)鍵結。亦即，上述 T3 體及 T2 體皆為藉由所對應之水解性三官能矽烷化合物的水解及縮合反應而形成之構成單元(T 單元)。



【0058】 上述式(I)中的  $\text{R}^{\text{a}}$ (式(I')中的  $\text{R}^{\text{a}}$  亦同)及式(II)中的  $\text{R}^{\text{b}}$ (式(II')中的  $\text{R}^{\text{b}}$  亦同)分別表示含有離子聚合性官能基之基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷

基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、或氫原子。 $R^a$  及  $R^b$  的具體例可例示與上述式(1)中的  $R^1$ 、上述式(2)中的  $R^2$  為相同者。此外，式(I)中的  $R^a$  及式(II)中的  $R^b$  分別來自於使用為本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的原料之水解性三官能矽烷化合物中之與矽原子鍵結之基(烷氧基及鹵素原子以外的基；例如後述式(a)至(c)中的  $R^1$ 、 $R^2$ 、氫原子等)。

【0059】 上述式(II)中的  $R^c$ (式(II')中的  $R^c$  亦同)表示氫原子或碳數 1 至 4 的烷基。碳數 1 至 4 的烷基可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基等碳數 1 至 4 之直鏈或分枝鏈狀的烷基。一般而言，式(II)中之  $R^c$  的烷基係源自於使用為本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的原料之水解性三官能矽烷化合物中之形成烷氧基(例如後述作為  $X^1$  至  $X^3$  的烷氧基等)之烷基。

【0060】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中的上述比率[T3 體/T2 體]例如可藉由  $^{29}\text{Si-NMR}$  光譜測定來求取。 $^{29}\text{Si-NMR}$  光譜中，上述式(I)所表示之構成單元(T3 體)中的矽原子與上述式(II)所表示之構成單元(T2 體)中的矽原子，由於在不同位置(化學移位)上顯示信號(峰值)，故可藉由分別算出此等峰值之積分比來求取上述比率[T3 體/T2 體]。具體而言，例如當本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)具有上述式(1)所表示且  $R^1$  為 2-(3',4'-環氧基環己基)乙基之構成單元時，上述式(I)所表示之結構(T3 體)中之矽原子的信號於 -64 至 -70ppm 顯現，上述式(II)所表示之結構(T2 體)

中之矽原子的信號於 -54 至 -60ppm 顯現。因此，此時可藉由算出 -64 至 -70ppm 的信號(T3 體)與 -54 至 -60ppm 的信號(T2 體)之積分比，來求取上述比率[T3 體/T2 體]。即使是含有 R<sup>1</sup> 為 2-(3',4'-環氧基環己基)乙基以外的離子聚合性官能基之基，亦可同樣地求取比率[T3 體/T2 體]。

【0061】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的<sup>29</sup>Si-NMR 光譜例如可藉由下述裝置及條件來測定。

測定裝置：商品名稱「JNM-ECA500NMR」(日本電子股份有限公司製)

溶劑：氘氯仿(deuteriochloroform)

積算次數：1800 次

測定溫度：25℃

【0062】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的上述比率[T3 體/T2 體]為 20 以上 500 以下，意指於本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中，相對於 T3 體，T2 體的存在量相對較少，更為進行矽醇的水解及縮合反應之意。如此之 T2 體可列舉例如下述式(4)所表示之構成單元、下述式(5)所表示之構成單元、下述式(6)所表示之構成單元等。下述式(4)中的 R<sup>1</sup> 及下述式(5)中的 R<sup>2</sup>，分別與上述式(1)中的 R<sup>1</sup> 及上述式(2)中的 R<sup>2</sup> 相同，下述式(4)至(6)中的 R<sup>o</sup> 與式(II)中的 R<sup>o</sup> 相同，表示氫原子或碳數 1 至 4 的烷基。



【0063】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)可具有籠型、不完全籠型、階梯型、無規型中任一種之倍半矽氧烷結構，亦可組合具有此等倍半矽氧烷結構的2種以上。

【0064】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中，上述式(1)所表示之構成單元及上述式(4)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量[全矽氧烷構成單元；M單元、D單元、T單元及Q單元的全量](100莫耳%)之比率(總量)，如上述般為55至100莫耳%，較佳為65至100莫耳%，又更佳為80至99莫耳%。藉由將上述比率設為55莫耳%以上，可提升接著劑用硬化性組成物的硬化性，再者，硬化物的耐熱性、耐龜裂性或接著性顯著地變高。此外，本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中之各矽氧烷構成單元例如可藉由原料的組成或NMR光譜測定等來算出。

【0065】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中，上述式(2)所表示之構成單元及上述式(5)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量[全矽氧烷構成單元；M單元、D單元、T單元及Q單元的全量](100莫耳%)之比率(總量)並無特別限定，較佳為0至70莫耳%，更佳為0至60莫耳%，又更佳為0至40莫耳%，特佳為1至15莫耳%。藉由將上述比率設為70莫耳%以下，可相對地增多式(1)所表示之構成單元及式(4)所表示之構成單元的比率，因而可提升接著劑用硬化性組成物的硬化性，且硬化物的耐熱性、耐龜裂性或接著性有變得更高之傾向。另一方面，藉由將上述比率設為1莫耳%以上，硬化物的氣體阻隔性有提升

之傾向。

【0066】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中，上述式(1)所表示之構成單元、上述式(2)所表示之構成單元、上述式(4)所表示之構成單元及以上述式(5)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量[全矽氧烷構成單元；M單元、D單元、T單元及Q單元的全量](100莫耳%)之比率(總量)並無特別限定，較佳為60至100莫耳%，更佳為70至100莫耳%，又更佳為80至100莫耳%，藉由將上述比率設為60莫耳%以上，硬化物的耐熱性、耐龜裂性或接著性有變得更高之傾向。

【0067】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之依據凝膠滲透層析法所測得之經標準聚苯乙烯換算的數量平均分子量( $M_n$ )，如上述般為2500至50000，較佳為2800至10000，更佳為3000至8000。藉由將數量平均分子量設為2500以上，硬化物的耐熱性、耐龜裂性、接著性更為提升。另一方面，藉由將數量平均分子量設為50000以下，可提升接著劑用硬化性組成物中與其他成分的相溶性，且硬化物的耐熱性、耐龜裂性更為提升。

【0068】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之依據凝膠滲透層析法所測得之經標準聚苯乙烯換算的分子量分散度( $M_w/M_n$ )，如上述般為1.0至4.0，較佳為1.1至3.0，更佳為1.2至2.5。藉由將分子量分散度設為4.0以下，硬化物的耐熱性、耐龜裂性、接著性更為提升。另一方面，藉由將分子量分散度設為1.1以上，容易成為液狀，操作性

有提升之傾向。

【0069】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的數量平均分子量、分子量分散度可藉由下述裝置及條件來測定。

測定裝置：商品名稱「LC-20AD」(島津製作所股份有限公司製)

管柱：Shodex KF-801×2 根、KF-802 及 KF-803(昭和電工股份有限公司製)

測定溫度：40℃

溶離液：THF、試樣濃度 0.1 至 0.2 重量%

檢測器：UV-VIS 檢測器(商品名稱「SPD-20A」、島津製作所股份有限公司製)

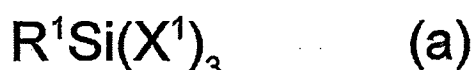
分子量：經標準聚苯乙烯換算

【0070】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)於空氣環境下的 5%重量減少溫度( $T_{d5}$ )並無特別限定，較佳為 330℃ 以上(例如 330 至 450℃)，更佳為 340℃ 以上，又更佳為 350℃ 以上。藉由使 5%重量減少溫度( $T_{d5}$ )成為 330℃ 以上，硬化物的耐熱性有更為提升之傾向。尤其是，藉由使本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)成為上述比率[T3 體/T2 體]為 20 以上 500 以下，數量平均分子量為 2500 至 50000，分子量分散度為 1.0 至 4.0 者，可將該 5%重量減少溫度控制在 330℃ 以上。此外，5%重量減少溫度為以一定的升溫速度加熱時，加熱前的重量減少 5%之時間點下的溫度，為耐熱性的指標。上述 5%重量減少溫度可藉由 TGA (Thermogravimetric Analysis；熱重分析)，於空氣環境下

以升溫速度 5°C /分鐘的條件進行測定。

【0071】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)可藉由一般所知或慣用之聚矽氧烷的製造方法來製造，並無特別限定，例如可藉由使 1 種或 2 種以上的水解性矽烷化合物進行水解及縮合之方法來製造。惟上述水解性矽烷化合物，必須使用用以形成上述式(1)所表示之構成單元之水解性三官能矽烷化合物(下述式(a)所表示之化合物)，作為必要的水解性矽烷化合物。

【0072】 更具體而言，例如使本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中之用以形成倍半矽氧烷構成單元(T單元)之水解性矽烷化合物之下述式(a)所表示之化合物，以及因應所需進一步使下述式(b)所表示之化合物、下述式(c)所表示之化合物進行水解及縮合之方法，藉此可製造本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)。



【0073】 上述式(a)所表示之化合物為形成本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中之式(1)所表示之構成單元之化合物。式(a)中的  $\text{R}^1$ ，與上述式(1)中的  $\text{R}^1$  相同，表示含有離子聚合性官能基之基。亦即，式(a)中的  $\text{R}^1$ ，較佳為上述式(1a)所表示之基、上述式(1b)所表示之基、上述式(1c)所表示之基、上述式(1d)所表示之基，更佳為上述式(1a)所表示之基、上述式(1c)所表示之基，又更佳為上述式(1a)所表示

之基，特佳為上述式(1a)所表示之基，且  $R^{1a}$  為伸乙基之基 [其中為 2-(3',4'-環氧基環己基)乙基]。

【0074】 上述式(a)中的  $X^1$  表示烷氧基或鹵素原子。 $X^1$  中的烷氧基可列舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基等碳數 1 至 4 的烷氧基等。再者， $X^1$  中的鹵素原子可列舉例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。其中， $X^1$  較佳為烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基。3 個  $X^1$  可分別相同或相異。

【0075】 上述式(b)所表示之化合物為形成本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中之式(2)所表示之構成單元之化合物。式(b)中的  $R^2$ ，與上述式(2)中的  $R^2$  相同，表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基。式(b)中的  $R^2$  較佳為取代或未取代的芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基，更佳為取代或未取代的芳基，又更佳為苯基。

【0076】 上述式(b)中的  $X^2$  表示烷氧基或鹵素原子。 $X^2$  的具體例可列舉出作為  $X^1$  所例示者。其中， $X^2$  較佳為烷氧基，更佳為甲氧基、乙氧基。此外，3 個  $X^2$  可分別相同或相異。

【0077】 上述式(c)所表示之化合物為形成本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中之式(3)所表示之構成單元之化合物。上述式(c)中的  $X^3$  表示烷氧基或鹵素原子。 $X^3$  的具體例可列舉出作為  $X^1$  所例示者。其中， $X^3$  較佳為烷氧基，

更佳為甲氧基、乙氧基。此外，3 個  $X^3$  可分別相同或相異。

【0078】 上述水解性矽烷化合物可併用上述式(a)至(c)所表示之化合物以外之水解性矽烷化合物。可列舉例如上述式(a)至(c)所表示之化合物以外之水解性三官能矽烷化合物、形成 M 單元之水解性單官能矽烷化合物、形成 D 單元之水解性二官能矽烷化合物、形成 Q 單元之水解性四官能矽烷化合物等。

【0079】 上述水解性矽烷化合物的使用量或組成可因應所期望之本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的結構來適當地調整。例如，上述式(a)所表示之化合物的使用量並無特別限定，相對於所使用之水解性矽烷化合物的全量(100 莫耳%)，較佳為 55 至 100 莫耳%，更佳為 65 至 100 莫耳%，又更佳為 80 至 99 莫耳%。

【0080】 再者，上述式(b)所表示之化合物的使用量並無特別限定，相對於所使用之水解性矽烷化合物的全量(100 莫耳%)，較佳為 0 至 70 莫耳%，更佳為 0 至 60 莫耳%，又更佳為 0 至 40 莫耳%，特佳為 1 至 15 莫耳%。

【0081】 再者，式(a)所表示之化合物與式(b)所表示之化合物相對於所使用之水解性矽烷化合物的全量(100 莫耳%)之比率(總量的比率)並無特別限定，較佳為 60 至 100 莫耳%，更佳為 70 至 100 莫耳%，又更佳為 80 至 100 莫耳%。

【0082】 再者，當併用 2 種以上作為上述水解性矽烷化合物時，此等水解性矽烷化合物的水解及縮合反應可

同時進行亦可逐次進行。逐次進行上述反應時，進行反應之順序並無特別限定。

【0083】 上述水解性矽烷化合物的水解及縮合反應可以 1 階段進行，亦可分為 2 階段以上進行，但為了有效率地製造本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)，較佳係以 2 階段以上(較佳為 2 階段)進行水解及縮合反應。以下針對以 2 階段進行水解性矽烷化合物的水解及縮合反應之態樣進行說明，但本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的製造方法並不限定於此。

【0084】 以 2 階段進行本發明之水解及縮合反應時，較佳是於第 1 段水解及縮合反應中，得到上述比率[T3 體/T2 體]為 5 以上且未達 20，數量平均分子量為 1000 至 3000 之聚有機倍半矽氧烷(以下稱為「中間物聚有機倍半矽氧烷」)，於第 2 段中，使該中間物聚有機倍半矽氧烷更進行水解及縮合反應，藉此可得到本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)。

【0085】 第 1 段水解及縮合反應可在溶劑的存在下進行，亦可在不存在下進行。其中較佳是在溶劑的存在下進行。上述溶劑可列舉例如苯、甲苯、二甲苯、乙基苯等芳香族烴；二乙醚、二甲氧基乙烷、四氫呋喃、二噁烷等醚；丙酮、丁酮、甲基異丁酮等酮；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸異丙酯、乙酸丁酯等酯；N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等醯胺；乙腈、丙腈、苯腈等腈；甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等醇等。其中，上述溶劑較佳為酮、醚。溶

劑可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

【0086】 第 1 段水解及縮合反應中之溶劑的使用量並無特別限定，相對於水解性矽烷化合物的全量 100 重量份，可於 0 至 2000 重量份的範圍內，因應期望的反應時間等進行適當地調整。

【0087】 第 1 段水解及縮合反應，較佳係在觸媒及水的存在下進行。上述觸媒可為酸觸媒亦可為鹼觸媒，為了抑制環氧基等離子聚合性官能基的分解，較佳為鹼觸媒。上述酸觸媒可列舉例如鹽酸、硫酸、硝酸、磷酸、硼酸等之礦酸；磷酸酯；乙酸、甲酸、三氟乙酸等羧酸；甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸、對甲苯磺酸等磺酸；活性黏土等固體酸；氯化鐵等路易斯酸等。上述鹼觸媒可列舉例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銻等鹼金屬的氫氧化物；氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鋇等鹼土類金屬的氫氧化物；碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銻等鹼金屬的碳酸鹽；碳酸鎂等鹼土類金屬的碳酸鹽；碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、碳酸氫銻等鹼金屬的碳酸氫鹽；乙酸鋰、乙酸鈉、乙酸鉀、乙酸銻等鹼金屬的有機酸鹽(例如乙酸鹽)；乙酸鎂等鹼土類金屬的有機酸鹽(例如乙酸鹽)；甲氧化鋰、甲氧化鈉、乙氧化鈉、異丙氧化鈉、乙氧化鉀、第三丁氧化鉀等鹼金屬的烷氧化物；苯氧化鈉等鹼金屬的苯氧化物；三乙胺、N-甲基哌啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯等之胺類(第三胺等)；吡啶、2,2'-雙吡啶、1,10-菲啉(1,10-Phenanthroline)

等含氮芳香族雜環化合物等。觸媒可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。再者，觸媒亦可在溶解或分散於水或溶劑等狀態下使用。

【0088】 第 1 段水解及縮合反應中之上述觸媒的使用量並無特別限定，相對於水解性矽烷化合物的全量 1 莫耳，可於 0.002 至 0.200 莫耳的範圍內適當地調整。

【0089】 第 1 段水解及縮合反應時之水的使用量並無特別限定，相對於水解性矽烷化合物的全量 1 莫耳，可於 0.5 至 20 莫耳的範圍內適當地調整。

【0090】 第 1 段水解及縮合反應中之上述水的添加方法並無特別限定，可一次添加所使用之水的全量(全部使用量)，亦可逐次地添加。逐次地添加時，可連續地添加或間歇地添加。

【0091】 第 1 段水解及縮合反應的反應條件，特別重要的是選擇使中間物聚有機倍半矽氧烷中的上述比率 [T3 體/T2 體] 成為 5 以上且未達 20 之反應條件。第 1 段水解及縮合反應的反應溫度並無特別限定，較佳為 40 至 100 °C，更佳為 45 至 80 °C。藉由將反應溫度控制在上述範圍，係有將上述比率 [T3 體/T2 體] 更有效率地控制在 5 以上且未達 20 之傾向。再者，第 1 段水解及縮合反應的反應時間並無特別限定，較佳為 0.1 至 10 小時，更佳為 1.5 至 8 小時。再者，第 1 段水解及縮合反應可在常壓下進行，亦可在加壓下或減壓下進行。此外，進行第 1 段水解及縮合反應時之環境氣體並無特別限定，可在氮環境、氬環境等之

惰性氣體環境下，或是空氣下等氧氣存在下等中的任一  
種，但較佳係在惰性氣體環境下。

【0092】 藉由上述第 1 段水解及縮合反應，可得到  
中間物聚有機倍半矽氧烷。於上述第 1 段水解及縮合反應  
的結束後，為了抑制環氧基的開環等離子聚合性官能基的  
分解，較佳係將觸媒中和。再者，例如可藉由水洗、酸洗  
淨、鹼洗淨、過濾、濃縮、蒸餾、萃取、晶析、再結晶、  
管柱層析等分離手段，或是組合此等之分離手段等，將中  
間物聚有機倍半矽氧烷分離精製。

【0093】 對藉由第 1 段水解及縮合反應所得到之中  
間物聚有機倍半矽氧烷賦予第 2 段水解及縮合反應，製造  
本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)。

第 2 段水解及縮合反應可在溶劑的存在下進行，亦可  
在不存在下進行。在溶劑的存在下進行第 2 段水解及縮合  
反應時，可使用第 1 段水解及縮合反應中所列舉之溶劑。  
作為第 2 段水解及縮合反應的溶劑者，可直接使用含有第  
1 段水解及縮合反應的反應溶劑、萃取溶劑等之中間物聚  
有機倍半矽氧烷，亦可使用餾除一部分者。此外，溶劑可  
單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上而使用。

【0094】 於第 2 段水解及縮合反應中使用溶劑時，  
該使用量並無特別限定，相對於中間物聚有機倍半矽氧烷  
100 重量份，可於 0 至 2000 重量份的範圍內，因應期望的  
反應時間等進行適當地調整。

【0095】 第 2 段水解及縮合反應，較佳係在觸媒及

水的存在下進行。上述觸媒可使用第 1 段水解及縮合反應中所列舉之觸媒，為了抑制環氧基等離子聚合性官能基的分解，較佳為鹼觸媒，又更佳為氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化銫等鹼金屬的氫氧化物；碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸銫等鹼金屬的碳酸鹽。觸媒可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上而使用。再者，觸媒亦可在溶解或分散於水或溶劑等狀態下使用。

【0096】 第 2 段水解及縮合反應中之上述觸媒的使用量並無特別限定，相對於中間物聚有機倍半矽氧烷(1000000ppm)，較佳可於 0.01 至 10000ppm，更佳於 0.1 至 1000ppm 的範圍內適當地調整。

【0097】 第 2 段水解及縮合反應時之水的使用量並無特別限定，相對於中間物聚有機倍半矽氧烷(1000000ppm)，較佳可於 10 至 100000ppm，更佳於 100 至 20000ppm 的範圍內適當地調整。水的使用量大於 100000ppm 時，聚有機倍半矽氧烷(A)的比率[T3 體/T2 體]或數量平均分子量，有不容易控制在預定範圍之傾向。

【0098】 第 2 段水解及縮合反應中之上述水的添加方法並無特別限定，可一次添加所使用之水的全量(全部使用量)，或是逐次地添加。逐次地添加時，可連續地添加或間歇地添加。

【0099】 第 2 段水解及縮合反應的反應條件，特別重要的是選擇使本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)中的上述比率[T3 體/T2 體]成為 20 以上 50 以下，數量平均分子量

成為 2500 至 50000 之反應條件。第 2 段水解及縮合反應的反應溫度係因所使用之觸媒而變動，並無特別限定，較佳為 5 至 200°C，更佳為 30 至 100°C。藉由將反應溫度控制在上述範圍，係有將上述比率[T3 體/T2 體]、數量平均分子量更有效率地控制在期望範圍之傾向。再者，第 2 段水解及縮合反應的反應時間並無特別限定，較佳為 0.5 至 1000 小時，更佳為 1 至 500 小時。

再者，一面於上述反應溫度的範圍內進行水解及縮合反應一面適時地進行取樣，一面監控上述比率[T3 體/T2 體]、數量平均分子量一面進行反應，藉此亦可得到具有期望的比率[T3 體/T2 體]、數量平均分子量之本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)。

【0100】 第 2 段水解及縮合反應可在常壓下進行，亦可在加壓下或減壓下進行。此外，進行第 2 段水解及縮合反應時之環境氣體並無特別限定，例如可為氦環境、氬環境等惰性氣體環境下，亦可為空氣下等氧氣存在下等中的任一種，但較佳係在惰性氣體環境下。

【0101】 藉由上述第 2 段水解及縮合反應，可得到本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)。於上述第 2 段水解及縮合反應的結束後，為了抑制環氧基的開環等離子聚合性官能基的分解，較佳係將觸媒中和。再者，例如可藉由水洗、酸洗淨、鹼洗淨、過濾、濃縮、蒸餾、萃取、晶析、再結晶、管柱層析等之分離手段，或是組合此等分離手段等，將本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)分離精製。

【0102】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)，由於具有上述構成，所以含有該聚有機倍半矽氧烷(A)作為必要成分之接著劑用硬化性組成物，能夠在低溫下硬化，且可形成具有高耐熱性、耐龜裂性(或耐冷熱衝擊性)，且對被接著體之接著性及密著性優異之硬化物。

【0103】 本發明之接著劑用硬化性組成物中，本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

【0104】 本發明之接著劑用硬化性組成物中之本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的含量(調配量)並無特別限定，相對於扣除溶劑之接著劑用硬化性組成物的全量(100 重量%)，較佳為 70 重量%以上且未達 100 重量%，更佳為 80 至 99.8 重量%，又更佳為 90 至 99.5 重量%。藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的含量設為 70 重量%以上，硬化物的耐熱性、耐龜裂性或接著性有更為提升之傾向。另一方面，藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的含量設為未達 100 重量%，可含有硬化觸媒，藉此具有可更有效率地進行接著劑用硬化性組成物的硬化之傾向。

【0105】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)相對於本發明之接著劑用硬化性組成物所含有之聚合性化合物的全量(100 重量%)之比率並無特別限定，較佳為 30 至 100 重量%，更佳為 35 至 98 重量%，又更佳為 40 至 95 重量%。藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的含量構成為 30 重量%以上，硬化物的耐熱性有更為提升之傾向。

【0106】 本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)相對於本發明之接著劑用硬化性組成物所含有之硬化性化合物的全量(100 重量%)之比率並無特別限定，較佳為 30 至 100 重量%，更佳為 35 至 100 重量%，又更佳為 40 至 100 重量%。藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的含量設為 30 重量%以上，硬化物的耐熱性有更為提升之傾向。

【0107】 [聚有機倍半矽氧烷(A)以外的具有離子聚合性官能基之化合物(B)]

本發明之接著劑用硬化性組成物除了上述聚有機倍半矽氧烷(A)之外，亦可含有聚有機倍半矽氧烷(A)以外的具有離子聚合性官能基之化合物(B)(以下有時僅稱為「聚合性化合物(B)」)。藉由使本發明之接著劑用硬化性組成物含有聚合性化合物(B)，硬化物的耐龜裂性有提升之傾向。

【0108】 本發明之聚合性化合物(B)所具有之「離子聚合性官能基」，只要具有聚合性即可，並無特別限定，可列舉例如環氧環、氧雜環丁烷環、乙烯醚基、乙烯苯基等，從硬化物的耐龜裂性提升之觀點而言，更佳為環氧環。

【0109】 本發明之聚合性化合物(B)可含有上述離子聚合性官能基的 1 種，亦可為組合 2 種以上含有者。

【0110】 本發明之聚合性化合物(B)於 1 分子內所具有之上述離子聚合性官能基的數目並無特別限定，較佳為 1 至 50 個，更佳為 1 至 30 個，又更佳為 2 至 20 個。

【0111】 本發明之聚合性化合物(B)可為低分子化合物，亦可為單體成分所聚合成之高分子化合物。

本發明之聚合性化合物(B)的分子量(於高分子化合物時為重量平均分子量)並無特別限定，從硬化物的耐龜裂性提升之觀點而言，較佳為 200 至 500000，更佳為 300 至 100000。

本發明之聚合性化合物(B)的重量平均分子量可藉由與上述聚有機倍半矽氧烷(A)為相同之方法進行測定。

【0112】 本發明之聚合性化合物(B)的離子聚合性官能基當量並無特別限定，從硬化物的耐龜裂性提升之觀點而言，較佳為 100 至 100000，更佳為 150 至 50000。

本發明之聚合性化合物(B)的離子聚合性官能基當量，意指每 1 個官能基之化合物的分子量(於高分子化合物時為重量平均分子量)，可藉由一般所知的方法進行測定。例如當離子聚合性官能基為環氧環時，可藉由依據 JIS K 7236:2001(環氧樹脂之環氧當量的求取法)之方法來測定。

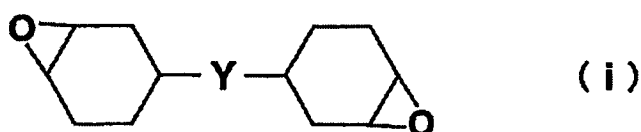
【0113】 具有環氧環之聚合性化合物(B)可使用上述聚有機倍半矽氧烷(A)以外之於分子內具有 1 個以上的環氧基(環氧乙烷環)之一般所知或慣用的化合物，並無特別限定，可列舉例如脂環式環氧化合物(脂環式環氧樹脂)、芳香族環氧化合物(芳香族環氧樹脂)、脂肪族環氧化合物(脂肪族環氧樹脂)等。

【0114】 上述脂環式環氧化合物可列舉出於分子內具有 1 個以上的脂環與 1 個以上的環氧基之一般所知或慣用的化合物，並無特別限定，可列舉例如(1)於分子內具有由構成脂環之相鄰接的 2 個碳原子與氧原子所構成之環氧

基(稱為「脂環環氧基」)之化合物；(2)環氧基以單鍵直接鍵結於脂環之化合物；(3)於分子內具有脂環及環氧丙基醚基之化合物(環氧丙基醚型環氧化合物)等。

【0115】 上述(1)於分子內具有脂環環氧基之化合物可列舉出下述式(i)所表示之化合物。

【0116】



【0117】 上述式(i)中，Y 表示單鍵或連結基(具有 1 個以上原子之二價基)。上述連結基可列舉例如二價烴基、碳-碳雙鍵的一部分或全部經環氧化之伸烯基、羰基、醚鍵、酯鍵、碳酸酯基、醯胺基、連結複數個此等之基等。

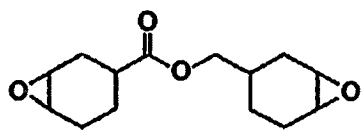
【0118】 上述二價烴基可列舉出碳數 1 至 18 之直鏈或分枝鏈狀的伸烷基、二價脂環式烴基等。碳數 1 至 18 之直鏈或分枝鏈狀的伸烷基可列舉例如亞甲基、甲基亞甲基、二甲基亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基等。上述二價脂環式烴基可列舉例如 1,2-伸環戊基、1,3-伸環戊基、亞環戊基、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、亞環己基等之二價伸環烷基(包含亞環烷基)等。

【0119】 上述碳-碳雙鍵的一部分或全部經環氧化之伸烯基(有稱為「環氧化伸烯基」之情形)中的伸烯基可列舉例如伸乙烯基、伸丙烯基、1-伸丁烯基、2-伸丁烯基、伸丁二烯基、伸戊烯基、伸己烯基、伸庚烯基、伸辛烯基等碳數 2 至 8 之直鏈或分枝鏈狀的伸烯基等。尤其是，上

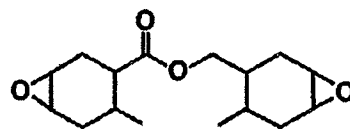
述環氧化伸烯基，較佳為全部碳-碳雙鍵經環氧化之伸烯基，更佳為全部碳-碳雙鍵經環氧化之碳數 2 至 4 的伸烯基。

【0120】 上述式(i)所表示之脂環式化合物的代表例可列舉出(3,4,4',4'-二環氧基)雙環己基、下述式(i-1)至(i-10)所表示之化合物等。此外，下述式(i-5)、(i-7)中的 1、m 分別表示 1 至 30 的整數。下述式(i-5)中的 R' 為碳數 1 至 8 的伸烷基，其中較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基等碳數 1 至 3 之直鏈或分枝鏈狀的伸烷基。下述式(i-9)、(i-10)中的 n1 至 n6，分別表示 1 至 30 的整數。再者，上述式(i)所表示之脂環式化合物，其他可列舉例如 2,2-雙(3,4-環氧基環己基)丙烷、1,2-雙(3,4-環氧基環己基)乙烷、2,3-雙(3,4-環氧基環己基)環氧乙烷、雙(3,4-環氧基環己基甲基)醚等。

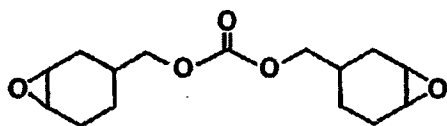
【0121】



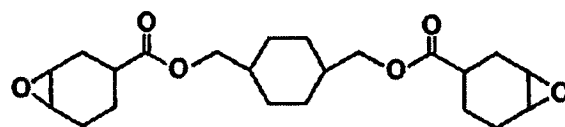
(i-1)



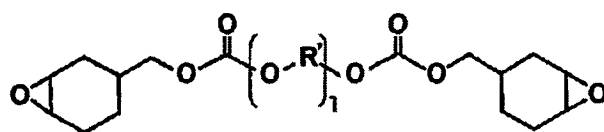
(i-2)



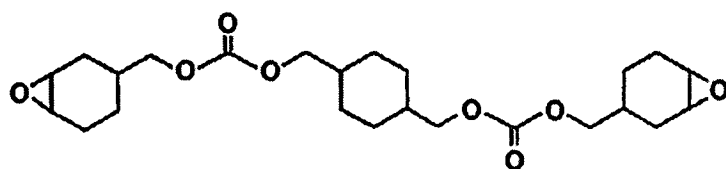
(i-3)



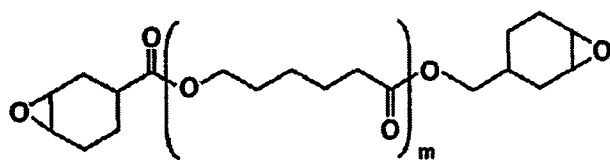
(i-4)



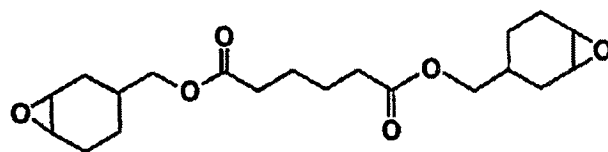
(i-5)



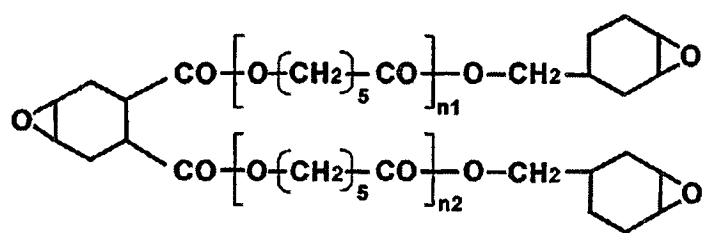
(i-6)



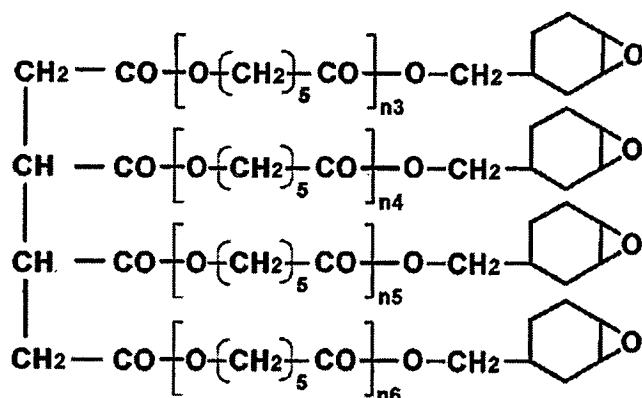
(i-7)



(i-8)



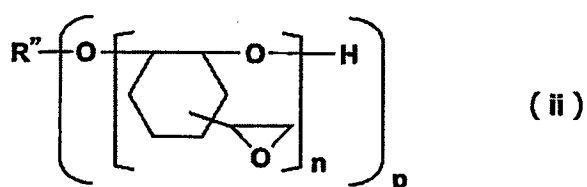
(i-9)



(i-10)

【0122】 上述(2)環氧基以單鍵直接鍵結於脂環之化合物可列舉例如下述式(ii)所表示之化合物。

【0123】



(ii)

【0124】 上述式(ii)中，R''為從 p 元醇的結構式中扣除 p 個羥基(-OH)後之基(p 價有機基)，p、n 分別表示自然數。p 元醇[R''(OH)<sub>p</sub>]可列舉出 2,2-雙(羥基甲基)-1-丁醇等多元醇(碳數 1 至 15 的醇等)等。p 較佳為 1 至 6，n 較佳為 1 至 30。p 為 2 以上時，各()內(外側的括弧內)的基中之 n 可為相同亦可相異。上述式(ii)所表示之化合物，具體可列舉出 2,2-雙(羥基甲基)-1-丁醇的 1,2-環氧基-4-(2-環氧乙

烷基)環己烷加成物[例如商品名「EHPE3150」(Daicel 股份有限公司製)等]等。

【0125】 上述(3)於分子內具有脂環及環氧丙基醚基之化合物可列舉例如脂環式醇(尤其是脂環式多元醇)的環氧丙基醚。詳細而言，可列舉例如 2,2-雙[4-(2,3-環氧基丙氧基)環己基]丙烷、2,2-雙[3,5-二甲基-4-(2,3-環氧基丙氧基)環己基]丙烷等將雙酚 A 型環氧化合物氫化而成之化合物(氫化雙酚 A 型環氧化合物)；雙[鄰,鄰-(2,3-環氧基丙氧基)環己基]甲烷、雙[鄰,對-(2,3-環氧基丙氧基)環己基]甲烷、雙[對,對-(2,3-環氧基丙氧基)環己基]甲烷、雙[3,5-二甲基-4-(2,3-環氧基丙氧基)環己基]甲烷等將雙酚 F 型環氧化合物氫化而成之化合物(氫化雙酚 F 型環氧化合物)；氫化雙酚型環氧化合物；氫化酚-酚醛型環氧化合物；氫化甲酚-酚醛型環氧化合物；雙酚 A 之氫化甲酚-酚醛型環氧化合物；氫化萘型環氧化合物；從三酚甲烷所得到之環氧化合物的氫化環氧化合物；下述芳香族環氧化合物的氫化環氧化合物等。

【0126】 上述芳香族環氧化合物可列舉例如藉由雙酚類[例如雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、萘雙酚等]與表鹵醇(epihalohydrin)之縮合反應所得到之表雙型環氧丙基醚型環氧樹脂；藉由使此等表雙型環氧丙基醚型環氧樹脂與上述雙酚類進一步進行加成反應所得到之高分子量表雙型環氧丙基醚型環氧樹脂；將使酚類[例如酚、C<sub>1-9</sub> 烷基酚、二甲苯酚、間苯二酚、兒茶酚、雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S 等]

與醛[例如甲醛、乙醛、苯甲醛、羥基苯甲醛、柳醛等]進行縮合反應所得到之多元醇類，進一步與表鹵醇進行縮合反應所得到之酚醛-烷基型環氧丙基醚型環氧樹脂；環氧丙基在萸環的 9 號位上鍵結有 2 個酚骨架且從此等酚骨架的羥基中扣除氫原子後之氧原子，直接或通過伸烷氧基而分別鍵結環氧丙基而成之環氧化合物等。

【0127】 上述脂肪族環氧化合物可列舉例如不具有  $q$  價的環狀結構之醇( $q$  為自然數)的環氧丙基醚；一元或多元羧酸[例如乙酸、丙酸、丁酸、硬脂酸、己二酸、癸二酸、順丁烯二酸、伊康酸等]的環氧丙基醚；環氧化亞麻仁油、環氧化大豆油、環氧化蓖麻油等具有雙鍵之油脂的環氧化物；環氧化聚丁二烯等聚烯烴的(包含聚烷二烯)的環氧化物等。上述不具有  $q$  價的環狀結構之醇可列舉例如甲醇、乙醇、1-丙醇、異丙醇、1-丁醇等一元醇；乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇等二元醇；甘油、二甘油、丁四醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇、山梨醇等三元以上的多元醇等。再者， $q$  元醇可為聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚烯烴多元醇等。

【0128】 具有氧雜環丁烷環之聚合性化合物(B)可列舉出於分子內具有 1 個以上氧雜環丁烷環之一般所知或慣用的化合物，並無特別限定，可列舉例如 3,3-雙(乙烯氧基甲基)氧雜環丁烷、3-乙基-3-(羥基甲基)氧雜環丁烷、3-乙

基-3-(2-乙基己氧基甲基)氧雜環丁烷、3-乙基-3-[(苯氧基)甲基]氧雜環丁烷、3-乙基-3-(己氧基甲基)氧雜環丁烷、3-乙基-3-(氯甲基)氧雜環丁烷、3,3-雙(氯甲基)氧雜環丁烷、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、雙{[1-乙基(3-氧雜環丁烷基)]甲基}醚、4,4'-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲氧基甲基]雙環己基、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲氧基甲基]環己烷、1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲氧基]甲基}苯、3-乙基-3-{[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]甲基}氧雜環丁烷、二甲苯雙氧雜環丁烷、3-乙基-3-[[3-(三乙氧基矽基)丙氧基]甲基]氧雜環丁烷、氧雜環丁烷基倍半矽氧烷、酚-酚醛氧雜環丁烷等。

【0129】 具有乙烯醚基之聚合性化合物(B)可列舉出於分子內具有 1 個以上乙烯醚基之一般所知或慣用的化合物，並無特別限定，可列舉例如 2-羥基乙基乙烯醚(乙二醇單乙烯醚)、3-羥基丙基乙烯醚、2-羥基丙基乙烯醚、2-羥基異丙基乙烯醚、4-羥基丁基乙烯醚、3-羥基丁基乙烯醚、2-羥基丁基乙烯醚、3-羥基異丁基乙烯醚、2-羥基異丁基乙烯醚、1-甲基-3-羥基丙基乙烯醚、1-甲基-2-羥基丙基乙烯醚、1-羥基甲基丙基乙烯醚、4-羥基環己基乙烯醚、1,6-己二醇單乙烯醚、1,6-己二醇二乙烯醚、1,8-辛二醇二乙烯醚、1,4-環己烷二甲醇單乙烯醚、1,4-環己烷二甲醇二乙烯醚、1,3-環己烷二甲醇單乙烯醚、1,3-環己烷二甲醇二乙烯醚、1,2-環己烷二甲醇單乙烯醚、1,2-環己烷二甲醇二乙烯醚、對二甲苯二醇單乙烯醚、對二甲苯二醇二乙烯醚、間

二甲苯二醇單乙烯醚、間二甲苯二醇二乙烯醚、鄰二甲苯二醇單乙烯醚、鄰二甲苯二醇二乙烯醚、乙二醇二乙烯醚、二乙二醇單乙烯醚、二乙二醇二乙烯醚、三乙二醇單乙烯醚、三乙二醇二乙烯醚、四乙二醇單乙烯醚、四乙二醇二乙烯醚、五乙二醇單乙烯醚、五乙二醇二乙烯醚、低聚乙二醇單乙烯醚、低聚乙二醇二乙烯醚、聚乙二醇單乙烯醚、聚乙二醇二乙烯醚、二丙二醇單乙烯醚、二丙二醇二乙烯醚、三丙二醇單乙烯醚、三丙二醇二乙烯醚、四丙二醇單乙烯醚、四丙二醇二乙烯醚、五丙二醇單乙烯醚、五丙二醇二乙烯醚、低聚丙二醇單乙烯醚、低聚丙二醇二乙烯醚、聚丙二醇單乙烯醚、聚丙二醇二乙烯醚、異山梨醇二乙烯醚、氧雜降莖烯二乙烯醚、苯基乙烯醚、正丁基乙烯醚、異丁基乙烯醚、辛基乙烯醚、環己基乙烯醚、氫醌二乙烯醚、1,4-丁二醇二乙烯醚、環己烷二甲醇二乙烯醚、三羥甲基丙烷二乙烯醚、三羥甲基丙烷三乙烯醚、雙酚 A 二乙烯醚、雙酚 F 二乙烯醚、羥基氧雜降莖烷甲醇二乙烯醚、1,4-環己二醇二乙烯醚、新戊四醇三乙烯醚、新戊四醇四乙烯醚、二新戊四醇五乙烯醚、二新戊四醇六乙烯醚等。

【0130】 再者，尤其是使用分子內具有 1 個以上羥基之乙烯醚化合物作為具有乙烯醚基之聚合性化合物(B)時，係具有可得到耐熱黃變性(不易因加熱而產生黃變之特性)優異之硬化物的優點。因此可得到更高品質且更高耐久性之硬化物。分子內具有 1 個以上羥基之乙烯醚化合物，於分子內所具有之羥基的數目並無特別限定，較佳為 1 至

4 個，更佳為 1 或 2 個。

【0131】 具有乙烯苯基之聚合性化合物(B)可使用於分子內具有 1 個以上乙烯苯基之一般所知或慣用的化合物，並無特別限定，可列舉例如苯乙烯、二乙烯苯、甲氧基苯乙烯、乙氧基苯乙烯、羥基苯乙烯、乙烯萘、乙烯蔥、乙酸 4-乙烯苯酯、(4-乙烯苯基)二羥基硼烷、(4-乙烯苯基)硼烷酸、(4-乙烯苯基)硼酸、4-次乙基苯基硼酸、4-乙烯苯基硼烷酸、4-乙烯苯基硼酸、對乙烯苯基硼酸、對乙烯苯基硼酸、N-(4-乙烯苯基)順丁烯二醯亞胺、N-(對乙烯苯基)順丁烯二醯亞胺、N-(對乙烯苯基)順丁烯二醯亞胺等。

【0132】 本發明之接著劑用硬化性組成物含有聚合性化合物(B)時，較佳係併用本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)及作為聚合性化合物(B)之具有環氧環之化合物，更佳為脂環式環氧化合物或芳香族環氧化合物，又更佳為環氧基以單鍵直接鍵結於脂環之化合物、表雙型環氧丙基醚型環氧樹脂、或是酚醛-烷基型環氧丙基醚型環氧樹脂，特佳為上述式(ii)所表示之化合物、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、或是由酚-甲醛聚縮合物或 C<sub>1-9</sub> 烷基酚-甲醛聚縮合物的表氯醇或 2-甲基表氯醇所形成之環氧丙基醚化變性物。藉此，硬化物的耐龜裂性有更為提升之傾向。

【0133】 本發明之接著劑用硬化性組成物中，聚合性化合物(B)可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。再者，聚合性化合物(B)可藉由一般所知或慣用之方法來製造，或是亦可使用例如商品名「EHPE3150」、「Celloxide 2021P」

(以上皆為 Daicel 股份有限公司製)、商品名「jER4004P」、  
「jER4005P」、「jER4007P」、「jER4010P」、(以上皆為三菱  
化學股份有限公司製)、商品名「RE-303S-L」(日本化藥股  
份有限公司製)等之市售品。

【0134】 本發明之接著劑用硬化性組成物含有聚合  
性化合物(B)時，該含量(調配量)並無特別限定，相對於本  
發明之聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量  
(100 重量%；硬化性化合物的全量)，較佳為 15 至 65 重量  
%，更佳為 20 至 60 重量%，又更佳為 30 至 55 重量%。藉  
由將聚合性化合物(B)的含量設為 65 重量%以下(尤其是 55  
重量%以下)，相對於接著劑用硬化性組成物或硬化物之期  
望的性能(例如相對於接著劑用硬化性組成物之速硬化性  
或黏度調整等)或硬化物的耐熱性有更為提升之傾向。另一  
方面，藉由將聚合性化合物(B)的含量設為 15 重量%以上，  
有可賦予耐龜裂性之情形。

【0135】 本發明之接著劑用硬化性組成物中之具有  
環氧環之聚合性化合物(B)的含量(調配量)並無特別限  
定，相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物  
(B)的總量(100 重量%；聚合性化合物的全量)，較佳為 10  
至 70 重量%，更佳為 15 至 65 重量%，又更佳為 25 至 60  
重量%。藉由將具有環氧環之聚合性化合物(B)的含量控制  
在上述範圍，除了硬化物的耐龜裂性變得特別高之外，該  
耐熱性亦有進一步提升之傾向。

【0136】 [聚合穩定劑(C)]

本發明之接著劑用硬化性組成物可更含有聚合穩定劑(C)。聚合穩定劑(C)為具有藉由捕集陽離子以抑制陽離子聚合的進行，並且在經由聚合穩定劑使陽離子的捕集能飽和而失去活性之階段進行聚合之作用之化合物。藉由使本發明之接著劑用硬化性組成物含有聚合穩定劑(C)，於塗佈並乾燥而形成接著劑層後，可形成保存穩定性優異之接著劑層，該接著劑層可長期間地抑制聚合的進行，並在要求接著性之時機時藉由加熱來顯現優異的接著性。

【0137】 上述聚合穩定劑(C)可列舉例如雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、聚([6-(1,1,3,3-四甲基丁基)亞胺基-1,3,5-三吡啶-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]六亞甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基])、四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁烷-1,2,3,4-四羧酸酯、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基苄酸酯、(混合 2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基/十三基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、3,9-雙(2,3-二(第三丁基)-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷、混合(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基/ $\beta,\beta,\beta',\beta'$ -四甲基-3,9-[2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷]二乙基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯、聚([6-N-嗎啶基-1,3,5-三吡啶-2,4-二基][(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]六亞甲基[(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基])、[N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-2-甲基-2-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亞胺基]丙醯胺、商品名「LA-77」、「LA-67」、「LA-57」(以上皆為 ADEKA 股份有限公司製)、商品名「TINUVIN123」、「TINUVIN152」(以

上皆為 Ciba Japan 股份有限公司製)等受阻胺系化合物、或是(4-羥基苯基)二甲基銻甲基亞硫酸鹽(例如商品名「San-Aid SI 輔助劑」(三新化學工業股份有限公司製)等銻鹽硫酸鹽系化合物、商品名「Adeka Stab PEP-36」(ADEKA 股份有限公司製)等亞磷酸鹽系化合物等。其中，從更不易引起接著劑於乾燥中的部分硬化，使硬化物相對於被接著體之接著性變得更優異之觀點而言，較佳為銻鹽硫酸鹽系化合物、亞磷酸鹽系化合物。

【0138】 上述聚合穩定劑(C)可單獨使用 1 種或組合 2 種以上而使用。本發明之接著劑用硬化性組成物中，其中較佳係含有 2 種以上的聚合穩定劑(C)。藉此，接著劑用硬化性組成物的保存穩定性顯著地優異，更不易引起接著劑於乾燥中的部分硬化，使硬化物相對於被接著體之接著性有變得更優異之傾向。上述 2 種以上的聚合穩定劑(C)較佳係至少含有銻鹽硫酸鹽系化合物、亞磷酸鹽系化合物。

【0139】 本發明之接著劑用硬化性組成物含有上述聚合穩定劑(C)時，該含量(調配量)並無特別限定，相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)(含有聚合性化合物(B)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量)100 重量份，較佳為 0.005 重量份以上，更佳為 0.01 至 10 重量份，又更佳為 0.02 至 1 重量份。上述含量為 0.005 重量份以上時，更不易引起接著劑於乾燥中的部分硬化，使硬化物相對於被接著體之接著性有變得更優異之傾向。尤其是使用 2 種以上聚合穩定劑(C)時，聚合穩定劑(C)的總量相

對於本發明之聚有機倍半矽氧烷(含有聚合性化合物(B)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量)100 重量份，較佳為 0.1 至 10 重量份，更佳為 0.2 至 1 重量份。

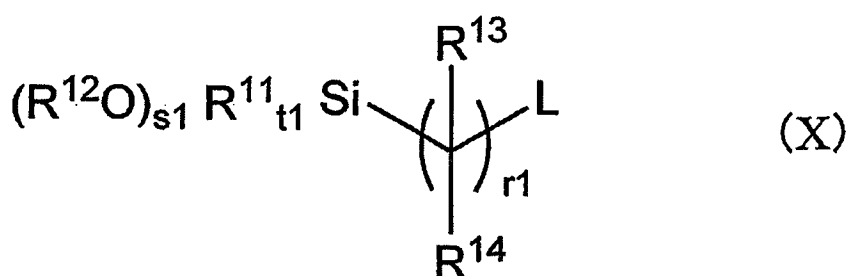
【0140】 本發明之接著劑用硬化性組成物含有上述聚合穩定劑(C)及後述之聚合起始劑時，聚合穩定劑(C)的含量(調配量)並無特別限定，相對於聚合起始劑 100 重量份，較佳為 1 重量份以上，更佳為 3 至 200 重量份，特佳為 5 至 150 重量份。上述含量為 1 重量份以上時，更不易引起接著劑於乾燥中的部分硬化，使硬化物對被接著體之接著性有變得更優異之傾向。尤其是使用 2 種以上的聚合穩定劑(C)時，聚合穩定劑(C)的總量相對於聚合起始劑，較佳為 100 至 200 重量份，更佳為 110 至 150 重量份。

【0141】 [矽烷偶合劑(D)]

本發明之接著劑用硬化性組成物可更含有矽烷偶合劑(D)。藉由含有矽烷偶合劑(D)，可對所得到之硬化物賦予更優異的密著性、耐候性、耐熱性等。

【0142】 前述矽烷偶合劑(D)可列舉例如(甲基)丙烯酸 3-甲氧矽基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-乙氧矽基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-二甲氧甲基矽基丙酯、(甲基)丙烯酸 3-二乙氧甲基矽基丙酯等含(甲基)丙烯醯氧基之矽烷偶合劑；2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二乙氧矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧矽烷等含環氧基之矽烷偶合劑；以及含有下述式(X)所表示之化合物

(以下有稱為「矽烷偶合劑(D1)」之情形)等。



【0143】 上述矽烷偶合劑(D1)可單獨使用 1 種亦可組合 2 種以上而使用。使用官能基為(甲基)丙烯醯氧基之矽烷偶合劑(D)時，可少量地添加自由基聚合起始劑。

【0144】 上述矽烷偶合劑(D)，從接著片、硬化物的耐熱性、耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性之觀點而言，較佳為含環氧基之矽烷偶合劑、矽烷偶合劑(D1)，尤其從耐龜裂性之觀點而言，較佳為矽烷偶合劑(D1)。

【0145】 矽烷偶合劑(D1)中，式(X)中， $r_1$  表示 4 至 20 的整數，較佳為 5 至 15 的整數，更佳為 6 至 12 的整數。藉由使  $r_1$  為 4 以上，由含有矽烷偶合劑(D1)之本發明之接著劑用硬化性組成物所形成之硬化物及本發明之接著片具有優異的耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性。

【0146】 矽烷偶合劑(D1)中，式(X)中， $R^{11}$  及  $R^{12}$  分別表示可具有取代基之烴基。上述可具有取代基之烴基可列舉出烷基[例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等]、環烷基[例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環十二基等]、烯基[例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基等]、芳基[例如苯基、甲苯基、二甲苯基、萘基等]、環烷基-烷基[例如環己基甲基、甲基環己基等]、芳烷基[例如

苄基、苯乙基等]、烴基中之 1 個以上的氫原子經鹵素原子所取代之鹵化烴基[例如氯甲基、3-氯丙基、3,3,3-三氟丙基等之鹵化烴基等]等之一價的取代或未取代烴基等。再者，可具有取代基之烴基中的取代基可列舉出鹵素原子、烴基、羧基等。再者，上述取代基，亦可列舉出 2 個以上上述一價的取代或未取代烴基通過醚鍵(-O-)、硫醚鍵(-S-)、酯鍵(-CO-O-)、醯胺鍵(-CO-NH-)、羧基(-CO-)等連結基所鍵結而成之基。

【0147】 上述可具有取代基之烴基，其中較佳為碳數 1 至 10 之直鏈或分枝鏈狀的烴基(直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烴基)。直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烴基可列舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙基己基等。上述烴基中較佳為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基等直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-4}$  烴基。亦即，上述  $R^{11}$ ，其中較佳為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烴基(尤其為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-4}$  烴基)。再者，上述  $R^{12}$ ，其中較佳為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烴基(尤其為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-4}$  烴基)。

【0148】 矽烷偶合劑(D1)中，式(X)中，L 表示含有選自由環氧基、氧雜環丁烷基及乙烯醚基所組成之群組的至少 1 種基之基。上述含有環氧基之基，其中較佳為環氧基、環氧丙基醚基、3,4-環氧基環己基、3,4-環氧基-3-甲基環己基，更佳為環氧丙基醚基、3,4-環氧基環己基。上



【0152】 式(X1)中， $r_2$  表示 4 至 20 的整數，較佳為 5 至 15 的整數，更佳為 6 至 12 的整數。藉由使  $r_2$  為 4 以上，由含有矽烷偶合劑(D1)之本發明之接著劑用硬化性組成物所形成之硬化物及本發明之接著片，具有優異的耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性。

【0153】 式(X1)中， $R^{15}$  及  $R^{16}$  分別表示可具有取代基之烴基。上述可具有取代基之烴基可列舉出與上述式(X)中作為  $R^{11}$  及  $R^{12}$  所例示及說明者為相同者。上述  $R^{15}$ ，其中較佳為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烷基(尤其為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-4}$  烷基)。再者，上述  $R^{16}$ ，其中較佳為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烷基(尤其為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-4}$  烷基)。

【0154】 式(X1)中， $s_2$  表示 1 至 3 的整數， $t_2$  表示 0 至 2 的整數。此外， $s_2+t_2$  為 3。

【0155】 式(X1)中， $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基。上述可具有取代基之烴基可列舉出與上述式(X)中作為  $R^{13}$  及  $R^{14}$  所例示及說明者為相同者。上述  $R^{17}$ ，其中較佳為氫原子或是直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$ (尤其為  $C_{1-4}$ )烷基，更佳為氫原子。再者，上述  $R^{18}$ ，其中較佳為氫原子或是直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$ (尤其為  $C_{1-4}$ )烷基，更佳為氫原子。此外， $r_2$  個  $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別可為相同亦可為相異。

【0156】 式(X1)所表示之化合物可列舉例如 6-環氧丙氧基己基三甲氧矽烷、6-環氧丙氧基己基甲基二甲氧矽烷、6-環氧丙氧基己基三乙氧矽烷、6-環氧丙氧基己基甲

基二乙氧矽烷、8-環氧丙氧基辛基三甲氧矽烷、8-環氧丙氧基辛基甲基二甲氧矽烷、8-環氧丙氧基辛基三乙氧矽烷、8-環氧丙氧基辛基甲基二乙氧矽烷等。

【0157】 式(X2)中， $r_3$  表示 4 至 20 的整數，較佳為 5 至 15 的整數，更佳為 6 至 12 的整數。藉由使  $r_3$  為 4 以上，由含有矽烷偶合劑(D1)之本發明之接著劑用硬化性組成物所形成之硬化物及本發明之接著片，具有優異的耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性。

【0158】 式(X2)中， $R^{19}$  及  $R^{20}$  分別表示可具有取代基之烴基。上述可具有取代基之烴基可列舉出與上述式(X)中作為  $R^{11}$  及  $R^{12}$  所例示及說明者為相同者。上述  $R^{19}$ ，其中較佳為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烷基(尤其為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-4}$  烷基)。再者，上述  $R^{20}$ ，其中較佳為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$  烷基(尤其為直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-4}$  烷基)。

【0159】 式(X2)中， $s_3$  表示 1 至 3 的整數， $t_3$  表示 0 至 2 的整數。此外， $s_3+t_3$  為 3。

【0160】 式(X2)中， $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基。上述可具有取代基之烴基可列舉出與上述式(X)中作為  $R^{13}$  及  $R^{14}$  所例示及說明者為相同者。上述  $R^{21}$ ，其中較佳為氫原子或是直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$ (尤其為  $C_{1-4}$ )烷基，更佳為氫原子。再者，上述  $R^{22}$ ，其中較佳為氫原子或是直鏈或分枝鏈狀的  $C_{1-10}$ (尤其為  $C_{1-4}$ )烷基，更佳為氫原子。此外， $r_3$  個  $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別可為相同亦可為相異。

【0161】 式(X2)所表示之化合物可列舉例如 6-(3,4-環氧基環己基)己基三甲氧矽烷、6-(3,4-環氧基環己基)己基甲基二甲氧矽烷、6-(3,4-環氧基環己基)己基三乙氧矽烷、6-(3,4-環氧基環己基)己基甲基二乙氧矽烷、8-(3,4-環氧基環己基)辛基三甲氧矽烷、8-(3,4-環氧基環己基)辛基甲基二甲氧矽烷、8-(3,4-環氧基環己基)辛基三乙氧矽烷、8-(3,4-環氧基環己基)辛基甲基二乙氧矽烷等。

【0162】 本發明中，矽烷偶合劑(D)例如可使用商品名「KBE-403」(3-環氧丙氧基丙基三乙氧矽烷、信越化學工業股份有限公司製)、商品名「KBM-403」(3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、信越化學工業股份有限公司製)、商品名「KBM-303」(2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧矽烷、信越化學工業股份有限公司製)、商品名「KBM-4803」(8-環氧丙氧基辛基三甲氧矽烷、信越化學工業股份有限公司製)、商品名「Z-6040」(3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷、Toray Dow Corning 股份有限公司製)等之市售品。

【0163】 本發明之接著劑用硬化性組成物含有矽烷偶合劑(D)時，相對於本發明之接著劑用硬化性組成物所含有之聚合性化合物(含有聚有機倍半矽氧烷(A)或聚合性化合物(B)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量)100 重量份，該使用量例如約為 0 至 10 重量份，該上限較佳為 9 重量份，特佳為 7 重量份，最佳為 6 重量份。下限較佳為 0.005 重量份，特佳為 0.01 重量份。

【0164】 本發明之接著劑用硬化性組成物含有上述

矽烷偶合劑(D1)時，該含量(調配量)並無特別限定，相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)(含有聚合性化合物(B)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量)100重量份，較佳為 0.01 至 10 重量份，更佳為 0.1 至 7 重量份，又更佳為 0.5 至 6 重量份。上述含量為 0.01 重量份以上時，硬化物的耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性有變得更優異之傾向。上述含量為 10 重量份以下時，硬化物對被接著體之接著性及密著性有變得更優異之傾向。

**【0165】 [聚合起始劑]**

本發明之接著劑用硬化性組成物，較佳更含有聚合起始劑。其中，從更可縮短成為無黏滯為止的硬化時間之點而言，聚合起始劑特佳係含有陽離子聚合起始劑或陰離子聚合起始劑。

**【0166】** 前述陽離子聚合起始劑為藉由加熱產生陽離子種，而開始進行聚合性化合物的硬化反應之化合物，前述陰離子聚合起始劑為藉由加熱產生陰離子種，而開始進行聚合性化合物的硬化反應之化合物。當本發明之接著劑用硬化性組成物含有聚合起始劑時，可縮短成為無黏滯為止的硬化時間。聚合起始劑可單獨使用 1 種亦可組合 2 種以上使用。

**【0167】** 本發明中，從可得到在不須藉由加熱乾燥進行硬化反應下迅速地形成接著劑層，且於未達 50°C 時不具有接著性，藉由在在能夠抑制對半導體晶片造成破壞之溫度下進行加熱而顯現接著性，然後迅速地硬化至成為無

黏滯為止之特性的接著劑層之點而言，較佳係使用具有下述硬化特性之聚合起始劑。

【0168】 亦即，為陽離子聚合起始劑時，較佳係使用：相對於 3,4-環氧基環己基甲基(3',4'-環氧基)環己烷羧酸酯[例如商品名「Celloxide 2021P」(Daicel 股份有限公司製)]100 重量份，添加 1 重量份的陽離子聚合起始劑所得之組成物於 130℃ 時的熱硬化時間為 3.5 分鐘以上(例如 3.5 至 7.0 分鐘，較佳為 4.5 至 6.0 分鐘)之聚合起始劑。

【0169】 再者，為陰離子聚合起始劑時，較佳係使用：相對於雙酚 A 二環氧丙基醚 100 重量份，添加 1 重量份的陰離子聚合起始劑所得之組成物於 130℃ 時的熱硬化時間(依據 JIS K5909 1994)為 3.5 分鐘以上之聚合起始劑。

【0170】 此外，本發明中之熱硬化時間係指依據 JIS K5909 (1994 年)之方法所求取到的於加熱板上將前述硬化性組成物加熱至成為橡膠狀為止(更具體而言，隨著硬化的進行直到無法呈絲狀向上附著於針尖為止)之時間。使用熱硬化時間為 3.5 分鐘以上之聚合起始劑時，於加熱乾燥時，使用陽離子聚合起始劑時不易產生陽離子種，使用陰離子聚合起始劑時不易產生陰離子種，然後於室溫下不易進行聚合，因此有得到保存穩定性更優異之接著劑層之傾向。

【0171】 上述陽離子聚合起始劑，是由吸收熱之陽離子部與成為酸的產生源之陰離子部所構成。上述陽離子聚合起始劑可列舉例如芳基銻鹽、芳基鎂鹽、丙二烯-離子

錯合物、四級銨鹽、鋁螯合物、三氟化硼胺錯合物等。其中較佳為芳基銻鹽。

【0172】 芳基銻鹽中的陽離子部可列舉例如(4-羥基苯基)甲基苄基銻離子、三苯基銻離子、二苯基[4-(苯基硫)苯基]銻離子、4-(4-聯苯基硫)苯基-4-聯苯基苯基銻離子、三對甲苯基銻離子等之芳基銻離子(尤其是三芳基銻離子)等。

【0173】 芳基銻鹽中的陰離子部可列舉例如  $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{PF}_3^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{Ga}^-$ 、磺酸陰離子(三氟甲烷磺酸陰離子、五氟乙烷磺酸陰離子、九氟丁烷磺酸陰離子、甲烷磺酸陰離子、苯磺酸陰離子、對甲苯磺酸陰離子等)、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、過鹵酸離子、鹵化磺酸離子、硫酸離子、碳酸離子、鋁酸離子、六氟鉍酸離子、羧酸離子、芳基硼酸離子、硫代氰酸離子、硝酸離子等。

【0174】 上述陽離子聚合起始劑例如可使用商品名「San-Aid SI-110L」、「San-Aid SI-145L」、「San-Aid SI-150L」、「San-Aid SI-160L」、「San-Aid SI-180L」(以上為三新化學工業股份有限公司製)等市售品。

【0175】 陰離子聚合起始劑可列舉例如一級胺、二級胺、三級胺、咪唑類、三氟化硼-胺錯合物等。前述咪唑類例如包含 2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、2,4-二胺基-6-[2-甲基咪唑基-(1)]乙基-s-三吡啶、2-苯基咪唑啉、2,3-二氫-1H-吡咯并[1,2-a]

苯并咪唑、1-氰基乙基-2-甲基咪唑、1-氰基乙基-2-十一基咪唑等。再者，前述三級胺例如包含參(二甲基胺基甲基)酚、苄基二甲基胺、DBU(1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一烯-7)等。

**【0176】** 本發明中，較佳係使用陽離子聚合起始劑(特佳為熱陽離子聚合起始劑，最佳為芳基銻鹽)。

**【0177】** 本發明之接著劑用硬化性組成物含有聚合起始劑時，上述聚合起始劑的含量(調配量)並無特別限定，相對於本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)(含有聚合性化合物(B)及/或矽烷偶合劑(D)時，為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)及/或矽烷偶合劑(D)的總量)100 重量份，較佳為 0.01 至 3.0 重量份，更佳為 0.05 至 3.0 重量份，又更佳為 0.1 至 1.0 重量份，特佳為 0.3 至 0.8 重量份。藉由將聚合起始劑的含量設為 0.01 重量份以上，可有效率且充分地進行硬化反應，硬化物的接著性有更為提升之傾向。另一方面，藉由將聚合起始劑的含量設為 3.0 重量份以下，係有提升接著劑用硬化性組成物的保存性，或是抑制硬化物的著色之傾向。

**【0178】** [溶劑]

本發明之接著劑用硬化性組成物中，較佳為更可含有溶劑。溶劑可列舉例如水、有機溶劑等，只要是可溶解本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)以及因應所需所使用之添加物，且不會阻礙聚合者則無特別限制。

**【0179】** 溶劑較佳係使用可賦予適合於藉由旋轉塗

佈來進行塗佈之流動性，且在可抑制聚合進行之溫度中藉由加熱而可容易去除之溶劑，較佳係使用 1 種或 2 種以上沸點(1 大氣壓下)為 170°C 以下的溶劑(例如甲苯、乙酸丁酯、甲基異丁酮、二甲苯、均三甲苯、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯、環己酮等)。

【0180】 從旋轉塗佈時塗佈性優異之點而言，溶劑較佳為在接著劑用硬化性組成物中含有之不揮發份的濃度例如約為 30 至 80 重量%，較佳為 40 至 70 重量%，特佳為 50 至 60 重量%的範圍內使用。溶劑的使用量過剩時，接著劑用硬化性組成物的黏度降低，有難以形成具有適當膜厚(例如約 0.5 至 30 $\mu\text{m}$ )的層之傾向。另一方面，溶劑的使用量過少時，接著劑用硬化性組成物的黏度變得過高，有難以均勻地塗佈於支撐體或被接著體之傾向。

【0181】 本發明之接著劑用硬化性組成物可含有下述者作為其他成分：沉降二氧化矽、濕式二氧化矽、熱解二氧化矽、燒製二氧化矽、氧化鈦、氧化鋁、玻璃、石英、矽酸鋁、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，以及此等填充劑藉由有機鹵矽烷、有機烷氧矽烷、有機矽氮烷等有機矽化合物處理後之無機質填充劑；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填充劑、硬化輔助劑、溶劑(有機溶劑等)、穩定化劑(抗氧化劑、紫外線吸收劑、耐光穩定劑、熱穩定化劑、重金屬惰性化劑等)、阻燃輔助劑、補強材料(其他填充劑等)、成核劑、偶合劑(矽

烷偶合劑(D)以外的矽烷偶合劑等)、潤滑劑、蠟、塑化劑、離型劑、耐衝擊改良劑、色相改良劑、透明化劑、流變調整劑(流動性改良劑等)、加工性改良劑、著色劑(染料、顏料等)、抗靜電劑、分散劑、表面調整劑(消泡劑、勻化劑、抗發泡劑等)、表面改質劑(滑動劑等)、消光劑、消泡劑、抑泡劑、脫泡劑、抗菌劑、防腐劑、黏度調整劑、增黏劑、光敏劑、發泡劑等慣用的添加劑。此等添加劑可單獨使用1種亦可組合2種以上使用。

【0182】 本發明之接著劑用硬化性組成物並無特別限定，可在室溫或因應所需一面加熱上述各成分一面攪拌及混合而調製。此外，本發明之接著劑用硬化性組成物可使用為直接使用預先混合各成分者之單液系的組成物，或是使用為例如在使用前將分別預先保管之2種以上成分以預定比率混合而使用之多液系(例如雙液系)的組成物。

【0183】 本發明之接著劑用硬化性組成物並無特別限定，較佳係在常溫(約25°C)下為液體。本發明之接著劑用硬化性組成物的黏度並無特別限定，較佳係因應以旋轉塗佈進行塗佈時之膜厚來調整，例如以0.1至50 $\mu\text{m}$ 的膜厚來塗佈時，較佳設為1至5000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。當本發明之接著劑用硬化性組成物的黏度為上述範圍內時，例如可容易將具有均勻膜厚之塗膜形成於矽晶圓等基板上。本發明之接著劑用硬化性組成物的黏度，係使用黏度計(商品名「MCR301」、Anton Paar公司製)，於振盪角5%、頻率0.1至100(1/s)、溫度：25°C的條件進行測定。

**【0184】 [硬化物]**

藉由使本發明之接著劑用硬化性組成物中的聚合性化合物(本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)等)進行聚合反應，可使該接著劑用硬化性組成物硬化而得到硬化物(有稱為「本發明之硬化物」之情形)。硬化的方法可適當地選自一般所知的方法，並無特別限定，可列舉例如活性能量線的照射及/或加熱之方法。

**【0185】** 上述活性能量線例如可使用紅外線、可見光、紫外線、X射線、電子束、 $\alpha$ 射線、 $\beta$ 射線、 $\gamma$ 射線等之任一種。其中從操作性優異之點而言，較佳為紫外線。

藉由活性能量線的照射使本發明之接著劑用硬化性組成物硬化時之條件(活性能量線的照射條件等)，可因應所照射之活性能量線的種類或能量、硬化物的形狀或尺寸等來適當地調整，並無特別限定，當照射紫外線時，較佳例如設為約 1 至 1000mJ/cm<sup>2</sup>。活性能量線的照射例如可使用高壓汞燈、超高壓汞燈、氙氣燈、碳弧燈、金屬鹵化物燈、太陽光、LED 燈、雷射等。於活性能量線的照射後，更施以加熱處理(退火、熟化)，可再進行硬化反應。

**【0186】** 另一方面，藉由加熱使本發明之接著劑用硬化性組成物硬化時之條件，由於本發明之接著劑用硬化性組成物含有聚有機倍半矽氧烷(A)，所以可在未達 200℃ 的低溫加熱而迅速地形成硬化物。亦即具有低溫硬化性。加熱溫度例如為 50 至 190℃。硬化時間可適當地設定。

**【0187】** 其中，本發明之硬化物較佳為對上述接著

劑用硬化性組成物施以階段性地改變硬化溫度之加熱處理所得到之硬化物。該較佳態樣的硬化物，特佳為例如藉由將第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度設為 85%以下(例如為 50 至 85%，特佳為 55 至 85%，又更佳為 60 至 80%)，並藉由第 2 階段以後的加熱處理使硬化度超過 85%(較佳為 90%以上，特佳為 95%以上，此外，硬化度的上限為 100%)之加熱處理所得到之硬化物。此外，該較佳態樣中之第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度，可藉由 DSC 測定第 1 階段之加熱處理結束時的樣本放熱量及施以加熱處理前的樣本放熱量，並從下術式計算出。

硬化度(%)=[1-(第 1 階段之加熱處理結束時的樣本放熱量/施以加熱處理前的樣本放熱量)]×100

**【0188】** 上述較佳態樣之本發明之硬化物的製造方法，為對含有具有聚合性基之化合物之接著劑用硬化性組成物施以階段性地改變硬化溫度之加熱處理而製造硬化物之方法，其特徵為：藉由將第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度設為 85%以下(例如為 50 至 85%，特佳為 55 至 85%，又更佳為 60 至 80%)，並藉由第 2 階段以後的加熱處理使硬化度超過 85%(較佳為 90%以上，特佳為 95%以上，此外，硬化度的上限為 100%)。藉由將第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度控制在 85%以下，認為可形成容易達到應力緩和之結構體，能夠提升最終所得到之硬化物的耐龜裂性。

**【0189】** 上述較佳態樣中之硬化度可藉由調整加熱

溫度及加熱時間來控制。上述較佳態樣中，硬化度達到 50 至 85%(較佳為 55 至 85%，又更佳為 60 至 80%)為止係可耗費某程度的時間進行硬化，惟以可得到具有更優異的耐龜裂性之硬化物之點為佳。較佳例如耗費 5 分鐘以上(較佳為 5 至 120 分鐘，特佳為 10 至 60 分鐘，最佳為 30 至 60 分鐘)進行第 1 階段的加熱處理。

【0190】 上述較佳態樣中之第 1 階段之加熱處理中的加熱溫度，即使進行 5 分鐘以上的加熱處理，第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度仍不會超過 85%之溫度即可，例如為 90℃ 以上且未達 150℃，較佳為 100 至 140℃，特佳為 110 至 140℃。於上述範圍的溫度下進行第 1 階段的加熱處理時，能夠以良好的作業性來製造耐龜裂性優異之硬化物。另一方面，以超過 150℃ 之溫度進行第 1 階段的加熱處理時，不能緩慢地硬化，所得到之硬化物的耐龜裂性有降低之傾向。再者，由於硬化過快地進行，而有難以在硬化度為 85%以下的階段中結束第 1 階段的加熱處理之傾向。在未達 90℃ 的溫度下進行第 1 階段的加熱處理時，硬化過於耗費時間，作業性有降低之傾向。

【0191】 上述較佳態樣中之第 2 階段以後的加熱處理中的加熱溫度例如為 150 至 200℃，較佳為 160 至 190℃，特佳為 160 至 180℃。加熱時間例如為 5 至 120 分鐘，較佳為 10 至 60 分鐘。第 2 階段以後的加熱處理溫度低於 150℃ 時，難以將所得到之硬化物的硬化度提高至 100%為止，耐熱性、耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性有

降低之傾向。再者，即使可將硬化度提高至接近 100%，硬化亦過度耗費時間而使作業性降低，故不佳。另一方面，第 2 階段以後的加熱處理溫度高於 200℃ 時，被接著體有因熱而產生劣化之情形。

【0192】 上述較佳態樣中之各階段中的加熱處理，可於上述範圍內一面階段性地改變溫度一面進行，或是固定在上述範圍內的特定溫度來進行加熱處理。再者，上述較佳態樣中的加熱處理只要是 2 階段以上即可，可為 2 階段亦可為 3 階段以上的多階段。

【0193】 再者，上述較佳態樣中之第 1 階段與第 2 階段的加熱處理中耗費的時間的合計(第 3 階段以後亦進行時，第 3 階段以後的加熱處理所需時間亦併入合計)，例如約為 0.5 至 2 小時，較佳為 0.75 至 1.5 小時。

【0194】 以上述較佳態樣的製造方法所得到之本發明之硬化物，具有優異的耐龜裂性，即使賦予冷熱衝擊，亦有可抑制龜裂的產生之傾向。

【0195】 本發明之硬化物(尤其是以上述較佳態樣的製造方法所得到之本發明之硬化物)的耐熱性優異。因此，本發明之硬化物的熱分解溫度並無特別限定，較佳為 200℃ 以上(例如為 200 至 500℃)，更佳為 260℃ 以上，又更佳為 300℃ 以上。熱分解溫度係藉由實施例所記載之方法來求取。

【0196】 本發明之硬化物的形狀可因應用途來適當地調整，並無特別限制，可列舉例如片狀、膜狀、錐狀、

板狀等。硬化物的厚度亦無特別限制。

【0197】 使本發明之接著劑用硬化性組成物硬化所得到之本發明之硬化物，具有耐熱性、耐龜裂性以及對被接著體之優異的接著性及密著性。因此，藉由使本發明之接著劑用硬化性組成物硬化，可轉化為耐熱性、耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性優異之接著材料，可使用在將期望的被接著體彼此接著之用途。上述接著劑，例如在本發明之接著劑用硬化性組成物含有光陽離子聚合起始劑時可使用為光硬化性接著劑，含有熱陽離子聚合起始劑時可使用為熱硬化性接著劑。

【0198】 本發明之接著劑用硬化性組成物並不限於用以得到後述接著片或積層物，亦可使用在將期望的物品(零件等)彼此接著之各種用途。

【0199】 [接著片]

藉由使用本發明之接著劑用硬化性組成物(接著劑組成物)，可得到於基材的至少一面上具有由本發明之接著劑用硬化性組成物所形成之接著劑層(有稱為「本發明之接著劑層」之情形)之接著片(有稱為「本發明之接著片 1」之情形)。本發明之接著片 1 並無特別限定，例如可藉由將本發明之接著劑用硬化性組成物塗佈於基材，且進一步因應所需進行乾燥而得到。塗佈方法並無特別限定，可利用一般所知的慣用手段。再者，乾燥的手段或條件亦無特別限定，可設定為能夠盡可能去除溶劑等揮發份之條件，可使用一般所知的慣用手段。尤其當本發明之接著劑用硬化性

組成物含有相對於 Celloxide 2021P(Daicel 股份有限公司製)100 重量份添加 1 重量份所得到之組成物於 130℃ 時的熱硬化時間為 3.5 分鐘以上之聚合起始劑時，藉由進行加熱乾燥，可抑制硬化反應的進行並同時迅速地去除溶劑等揮發份而形成接著劑層。如此得到之接著劑層係具有：於未達 50℃ 時不具有接著性，在藉由能夠抑制對半導體晶片等電子零件造成破壞之溫度進行加熱可顯現接著性，然後迅速地硬化之特性。

【0200】 本發明之接著片 1 可為僅於基材的單面側具有接著劑層之單面接著片，亦可為於基材的雙面側皆具有接著劑層之雙面接著片。本發明之接著片 1 為雙面接著片時，只要至少一方的接著劑層為本發明之接著劑層即可，另一方可為本發明之接著劑層，亦可為本發明之接著劑層以外的接著劑層。

【0201】 再者，作為本發明之接著片的其他態樣者，可藉由使用矽烷偶合劑(D)(較佳為矽烷偶合劑(D1))及本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)，而得到耐龜裂性、耐熱性、對被接著體之接著性及密著性優異之接著片。具體而言，於基材的至少一面上，具有含有矽烷偶合劑(D)(較佳為矽烷偶合劑(D1))之定錨塗佈層、以及由含有本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之接著劑用硬化性組成物所形成之接著劑層，且前述接著劑層設置在前述定錨塗佈層的表面上之接著片(有稱為「本發明之接著片 2」之情形)，係耐龜裂性、耐熱性、對被接著體之接著性及密著性優異。此外，

本說明書中，有將本發明之接著片 1 及本發明之接著片 2 合稱為「本發明之接著片」之情形。

【0202】 本發明之接著片 2 例如可藉由至少包含下述步驟之製造方法來製造，該製造方法包含：於基材的至少一面，使用含有矽烷偶合劑(D) (較佳為矽烷偶合劑(D1))之組成物(有稱為「定錨塗佈劑」之情形)形成定錨塗佈層之步驟；以及於前述定錨塗佈層的表面，使用含有本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之接著劑用硬化性組成物形成接著劑層之步驟。上述定錨塗佈劑及上述接著劑用硬化性組成物的塗佈方法並無特別限定，可利用一般所知的慣用手段。再者，形成定錨塗佈層及接著劑層時之乾燥的手段或條件亦無特別限定，可設定為能夠盡可能去除溶劑等揮發份之條件，可使用一般所知的慣用手段。上述定錨塗佈劑及上述接著劑用硬化性組成物可更含有上述溶劑、上述添加劑等作為本發明之接著劑用硬化性組成物可含有的其他成分所例示及說明之成分。

【0203】 上述定錨塗佈層中之矽烷偶合劑(D)(較佳為矽烷偶合劑(D1))的含量(調配量)並無特別限定，相對於定錨塗佈層的重量(100 重量%)，較佳為 90 重量%以上(例如 90 至 100 重量%)，更佳為 95 重量%以上。

【0204】 上述接著劑層(亦即本發明之接著片 2 所具有之接著劑層)，只要是使用含有本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之接著劑用硬化性組成物(接著劑組成物)所形成之接著劑層即可，並無特別限定。

【0205】 上述接著劑用硬化性組成物(亦即形成本發明之接著片 2 中的接著劑層之接著劑用硬化性組成物)中之本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的含量(調配量)並無特別限定，相對於扣除溶劑之接著劑用硬化性組成物的全量(100 重量%)，較佳為 70 重量%以上(例如為 70 至 100 重量%)，更佳為 80 重量%以上，又更佳為 90 重量%以上。藉由將本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)的含量設為 70 重量%以上，接著片的耐熱性有更為提升之傾向。

【0206】 本發明之接著片 2 可為僅於基材的單面側具有接著劑層之單面接著片，亦可為於基材的雙面側皆具有接著劑層之雙面接著片。本發明之接著片 2 為雙面接著片時，只要於基材的至少一面上設置有上述定錨塗佈層及接著劑層即可，另一面可設置或不設置上述定錨塗佈層。再者，另一面的接著劑層可為藉由含有本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之接著劑用硬化性組成物(接著劑組成物)所形成之接著劑層，亦可為藉由不含本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之接著劑組成物所形成之接著劑層。

【0207】 本發明之接著片不僅為片狀，亦包含膜狀、錐狀、板狀等類似於片狀的形態。

【0208】 本發明之接著片中的基材可使用一般所知的慣用基材(接著片所使用之基材)，並無特別限定，可列舉例如塑膠基材、金屬基材、陶瓷基材、半導體基材、玻璃基材、紙基材、木基材、表面為塗裝表面之基材等。再者，本發明之接著片中的基材亦可為所謂的剝離襯裡。本

發明之接著片可僅具有 1 層亦可為具有 2 層以上之基材。再者，上述基材的厚度並無特別限定，例如可在 1 至 10000 $\mu\text{m}$  的範圍內適當地選擇。

【0209】 本發明之接著片 1 可僅具有 1 層亦可為具有 2 種以上之本發明之接著劑層。再者，本發明之接著片中的接著劑層(本發明之接著劑層、其他接著劑層)的厚度並無特別限定，例如可在 0.1 至 10000 $\mu\text{m}$  的範圍內適當地選擇。

【0210】 本發明之接著片 2 可僅具有 1 層亦可為具有 2 種以上之定錨塗佈層。再者，定錨塗佈層的厚度並無特別限定，例如可在 0.001 至 10000 $\mu\text{m}$  的範圍內適當地選擇。

【0211】 本發明之接著片除了基材、接著劑層及定錨塗佈層之外，可具有其他層(例如中間層、底塗層等)。

【0212】 [積層物]

藉由使用本發明之接著片，可得到於本發明之接著片的接著劑層貼附有被接著層(被接著體)之積層物(有稱為「本發明之積層物」之情形)。上述積層物係由 3 層以上(至少 3 層)所構成之積層物(積層體)，並且至少具有 2 層被接著層(基材及被接著層)與位於此等被接著層之間的接著劑層(將上述被接著層彼此接著之層)之積層物。本發明之積層物係例如在本發明之接著片為單面接著片時，可藉由將本發明之接著片貼合於被接著層，接著藉由施以加熱處理使上述接著片中的接著劑層硬化而得到。此時可得到本發

明之接著片中的基材接著於被接著層之積層物。再者，本發明之積層物係例如在本發明之接著片為雙面接著片，且於接著劑層的雙面貼著有作為基材的剝離襯裡時，可藉由將本發明之接著片之一方的剝離襯裡剝離，並將被接著層貼合於所暴露出之接著劑層，接著將另一方的剝離襯裡剝離，再將其他被接著層貼合於所暴露出之接著劑層，然後藉由施以加熱處理使接著劑層硬化而得到。惟，本發明之積層物的製造方法並不限定於此等方法。本發明之積層物中，當本發明之接著片為本發明之接著片 1 時，存在於 2 層被接著層間之接著劑層為本發明之接著劑層。另一方面，本發明之積層物中，當本發明之接著片為本發明之接著片 2 時，被接著層係貼合於設置有上述定錨塗佈層、以及由含有本發明之聚有機倍半矽氧烷(A)之接著劑用硬化性組成物(接著劑組成物)所形成之接著劑層之側。

**【0213】** 本發明之積層物中的被接著層並無特別限定，例如可例示與上述接著片中的基材為相同者。本發明之積層物可僅具有 2 層亦可為具有 3 層以上之被接著層者。再者，被接著層的厚度並無特別限定，例如可在 1 至 10000 $\mu\text{m}$  的範圍內適當地選擇。被接著層亦可為不具有嚴密的層狀形態。

**【0214】** 本發明之積層物可僅具有 1 層亦可為具有 2 種以上接著劑層(本發明之接著劑層及本發明之接著片 2 中的接著劑層)者。再者，接著劑層的厚度並無特別限定，例如可在 0.1 至 10000 $\mu\text{m}$  的範圍內適當地選擇。

【0215】 本發明之積層物除了上述被接著層與接著劑層之外，可具有其他層(例如中間層、底塗層、其他接著層等)。

【0216】 本發明之積層物，具體而言可列舉例如半導體晶片、晶圓等。

【0217】 本發明之積層物，係其接著劑層為對被接著體之接著性及密著性、以及耐龜裂性、耐熱性優異。因此，本發明之積層物例如為半導體晶片的三維積層體時，與先前的半導體相比為高積體、省電，所以可提供構裝密度提升並且高性能之電子機器。尤其是積層物中之接著層的龜裂或剝離，係於積層物的製造時或所製造之半導體晶片、晶圓等中成為破壞佈線的原因，結果成為積層物或使用該積層物之裝置的故障原因。因此，對被接著體之接著性、密著性、耐熱性、耐龜裂性高之接著劑就作為構成積層物之材料而言乃極為重要。因此，本發明之積層物具有高信賴度。

【0218】 再者，藉由使用本發明之積層物(例如半導體晶片、晶圓等)，可得到經高積體化之微處理器、半導體記憶體、電源用 IC、通訊用 IC、半導體感測器、MEMS 等或是組合此等之半導體。此等半導體被使用在高性能的伺服器、工作站、車載用電腦、個人電腦、通訊機器、攝影機器、影像顯示裝置等裝置。亦即，上述裝置具有本發明之積層物。

[實施例]

【0219】 以下根據實施例更詳細地說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。此外，生成物之分子量的測定，係藉由 Alliance HPLC 系統 2695(Waters 公司製)、Refractive Index Detector 24145(Waters 公司製)、管柱：Tskgel GMH<sub>HR</sub>-M×2(Tosoh 股份有限公司製)、防護管柱：Tskgel guard column H<sub>HR</sub>L(Tosoh 股份有限公司製)、管柱烘箱：COLUMN HEATER U-620(Sugai 公司製)、溶劑：THF、測定條件：40℃來進行。再者，生成物之 T2 體與 T3 體之比率[T3 體/T2 體]的測定係藉由依據 JEOL ECA500 (500MHz)所進行之 <sup>29</sup>Si-NMR 光譜測定來進行。

【0220】 製造例 1：中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷的製造

於氮氣流下，將 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧矽烷 277.2 毫莫耳(68.30g)、苯基三甲氧矽烷 3.0 毫莫耳(0.56g)及丙酮 275.4g 投入於安裝有溫度計、攪拌裝置、迴流冷卻器及氮導入管之 1000 毫升的燒瓶(反應容器)，並升溫至 50℃。於 5 分鐘將 5%碳酸鉀水溶液 7.74g(以碳酸鉀計為 2.8 毫莫耳)添加於如此得到之混合物後，耗費 20 分鐘添加水 2800.0 毫莫耳(50.40g)。此外，於添加之間，未引起顯著的溫度上升。然後，維持在 50℃，於氮氣流下進行 5 小時的聚縮合反應。

然後，冷卻反應溶液，同時投入甲基異丁酮 137.70g 與 5%食鹽水 100.60g。將此溶液移往 1L 的分液漏斗，再次投入甲基異丁酮 137.70g，並進行水洗。分液後去除水

層，進行水洗至下層液成為中性為止，餾取上層液後，以 1mmHg、50℃ 的條件從上層液中餾除溶劑，而得到含有 25.04 重量%的甲基異丁酮之無色透明的液狀生成物(中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷)75.18g。

生成物經分析後，其數量平均分子量為 2235，分子量分散度為 1.54。從上述生成物的  $^{29}\text{Si}$ -NMR 光譜所算出之 T2 體與 T3 體之比率[T3 體/T2 體]為 11.9。

所得到之中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷的  $^1\text{H}$ -NMR 圖如第 2 圖所示， $^{29}\text{Si}$ -NMR 圖如第 3 圖所示。

**【0221】** 製造例 2：本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷的製造(1)

於氮氣流下，將含有製造例 1 中所得得到之中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷之混合物(75g)投入於安裝有溫度計、攪拌裝置、迴流冷卻器及氮導入管之 1000 毫升的燒瓶(反應容器)，相對於中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷的淨含量(56.2g)，添加氫氧化鉀 100ppm(5.6mg)、水 2000ppm(112mg)，於 80℃ 加熱 18 小時後之時點，進行取樣並測定分子量，數量平均分子量  $M_n$  上升至 6000，然後冷卻至室溫，添加甲基異丁酮 300mL，並添加水 300mL，重複進行水洗以去除鹼成分並濃縮，而得到含有 25 重量%的甲基異丁酮之無色透明的液狀生成物(本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷 1)74.5g。

生成物經分析，其數量平均分子量為 6176，分子量分散度為 2.31。從上述生成物的  $^{29}\text{Si}$ -NMR 光譜所算出之 T2

體與 T3 體之比率[T3 體/T2 體]為 50.2。

所得到之含環氧基聚有機倍半矽氧烷 1 的  $^1\text{H-NMR}$  圖如第 4 圖所示， $^{29}\text{Si-NMR}$  圖如第 5 圖所示。

**【0222】** 製造例 3：本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷的製造(2)

於氮氣流下，將含有以與製造例 1 相同之方法所得到之中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷之混合物(75g)投入於安裝有溫度計、攪拌裝置、迴流冷卻器及氮導入管之 1000 毫升的燒瓶(反應容器)，相對於中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷的淨含量(56.2g)，添加碳酸鉀 100ppm(5.6mg)、水 2000ppm(112mg)，於 80°C 加熱 18 小時後之時點進行取樣並測定分子量，數量平均分子量  $M_n$  上升至 4800，然後冷卻至室溫，添加甲基異丁酮 300mL，添加水 300mL，重複進行水洗以去除鹼成分並濃縮，而得到含有 25 重量%的甲基異丁酮之無色透明的液狀生成物(本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷 2)74.5g。

**【0223】** 製造例 4：本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷的製造(3)

於氮氣流下，將含有以與製造例 1 相同之方法所得到之中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷之混合物(75g)投入於安裝有溫度計、攪拌裝置、迴流冷卻器及氮導入管之 1000 毫升的燒瓶(反應容器)，相對於中間物含環氧基聚有機倍半矽氧烷的淨含量(56.2g)，添加碳酸鉀 100ppm(5.6mg)、水 2000ppm(112mg)，於 80°C 加熱 3 小時後之時

點進行取樣並測定分子量，數量平均分子量  $M_n$  上升 3500，然後冷卻至室溫，添加甲基異丁酮 300mL，並添加水 300mL，重複進行水洗以去除鹼成分並濃縮，而得到含有 25 重量%的甲基異丁酮之無色透明的液狀生成物(本發明之含環氧基聚有機倍半矽氧烷 3)74.5g。

生成物經分析，其數量平均分子量為 3500，分子量分散度為 2.14。從上述生成物的  $^{29}\text{Si-NMR}$  光譜所算出之 T2 體與 T3 體之比率[T3 體/T2 體]為 21。

所得到之含環氧基聚有機倍半矽氧烷 3 的  $^1\text{H-NMR}$  圖如第 6 圖所示， $^{29}\text{Si-NMR}$  圖如第 7 圖所示。

**【0224】** 比較製造例 1：聚有機倍半矽氧烷的製造

於氮氣氣流下，將 2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧矽烷 161.5mmol(39.79g)、苯基三甲氧矽烷 9mmol (1.69g) 及丙酮 165.9g 投入於安裝有溫度計、攪拌裝置、迴流冷卻器及氮導入管之 300mL 的燒瓶(反應容器)，並升溫至 50℃。於 5 分鐘將 5%碳酸鉀水溶液 4.70g(以碳酸鉀計為 1.7 mmol)添加於如此得到之混合物後，耗費 20 分鐘添加水 1700.0 mmol(30.60g)。此外，於添加之間，未引起顯著的溫度上升。然後維持在 50℃，於氮氣流下進行 4 小時的聚縮合反應。

聚縮合反應後之反應溶液中的生成物經分析，其數量平均分子量為 1900，分子量分散度為 1.5。從上述生成物的  $^{29}\text{Si-NMR}$  光譜所算出之 T2 體與 T3 體之比率[T3 體/T2 體]為 10.3。

然後，冷卻反應溶液，進行水洗至下層液成為中性為止，餾取上層液後，以 1mmHg、40°C 的條件從上層液中餾除溶劑至溶劑量成為 25 重量%為止，而得到無色透明的液狀生成物(含環氧基聚有機倍半矽氧烷)。

#### 【0225】 [評估]

##### • 耐熱性

針對以表 1 至表 7 所示之「硬化條件」將下述實施例及比較例中所得之接著劑組成物進行加熱而得到之接著劑層的硬化物，使用熱分析裝置(商品名「TG-DTA6300」、Seiko Instruments 股份有限公司製)進行熱重量分析，測定熱分解溫度。此外，所謂熱分解溫度，如第 1 圖所示，為初期的重量未減少或漸減時(第 1 圖中的 A 所示之範圍)之切線與產生急遽的重量減少時(第 1 圖中的 B 所示之範圍)之反曲點的切線交叉時之溫度。然後，耐熱性係以下述基準進行評估。結果如表 1 至表 7 之「耐熱性」的欄中所示。

○(良好)：熱分解溫度為 260°C 以上

×(不良)：熱分解溫度未達 260°C

#### 【0226】 • 耐龜裂性

以表 1 至表 7 所示之「硬化條件」將下述實施例及比較例中所得之接著片進行加熱使接著劑層硬化並冷卻後，於 250°C 加熱 30 分鐘，接著冷卻至室溫。為了評估此時所產生之龜裂數，將以玻璃板的中心為頂點之 20mm 見方的範圍分割為合計 100 個方格的 2mm 見方方格，並算出未產生龜裂之 2mm 見方方格的數目。然後以下述基準進行

評估。結果如表 1 至表 7 之「耐龜裂性」的欄中所示。

◎(極良好): 未產生龜裂之 2mm 見方方格的數目為 65 以上

○(良好): 未產生龜裂之 2mm 見方方格的數目為 50 以上且未達 65

△: 未產生龜裂之 2mm 見方方格的數目為 1 以上且未達 50

×(不良): 全部的 2mm 見方方格皆產生龜裂

#### 【0227】 · 接著性

將刀片(商品名「單刃修整用剃刀」、日新 EM 股份有限公司製)插入於下述實施例及比較例中所得之積層物的接著界面，觀察積層物的接著界面並以下述基準進行評估。結果如表 1 至表 7 之「接著性」的欄中所示。

○(良好): 未產生界面的剝離

△: 有界面剝離與凝聚破壞的部分

×(不良): 界面產生剝離

#### 【0228】 · 密著性

以表 1 至表 7 所示之「硬化條件」將下述實施例及比較例中所得之接著片(製作後於室溫下保管 24 小時以內或 72 小時之附接著劑層的矽板)進行加熱使接著劑層硬化。針對所得之接著劑層的硬化物，藉由棋盤目膠帶試驗(依據 JIS K5400-8.5)評估對玻璃板之密著性。然後以下述基準進行評估。結果分別如表 1 至表 7 之「密著性(24 小時以內)」及「密著性(72 小時)」的欄中所示。

○(良好)：未觀看到接著劑層從矽晶圓之剝離

×(不良)：有接著劑層從矽晶圓之剝離

### 【0229】 · 硬化度

以表 1 至表 7 所示之「硬化條件」對下述實施例及比較例中所得之接著劑組成物進行第 1 階段的加熱處理，第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度，係藉由 DSC 測定第 1 階段之加熱處理結束時的樣本放熱量及施以加熱處理前的樣本放熱量，並從下式來算出。結果如表 1 至表 7 之「硬化度」的欄中所示。

硬化度(%)=[1-(第 1 階段之加熱處理結束時的樣本放熱量/施以加熱處理前的樣本放熱量)]×100

【0230】 下述實施例及比較例中之表 1 至表 7 中的數字為重量份。此外，商品名「SI-150L」的調配量係以經固形份換算之量表示。再者，表 1 至表 7 中的調配量、硬化條件中之「-」表示未調配該成分或未採用該硬化條件。

### 【0231】 實施例 1 至 15、比較例 1

(定錨塗佈劑的調製)

混合表 1 至表 3 的「定錨塗佈劑」所示之矽烷偶合劑 50 重量份及丙二醇單甲醚乙酸酯 50 重量份，而得到定錨塗佈劑。

### 【0232】 (接著劑組成物的調製)

依據表 1 至表 3 的「接著劑組成物」所示之組成及量進行混合溶解，而調製接著劑組成物。

### 【0233】 (接著片的製作)

藉由旋轉塗佈將上述所得到之表 1 至表 3 所示之定錨塗佈劑塗佈於矽板(大小 2cm×5cm、SUMCO 股份有限公司製、將直徑 100mm 的矽晶圓切割而得到)，於 120°C 加熱 5 分鐘而得到附矽烷偶合劑層之矽板。

藉由旋轉塗佈將上述所得到之表 1 至表 3 所示之接著劑組成物塗佈於附矽烷偶合劑層之矽板的矽烷偶合劑層表面上，於 80°C 加熱 4 分鐘，接著於 100°C 加熱 2 分鐘以去除殘留的溶劑，而得到附接著劑層之矽板[接著劑層/定錨塗佈劑層/矽板]。接著劑層的膜厚為 5 至 6 $\mu\text{m}$ 。

#### 【0234】 (積層物的製作)

藉由旋轉塗佈將上述所得到之表 1 至表 3 所示之定錨塗佈劑塗佈於玻璃板(4 吋、SCHOTT 日本股份有限公司製)，於 120°C 加熱 5 分鐘而得到附定錨塗佈劑層之玻璃板。

於減壓下將所得到之附矽烷偶合劑層之玻璃板的矽烷偶合劑層面，與上述(接著片的製作)所得到之附接著劑層矽板的接著劑層面(製作後於室溫下保管 24 小時以內或 72 小時者)貼合，一面加熱至 60°C 一面施加 200g/cm<sup>2</sup> 的壓力而進行貼合後，以表 1 至表 3 的「硬化條件」進行硬化而得到積層物[矽板/定錨塗佈劑層/接著層/定錨塗佈劑層/玻璃板]。

關於實施例 1 至 15、比較例 1 中所得之接著劑組成物、接著片(附接著劑層矽板)、積層物經上述評估的結果如表 1 至表 3 所示。針對比較例 1 僅進行耐熱性、耐龜裂性之評估。



[表 2]

(表 2)

		實施例 4	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	
接著劑組成物	聚有機倍半矽氧烷 (A)	製造例 4	50	50	50	50	50	
	聚合性化合物 (B)	EHPE	50	-	-	-	-	-
		4004P	-	50	-	-	-	-
		4005P	-	-	-	50	-	-
		4007P	-	-	-	-	50	-
		4010P	-	-	-	-	-	50
聚合起始劑	SI150L	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
溶劑	PGMEA	100	100	100	100	100		
定錨塗佈劑	矽烷偶合劑 (D)	KBE-403	○	○	○	○	○	
硬化條件	硬化條件	150°C→170C	○	○	○	○	○	
		耐熱性	○	○	○	○	○	
	評估	耐龜裂性	◎	◎	◎	◎	◎	
		接著性	○	○	○	○	○	
		密著性 (24小時以內)	○	○	○	○	○	
		密著性 (72小時後)	△	△	△	△	△	
硬化度	90%	90%	90%	90%	90%			

[表 3]

(表 3)

		實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	
接著劑組成物	聚有機倍半矽氧烷 (A)	95	95	95	95	
	矽烷偶合劑 (D)	KBM-303	5	-	-	-
		KBM-403	-	5	-	-
		KBE-403	-	-	5	-
		KBM-4803	-	-	-	5
	聚合起始劑	0.5	0.5	0.5	0.5	
	溶劑	100	100	100	100	
	定錨塗佈劑	矽烷偶合劑 (D)	○	○	○	○
		硬化條件	○	○	○	○
	評估	150°C→170C	○	○	○	○
耐熱性		○	○	○	○	
耐龜裂性		○	◎	◎	◎	
接著性		○	○	○	○	
密著性 (24時間以內)		○	○	○	○	
密著性 (72時間後)		△	△	△	△	
	硬化度	90%	90%	90%	90%	

【0236】 實施例 16 至 19

(接著劑組成物的調製)

依據表 4 的「接著劑組成物」所示之組成及量進行混合溶解，而調製接著劑組成物。

【0237】 (接著片的製作)

藉由旋轉塗佈將上述所得到之表 4 所示之接著劑組成物塗佈於矽板(尺寸：2cm×5cm、SUMCO 股份有限公司製、將直徑 100mm 的矽晶圓切割而得到)，於 80℃ 加熱 4 分鐘，接著於 100℃ 加熱 2 分鐘以去除殘留的溶劑，而得到附接著劑層之矽板[接著劑層/矽板]。接著劑層的膜厚為 5 至 6μm。

【0238】 (積層物的製作)

於減壓下將上述(接著片的製作)所得到之附接著劑層之矽板的接著劑層面(製作後於室溫下保管 24 小時以內或 72 小時者)與玻璃板(4 吋、SCHOTT 日本股份有限公司製)貼合，一面加熱至 60℃ 一面施加 200g/cm<sup>2</sup> 的壓力進行貼合後，以表 4 的「硬化條件」進行硬化而得到積層物[矽板/接著層/玻璃板]。

關於實施例 16 至 19 中所得之接著劑組成物、接著片(附接著劑層矽板)、積層物經上述評估的結果如表 4 所示。

【0239】 [表 4]

(表 4)

		實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	
接著劑組成物	聚有機倍半矽氧烷 (A)	95	95	95	95	
	矽烷偶合劑 (D)	KBM-303	5	-	-	-
		KBM-403	-	5	-	-
		KBE-403	-	-	5	-
		KBM-4803	-	-	-	5
	聚合起始劑	SI150L	0.5	0.5	0.5	0.5
		PGMEA	100	100	100	100
	硬化條件	150°C→170C	○	○	○	○
		耐熱性	○	○	○	○
		耐龜裂性	○	◎	◎	◎
接著性		○	○	○	○	
密著性 (24小時以內)		○	○	○	○	
密著性 (72小時後)		△	△	△	△	
硬化度		90%	90%	90%	90%	
評估						

【0240】 實施例 20 至 26

除了依據第 5 表所示之組成、量及硬化條件之外，其他與實施例 1 至 15 相同地施作調製定錨塗佈劑及接著劑組

成物，而得到接著片(附接著劑層之矽板[接著劑層/定錨塗佈劑層/矽板])以及積層物[矽板/定錨塗佈劑層/接著層/定錨塗佈劑層/玻璃板]。

關於實施例 20 至 26 中所得之接著劑組成物、接著片(附接著劑層矽板)、積層物經上述評估的結果如表 5 所示。

【0241】 [表 5]

(表 5)

		實施例 20	實施例 21	實施例 22	實施例 23	實施例 24	實施例 25	實施例 26
接著劑組成物	聚有機倍半矽氧烷 (A)	100	100	100	50	50	95	95
	聚合性化合物 (B)	-	-	-	50	-	-	-
	矽烷偶合劑 (D)	-	-	-	-	50	5	-
	聚合起始劑	0.5	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	聚合穩定劑 (C)		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	溶媒	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	定錨塗佈劑	100	100	100	100	100	100	100
	聚合性化合物 (D)	○	○	○	○	○	○	○
	硬化條件	○	○	○	○	○	○	○
	評估	150°C→170C	○	○	○	○	○	○
	耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
	耐龜裂性	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	接著性	○	○	○	○	○	○	○
	密著性 (24小時以內)	○	○	○	○	○	○	○
	密著性 (72小時後)	○	○	○	○	○	○	○
	硬化度	90%	90%	90%	90%	90%	90%	90%

**【0242】 實施例 27 至 30**

除了依據表 6 所示之組成、量及硬化條件之外，其他與實施例 16 至 19 相同地施作調製接著劑組成物，而得到接著片(附接著劑層之矽板[接著劑層/矽板])以及積層物[矽板/接著層/玻璃板]。

關於實施例 27 至 30 中所得之接著劑組成物、接著片(附接著劑層矽板)、積層物經上述評估的結果如表 6 所示。

【0243】 [表 6]

(表 6)		實施例 27	實施例 28	實施例 29	實施例 30
接著劑組成物	製造例 4	47.5	47.5	47.5	47.5
	聚有機倍半矽氧烷 (A)	47.5	—	—	—
	聚合性化合物 (B)	—	47.5	—	47.5
	矽烷偶合劑 (D)	5	5	—	—
	聚合起始劑	—	—	5	5
	聚合穩定劑 (C)	0.45	0.45	0.45	0.45
	溶劑	0.05	0.05	0.05	0.05
	硬化條件	0.5	0.5	0.5	0.5
		100	100	100	100
		150°C→170C	○	○	○
評估	耐熱性	○	○	○	○
	耐龜裂性	◎	◎	◎	◎
	接著性	○	○	○	○
	密著性 (24 小時以內)	○	○	○	○
	密著性 (72 小時後)	○	○	○	○
	硬化度	90%	90%	90%	90%

## 【0244】 實施例 31 至 34

除了依據表 7 所示之組成、量及硬化條件之外，其他與實施例 1 至 15 相同地施作調製定錨塗佈劑及接著劑組成物，而得到接著片(附接著劑層之矽板[接著劑層/定錨塗佈劑層/矽板])以及積層物[矽板/定錨塗佈劑層/接著層/定錨

塗佈劑層/玻璃板]。

關於實施例 31 至 34 中所得之接著劑組成物、接著片(附接著劑層矽板)、積層物經上述評估的結果如表 7 所示。

【0245】 [表 7]

(表 7)

		實施例 31	實施例 32	實施例 33	實施例 34	
接著劑組成物	製造例 4	47.5	47.5	47.5	47.5	
	聚有機倍半矽氧烷 (A)	47.5	47.5	47.5	47.5	
	聚合性化合物 (B)	47.5	47.5	47.5	47.5	
	矽烷偶合劑 (D)	KBE-403	5	-	5	-
		KBM-4803	-	5	-	5
	聚合起始劑	0.45	0.45	0.45	0.45	
	聚合穩定劑 (C)	SI 輔助劑	0.05	0.05	0.05	0.05
		PEP36	0.5	0.5	0.5	0.5
	溶劑	100	100	100	100	
	定黏塗佈劑	KBE-403	○	○	○	○
硬化條件	130°C→170°C	-	-	○	○	
	150°C→170°C	○	○	-	-	
評估	耐熱性	○	○	○	○	
	耐龜裂性	◎	◎	◎	◎	
	接著性	○	○	○	○	
	密著性 (24小時以內)	○	○	○	○	
	密著性 (72小時後)	○	○	○	○	
	硬化度	90%	90%	70%	70%	

【0246】 此外，表 1 至表 7 中的記號表示下述化合物。

[聚有機倍半矽氧烷(A)]

比較製造例 1：比較製造例 1 中所得之聚有機倍半矽氧烷

製造例 4：製造例 4 中所得之含環氧基聚有機倍半矽氧烷 3

[聚合性化合物(B)]

EHPE：2,2-雙(經基甲基)-1-丁醇的 1,2-環氧基-4-(2-環氧乙烷基)環己烷加成物(商品名「EHPE3150」、Daicel 股份有限公司製)、重量平均分子量：2400、環氧當量：177

4004P：由酚-甲醛聚縮合物或烷基(C=1 至 9)酚-甲醛聚縮合物的表氯醇或 2-甲基表氯醇所形成之環氧丙基醚化變性物(商品名「jER4004P」、三菱化學股份有限公司製)、重量平均分子量：5000、環氧當量：840 至 975

4005P：由酚-甲醛聚縮合物或烷基(C=1 至 9)酚-甲醛聚縮合物的表氯醇或 2-甲基表氯醇所形成之環氧丙基醚化變性物(商品名「jER4005P」、三菱化學股份有限公司製)、重量平均分子量：6200、環氧當量：950 至 1200

4007P：由酚-甲醛聚縮合物或烷基(C=1 至 9)酚-甲醛聚縮合物的表氯醇或 2-甲基表氯醇所形成之環氧丙基醚化變性物(商品名「jER4007P」、三菱化學股份有限公司製)、重量平均分子量：20000、環氧當量：2000 至 2500

4010P：由酚-甲醛聚縮合物或烷基(C=1 至 9)酚-甲醛聚縮

合物的表氯醇或 2-甲基表氯醇所形成之環氧丙基醚化變性物(商品名「jER4010P」、三菱化學股份有限公司製)、重量平均分子量：45000、環氧當量：3800 至 4600

[聚合穩定劑(C)]

SI 輔助劑：(4-羥基苯基)二甲基銻甲基亞硫酸鹽(商品名「San-Aid SI 輔助劑」、三新化學工業股份有限公司製)

PEP-36：3,9-雙(2,6-二(第三丁基)-4-甲基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷(商品名「Adeka Stab PEP-36」、ADEKA 股份有限公司製)

[矽烷偶合劑(D)]

KBM-303：2-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧矽烷(商品名「KBM-303」、信越化學工業股份有限公司製)

KBM-403：3-環氧丙氧基丙基三甲氧矽烷(商品名「KBM-403」、信越化學工業股份有限公司製)

KBE-403：3-環氧丙氧基丙基三乙氧矽烷(商品名「KBE-403」、信越化學工業股份有限公司製)

KBM-4803：8-環氧丙氧基辛基三甲氧矽烷(商品名「KBM-4803」、信越化學工業股份有限公司製)

[聚合起始劑]

SI-150L：銻系銻鹽(商品名「SI-150L」、三新化學工業股份有限公司製)，相對於 Celloxide 2021P(Daicel 股份有限公司製)100 重量份添加 1 重量份所得到之組成物於 130℃ 時的熱硬化時間：5.4 分鐘)

[溶劑]

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

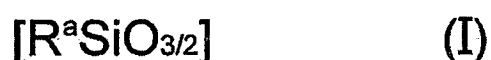
【0247】 以下記載上述說明之本發明之變型。

[1] 一種接著劑用硬化性組成物，其特徵為：含有聚有機倍半矽氧烷(A)，其中，

該聚有機倍半矽氧烷(A)具有下述式(1)所表示之構成單元，且下述式(I)所表示之構成單元與下述式(II)所表示之構成單元之莫耳比[式(I)所表示之構成單元/式(II)所表示之構成單元]為 20 以上 500 以下，下述式(1)所表示之構成單元及下述式(4)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率為 55 至 100 莫耳%，數量平均分子量為 2500 至 50000，分子量分散度(重量平均分子量/數量平均分子量)為 1.0 至 4.0。



[式(1)中， $\text{R}^1$  表示含有離子聚合性官能基之基]；



[式(I)中， $\text{R}^a$  表示含有離子聚合性官能基之基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、或氫原子]；



[式(II)中， $\text{R}^b$  表示含有離子聚合性官能基之基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、或氫原子； $\text{R}^c$  表示氫原子或碳數 1 至 4 的烷基]；

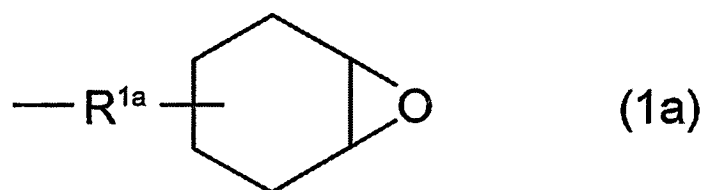


[式(4)中， $\text{R}^1$ 與式(1)中者相同； $\text{R}^c$ 與式(II)中者相同]。

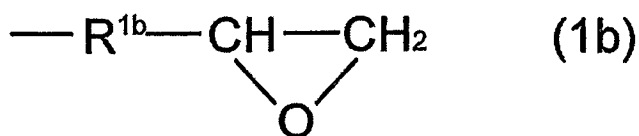
[2] 如前述[1]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述離子聚合性官能基為選自由環氧基、氧雜環丁烷基、乙烯醚基及乙烯苯基所組成之群組中的至少1種。

[3] 如前述[1]或[2]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述離子聚合性官能基為環氧基。

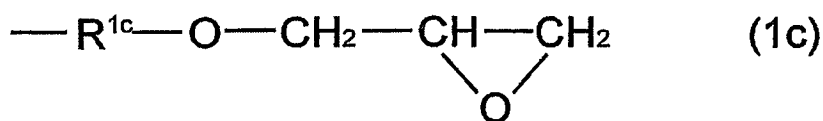
[4] 如前述[1]至[3]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述 $\text{R}^1$ 為下述式(1a)所表示之基、下述式(1b)所表示之基、下述式(1c)所表示之基、或下述式(1d)所表示之基：



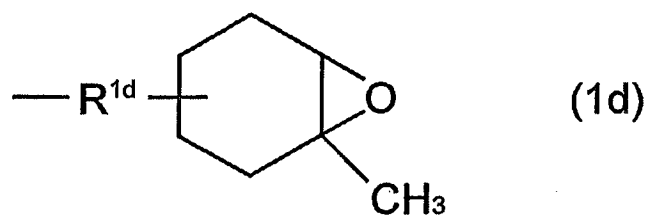
[式(1a)中， $\text{R}^{1a}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基(較佳為伸乙基、三亞甲基，更佳為伸乙基)]；



[式(1b)中， $\text{R}^{1b}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基(較佳為伸乙基、三亞甲基，更佳為伸乙基)]；



[式(1c)中， $\text{R}^{1c}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基(較佳為伸乙基、三亞甲基，更佳為伸乙基)]；



[式(1d)中， $R^{1d}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基(較佳為伸乙基、三亞甲基，更佳為伸乙基)]。

[5] 如前述[1]至[4]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述 $R^1$ 為上述式(1a)所表示之基，且 $R^{1a}$ 為伸乙基之基[其中為2-(3',4'-環氧基環己基)乙基]。

[6] 如前述[1]至[5]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚有機倍半矽氧烷(A)更具有下述式(2)所表示之構成單元：



[式(2)中， $R^2$ 表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基]。

[7] 如前述[6]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述 $R^2$ 為取代或未取代的芳基(較佳為苯基)。

【0248】 [8] 如前述[1]至[7]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，上述式(I)所表示之構成單元(T3體)與上述式(II)所表示之構成單元(T2體)之比率[T3體/T2體]的下限值為21(較佳為23，更佳為25)。

[9] 如前述[1]至[8]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述比率[T3體/T2體]的上限值為100(較佳為50，更佳為40)。

[10] 如前述[1]至[9]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，上述式(1)所表示之構成單元及上述式(4)所表示之構成單元相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)之矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率(總量)，為 65 至 100 莫耳%(較佳為 80 至 99 莫耳%)。

[11] 如前述[1]至[10]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，上述式(2)所表示之構成單元及上述式(5)所表示之構成單元相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)之矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率(總量)，為 0 至 70 莫耳%(較佳為 0 至 60 莫耳%，更佳為 0 至 40 莫耳%，特佳為 1 至 15 莫耳%)。

[12] 如前述[1]至[11]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，上述式(1)所表示之構成單元、上述式(2)所表示之構成單元、上述式(4)所表示之構成單元及上述式(5)所表示之構成單元相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)之矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率(總量)，為 60 至 100 莫耳%(較佳為 70 至 100 莫耳%，更佳為 80 至 100 莫耳%)。

[13] 如前述[1]至[12]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚有機倍半矽氧烷(A)的數量平均分子量( $M_n$ )為 2800 至 10000(較佳為 3000 至 8000)。

[14] 如前述[1]至[13]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚有機倍半矽氧烷(A)的分子量分散度( $M_w/M_n$ )為 1.1 至 3.0(較佳為 1.2 至 2.5)。

[15] 如前述[1]至[14]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，空氣環境下的 5%重量減少溫度( $T_{d5}$ )為 330℃以上(例如 330 至 450℃，較佳為 340℃以上，更佳為 350℃以上)。

[16] 如前述[1]至[15]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，相對於扣除溶劑之接著劑用硬化性組成物的全量(100 重量%)，前述聚有機倍半矽氧烷(A)的含量(調配量)為 70 重量%以上且未達 100 重量%(較佳為 80 至 99.8 重量%，更佳為 90 至 99.5 重量%)。

[17] 如前述[1]至[16]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚有機倍半矽氧烷(A)相對於前述接著劑用硬化性組成物所含有之聚合性化合物的全量(100 重量%)之比率，為 30 至 100 重量%(較佳為 35 至 98 重量%，更佳為 40 至 95 重量%)。

【0249】 [18] 如前述[1]至[17]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，更含有聚合起始劑。

[19] 如前述[18]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚合起始劑為陽離子聚合起始劑或陰離子聚合起始劑。

[20] 如前述[19]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述陽離子聚合起始劑為相對於 3,4-環氧基環己基甲基(3',4'-環氧基)環己烷羧酸酯 100 重量份，添加 1 重量份的陽離子聚合起始劑所得到之組成物於 130℃時的熱硬化時間為 3.5 分鐘以上(例如 3.5 至 7.0 分鐘，較佳為 4.5 至 6.0 分鐘)之聚合起始劑。

[21] 如前述[19]或[20]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述陰離子聚合起始劑為相對於雙酚 A 二環氧丙基醚 100 重量份，添加 1 重量份的陰離子聚合起始劑所得到之組成物於 130°C 時的熱硬化時間(依據 JIS K5909 1994)為 3.5 分鐘以上之聚合起始劑。

[22] 如前述[18]至[21]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚合起始劑為陽離子聚合起始劑(特佳為熱陽離子聚合起始劑，最佳為芳基銻鹽)。

[23] 如前述[18]至[22]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)(含有後述之聚合性化合物(B)及/或後述之矽烷偶合劑(D)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)及/或矽烷偶合劑(D)的總量)100 重量份，前述聚合起始劑的含量(調配量)為 0.01 至 3.0 重量份(較佳為 0.05 至 3.0 重量份，更佳為 0.1 至 1.0 重量份，特佳為 0.3 至 0.8 重量份)。

【0250】 [24] 如前述[1]至[23]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，係更含有聚有機倍半矽氧烷(A)以外的具有離子聚合性官能基之化合物(B)(以下有稱為「聚合性化合物(B)」之情形)。

[25] 如前述[24]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述化合物(B)的離子聚合性官能基為選自由環氧環、氧雜環丁烷環、乙烯醚基及乙烯苯基所組成之群組中的至少一種(較佳為環氧基)。

[26] 如前述[24]或[25]所述之接著劑用硬化性組成物，其

中，前述聚合性化合物(B)於 1 分子內所具有之上述離子聚合性官能基的數目為 1 至 50 個(較佳為 1 至 30 個，更佳為 2 至 20 個)。

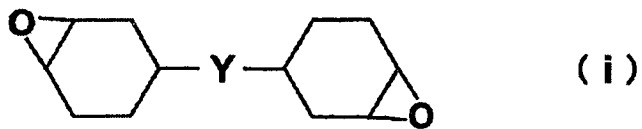
[27] 如前述[24]至[26]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚合性化合物(B)的分子量(高分子化合物時為重量平均分子量)為 200 至 500000(較佳為 300 至 100000)。

[28] 如前述[24]至[27]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚合性化合物(B)的離子聚合性官能基當量為 100 至 100000(較佳為 150 至 50000)。

[29] 如前述[24]至[28]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，具有環氧環之前述聚合性化合物(B)為選自由脂環式環氧化合物、芳香族環氧化合物及脂肪族環氧化合物所組成之群組中的至少 1 種(較佳為脂環式環氧化合物)。

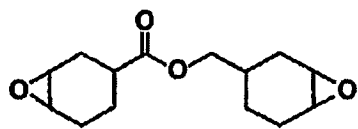
[30] 如前述[29]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述脂環式環氧化合物為選自由(1)於分子內具有由構成脂環之相鄰接的 2 個碳原子與氧原子所構成之環氧基(稱為「脂環環氧基」)之化合物；(2)環氧基以單鍵直接鍵結於脂環之化合物；以及(3)於分子內具有脂環及環氧丙基醚基之化合物(環氧丙基醚型環氧化合物)所組成之群組中的至少 1 種。

[31] 如前述[30]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述(1)於分子內具有脂環環氧基之化合物為下述式(i)所表示之化合物：

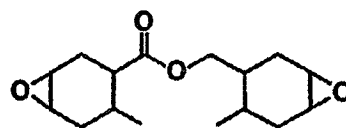


[上述式(i)中，Y表示單鍵或連結基(具有1個以上原子之二價基)]。

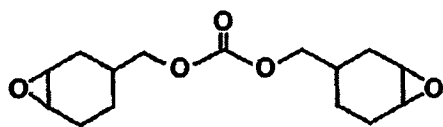
[32] 如前述[31]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述式(i)所表示之脂環式化合物為選自由(3,4,4',4'-二環氧基)雙環己基、2,2-雙(3,4-環氧基環己基)丙烷、1,2-雙(3,4-環氧基環己基)乙烷、2,3-雙(3,4-環氧基環己基)環氧乙烷、雙(3,4-環氧基環己基甲基)醚及下述式(i-1)至(i-10)所表示之化合物所組成之群組中的至少1種：



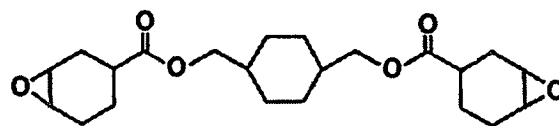
(i-1)



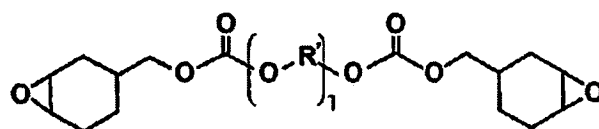
(i-2)



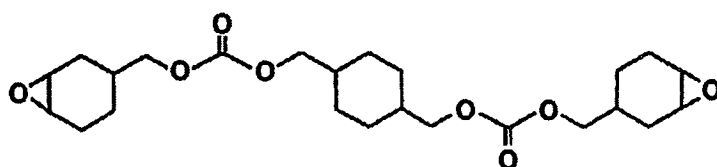
(i-3)



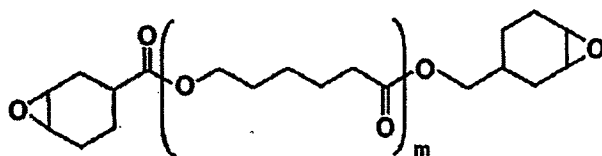
(i-4)



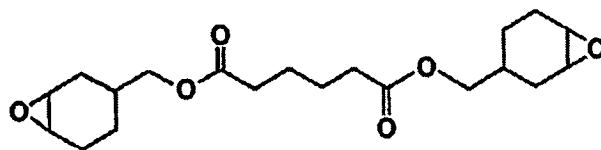
(i-5)



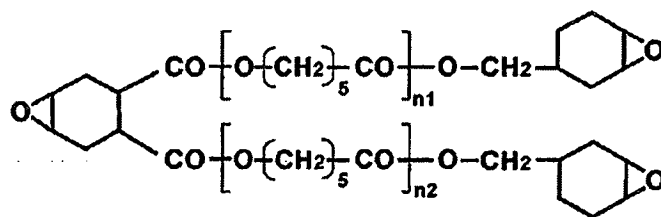
(i-6)



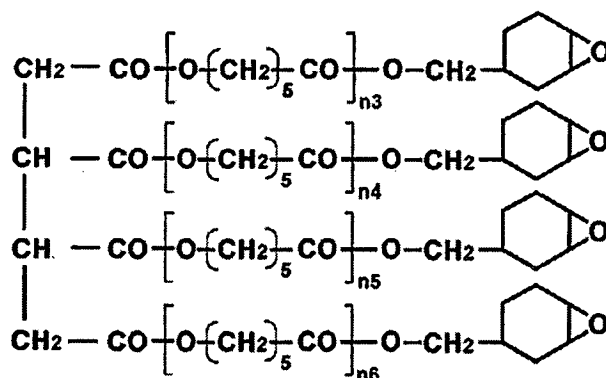
(i-7)



(i-8)



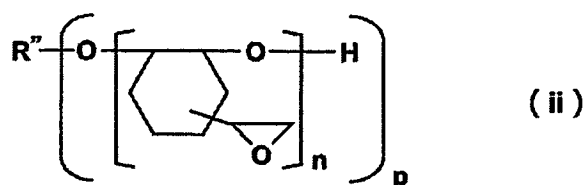
(i-9)



(i-10)

[上述式(i-5)、(i-7)中的 1、m 分別表示 1 至 30 的整數；上述式(i-5)中的 R'為碳數 1 至 8 的伸烷基；上述式(i-9)、(i-10)中的 n1 至 n6 分別表示 1 至 30 的整數]。

[33] 如前述[30]至[32]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述(2)環氧基以單鍵直接鍵結於脂環之化合物為下述式(ii)所表示之化合物：



(ii)

[式(ii)中，R''為從 p 元醇的結構式中扣除 p 個羟基(-OH)後之基(p 價有機基)；p、n 分別表示自然數；p 為 2 以上時，各( )內(外側的括弧內)的基中之 n 可為相同亦可為相異]。

[34] 如前述[24]至[33]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚合性化合物(B)為具有環氧環之化合物(較佳為脂環式環氧化合物或芳香族環氧化合物，更佳為環氧基以單鍵直接鍵結於脂環之化合物、表雙型環氧丙基醚型環氧樹脂、或酚醛-烷基型環氧丙基醚型環氧樹脂，特佳為上述式(ii)所表示之化合物、雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、或由酚-甲醛聚縮合物或 C<sub>1-9</sub> 烷基酚-甲醛聚縮合物的表氯醇或 2-甲基表氯醇所形成之環氧丙基醚化變性物)。

[35] 如前述[24]至[34]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)與前述聚合性化合物(B)的總量(100 重量%；硬化性化合物的全量)，前述聚合性化合物(B)的含量(調配量)為 15 至 65 重量%(較佳為 20 至 60 重量%，更佳為 30 至 55 重量%)。

[36] 如前述[24]至[35]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量(100 重量%；聚合性化合物的全量)，具有環氧環之前述聚合性化合物(B)的含量(調配量)為 10 至 70 重量%(較佳為 15 至 65 重量%，更佳為 25 至 60 重量%)。

【0251】 [37] 如前述[1]至[36]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，更含有聚合穩定劑(C)。

[38] 如前述[37]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚合穩定劑(C)為選自由受阻胺系化合物、鎂鹽硫酸鹽系化合物及亞磷酸鹽系化合物所組成之群組中的至少 1 種

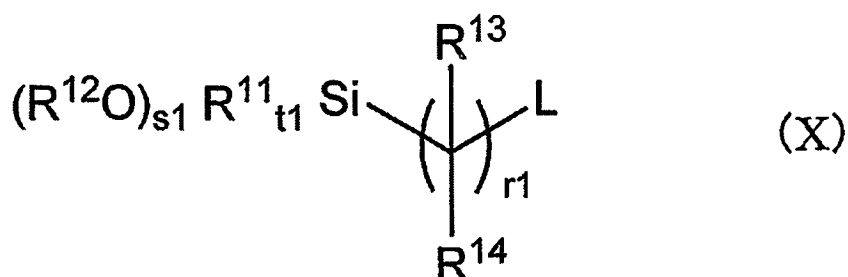
(較佳為銻鹽硫酸鹽系化合物、亞磷酸鹽系化合物)。

[39] 如前述[37]或[38]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)(含有聚合性化合物(B)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量)100 重量份，前述聚合穩定劑(C)的含量(調配量)為0.005 重量份以上(較佳為0.01 至 10 重量份，更佳為0.02 至 1 重量份)。

[40] 如前述[37]至[39]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述接著劑用硬化性組成物含有前述聚合穩定劑(C)及前述聚合起始劑時，相對於聚合起始劑 100 重量份，前述聚合穩定劑(C)的含量(調配量)為 1 重量份以上(較佳為 3 至 200 重量份，特佳為 5 至 150 重量份)。

【0252】 [41] 如前述[1]至[40]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，係更含有矽烷偶合劑(D)。

[42] 如前述[41]所述之接著劑用硬化性組成物，其中前述矽烷偶合劑(D)含有下述式(X)所表示之化合物：



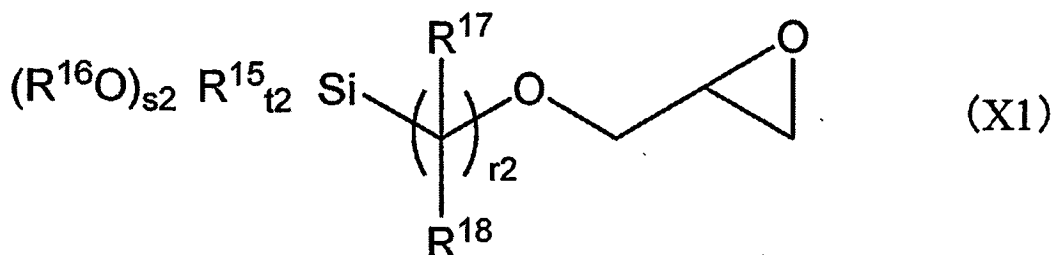
[式(X)中，r1 表示 4 至 20 的整數；L 表示含有選自由環氧基、氧雜環丁烷基及乙烯醚基所組成之群組中的至少 1 種基之基；R<sup>11</sup> 及 R<sup>12</sup> 分別表示可具有取代基之烴基；s1 表示 1 至 3 的整數，t1 表示 0 至 2 的整數，s1+t1 為 3；R<sup>13</sup> 及

$R^{14}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]。

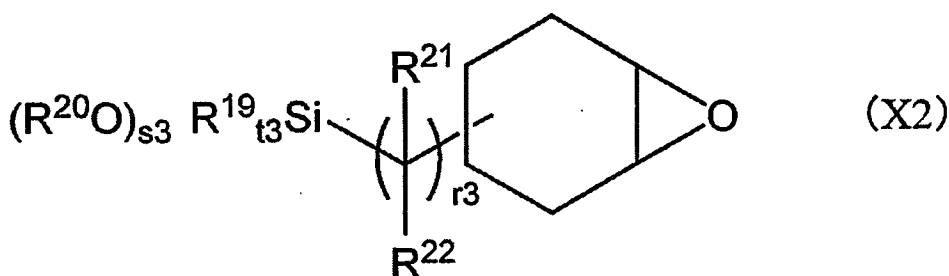
[43] 如前述[42]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述式(X)中，前述  $r_1$  為 5 至 15 的整數(較佳為 6 至 12 的整數)。

[44] 如前述[42]或[43]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述可具有取代基之烴基為碳數 1 至 10 之直鏈或分枝鏈狀的烴基。

[45] 如前述[42]至[44]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述矽烷偶合劑(D)含有選自由下述式(X1)所表示之化合物以及下述式(X2)所表示之化合物所組成之群組中的至少 1 種之含環氧基矽烷化合物。



[式(X1)中， $r_2$  表示 4 至 20 的整數； $R^{15}$  及  $R^{16}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s_2$  表示 1 至 3 的整數， $t_2$  表示 0 至 2 的整數， $s_2+t_2$  為 3； $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]；



[式(X2)中， $r_3$  表示 4 至 20 的整數； $R^{19}$  及  $R^{20}$  分別表示可

具有取代基之烴基； $s_3$  表示 1 至 3 的整數， $t_3$  表示 0 至 2 的整數， $s_3+t_3$  為 3； $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]。

[46] 如前述[45]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述式(X1)中，前述  $r_2$  為 5 至 15 的整數(較佳為 6 至 12 的整數)。

[47] 如前述[45]或[46]所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述式(X1)所表示之化合物為選自由 6-環氧丙氧基己基三甲氧矽烷、6-環氧丙氧基己基甲基二甲氧矽烷、6-環氧丙氧基己基三乙氧矽烷、6-環氧丙氧基己基甲基二乙氧矽烷、8-環氧丙氧基辛基三甲氧矽烷、8-環氧丙氧基辛基甲基二甲氧矽烷、8-環氧丙氧基辛基三乙氧矽烷及 8-環氧丙氧基辛基甲基二乙氧矽烷所組成之群組中的至少 1 種。

[48] 如前述[45]至[47]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述式(X2)中，前述  $r_3$  為 5 至 15 的整數(較佳為 6 至 12 的整數)。

[49] 如前述[45]至[48]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述式(X2)所表示之化合物為選自由 6-(3,4-環氧基環己基)己基三甲氧矽烷、6-(3,4-環氧基環己基)己基甲基二甲氧矽烷、6-(3,4-環氧基環己基)己基三乙氧矽烷、6-(3,4-環氧基環己基)己基甲基二乙氧矽烷、8-(3,4-環氧基環己基)辛基三甲氧矽烷、8-(3,4-環氧基環己基)辛基甲基二甲氧矽烷、8-(3,4-環氧基環己基)辛基三乙氧矽烷及 8-(3,4-環氧基環己基)辛基甲基二乙氧矽烷所組成之群

組中的至少 1 種。

[50] 如前述[41]至[49]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，相對於前述接著劑用硬化性組成物所含有之聚合性化合物(含有聚有機倍半矽氧烷(A)或聚合性化合物(B)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量)100 重量份，前述矽烷偶合劑(D)的使用量為 0 至 10 重量份(該上限較佳為 9 重量份，特佳為 7 重量份，最佳為 6 重量份；下限較佳為 0.005 重量份，特佳為 0.01 重量份)。

[51] 如前述[42]至[50]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，相對於前述聚有機倍半矽氧烷(A)(含有聚合性化合物(B)時為聚有機倍半矽氧烷(A)與聚合性化合物(B)的總量)100 重量份，前述式(X1)所表示之化合物矽烷偶合劑的含量(調配量)為 0.01 至 10 重量份(較佳為 0.1 至 7 重量份，更佳為 0.5 至 6 重量份)。

【0253】 [52] 一種硬化物，係前述[1]至[51]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物的硬化物。

[53] 一種硬化物，係對前述[1]至[51]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物施以階段性地改變硬化溫度之加熱處理所得到之硬化物，且係藉由將第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度設為 85%以下，並藉由第 2 階段以後的加熱處理使硬化度超過 85%之加熱處理而得到者。

[54] 如前述[53]所述之硬化物，其中，前述第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度為 50 至 85%(較佳為 55 至 85%，更佳為 60 至 80%)。

[55] 如前述[53]或[54]所述之硬化物，其中，藉由前述第2階段以後的加熱處理使硬化度成為90%以上(較佳為95%以上)。

[56] 如前述[52]至[55]中任一項所述之硬化物，其中，熱分解溫度為200°C以上(例如為200至500°C，較佳為260°C以上，更佳為300°C以上)。

【0254】 [57] 一種接著片，係具有基材與位於該基材的至少一面上之接著劑層，其特徵為：前述接著劑層為前述[1]至[51]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物的層。

[58] 一種接著片，係具有基材與位於該基材的至少一面上之含有矽烷偶合劑(D)之定錨塗佈層及接著劑層，且前述接著劑層設置在前述定錨塗佈層的表面上，其特徵為：前述接著劑層為前述[1]至[51]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物的層。

[59] 如前述[58]所述之接著片，其中，相對於定錨塗佈層的重量(100重量份)，前述定錨塗佈層中之矽烷偶合劑(D)的含量(調配量)為90重量份以上(較佳為95重量份以上)。

[60] 如前述[58]或[59]所述之接著片，其中，相對於扣除溶劑之接著劑用硬化性組成物的全量(100重量%)，前述接著劑用硬化性組成物中之前述聚有機倍半矽氧烷(A)的含量(調配量)為70重量%以上(較佳為80重量%以上，更佳為90重量%以上)。

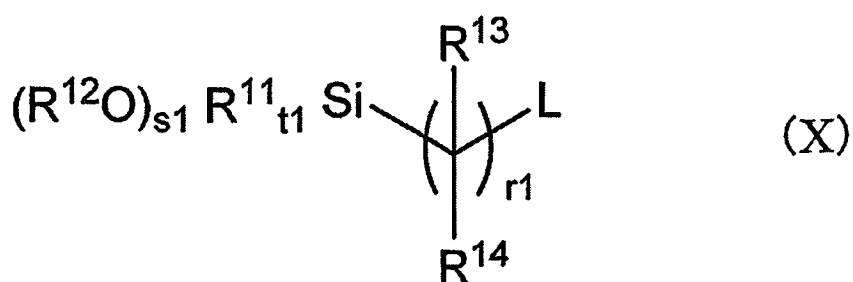
[61] 如前述[57]至[60]中任一項所述之接著片，其中，前

述基材的厚度為 1 至 10000 $\mu\text{m}$ 。

[62] 如前述 [57] 至 [61] 中任一項所述之接著片，其中，前述接著劑層的厚度為 0.1 至 10000 $\mu\text{m}$ 。

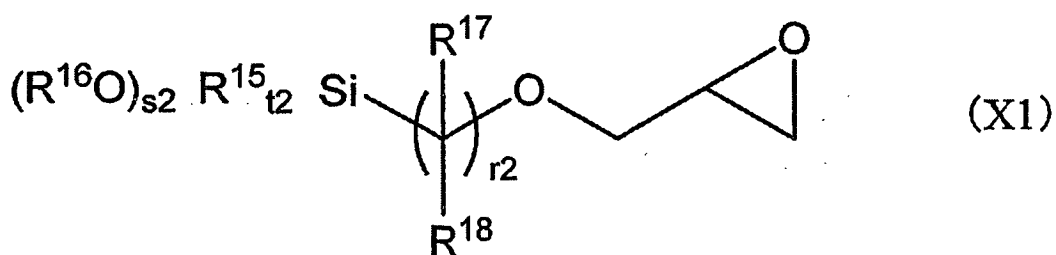
[63] 如前述 [58] 至 [62] 中任一項所述之接著片，其中，前述定錨塗佈層的厚度為 0.001 至 10000 $\mu\text{m}$ 。

[64] 如前述 [58] 至 [63] 中任一項所述之接著片，其中，前述矽烷偶合劑 (D) 含有下述式 (X) 所表示之化合物：

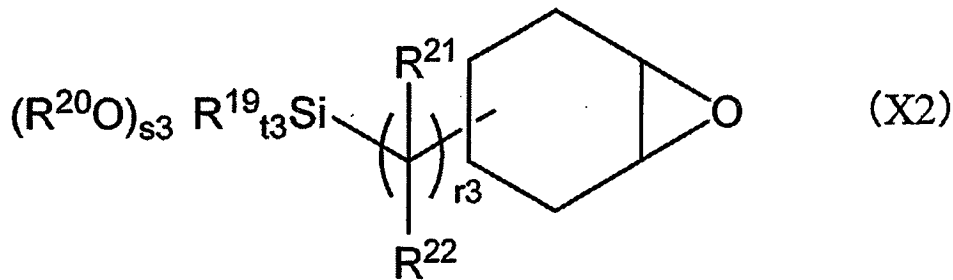


[式 (X) 中， $r1$  表示 4 至 20 的整數；L 表示含有選自由環氧基、氧雜環丁烷基及乙烯醚基所組成之群組中的至少 1 種基之基； $\text{R}^{11}$  及  $\text{R}^{12}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s1$  表示 1 至 3 的整數， $t1$  表示 0 至 2 的整數， $s1+t1$  為 3； $\text{R}^{13}$  及  $\text{R}^{14}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]。

[65] 如前述 [58] 至 [64] 中任一項所述之接著片，其中，前述矽烷偶合劑 (D) 含有選自由下述式 (X1) 所表示之化合物以及下述式 (X2) 所表示之化合物所組成之群組的至少 1 種之含環氧基矽烷化合物：



[式(X1)中， $r_2$  表示 4 至 20 的整數； $R^{15}$  及  $R^{16}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s_2$  表示 1 至 3 的整數， $t_2$  表示 0 至 2 的整數， $s_2+t_2$  為 3； $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]；



[式(X2)中， $r_3$  表示 4 至 20 的整數； $R^{19}$  及  $R^{20}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s_3$  表示 1 至 3 的整數， $t_3$  表示 0 至 2 的整數， $s_3+t_3$  為 3； $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基]。

【0255】 [66] 一種積層物，係於前述[57]至[65]中任一項所述之接著片的接著劑層上貼附有被接著層。

[67] 一種積層物，係由 3 層以上所構成之積層物，且係具有 2 層的被接著層與該等被接著層之間的接著層，

前述接著劑層為前述[1]至[51]中任一項所述之接著劑用硬化性組成物之硬化物的層。

[68] 如前述[66]或[67]所述之積層物，其中，前述被接著層的厚度為 1 至 100000 $\mu\text{m}$ 。

[69] 如前述[66]至[68]中任一項所述之積層物，其中，前述被接著層的厚度為 0.1 至 10000 $\mu\text{m}$ 。

[70] 一種裝置，係具有前述[66]至[69]中任一項所述之積層物。

[產業上之可應用性]

【0256】 本發明之接著劑用硬化性組成物能夠在低溫硬化，且可形成耐熱性、耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性優異之硬化物。因此，係有用於作為半導體的積層或電子零件等的接著所使用之接著劑。

**【符號說明】**

【0257】

- A 幾乎無重量變化之區域
- B 重量急遽地減少之區域

## 發明摘要

## 【發明名稱】(中文/英文)

接著劑用硬化性組成物、接著片、硬化物、積層物及裝置

CURABLE COMPOSITION FOR ADHESIVE, ADHESIVE SHEET, CURED PRODUCT, LAMINATE, AND DEVICE

## 【中文】

本發明之目的在於提供一種接著劑用硬化性組成物，該接著劑用硬化性組成物在低溫下硬化，可形成耐熱性、耐龜裂性、對被接著體之接著性及密著性優異之硬化物。

本發明係提供一種接著劑用硬化性組成物，其係含有聚有機倍半矽氧烷(A)，該聚有機倍半矽氧烷(A)具有下述式(1)所表示之構成單元，且下述式(I)所表示之構成單元與下述式(II)所表示之構成單元之莫耳比[式(I)所表示之構成單元/式(II)所表示之構成單元]為 20 以上 500 以下，下述式(1)所表示之構成單元及下述式(4)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率為 55 至 100 莫耳%，數量平均分子量為 2500 至 50000，分子量分散度(重量平均分子量/數量平均分子量)為 1.0 至 4.0。



**【英文】**

An object of the present invention is to provide a curable composition for an adhesive which can be cured at a low temperature to form a cured product excellent in heat resistance, crack resistance, adhesiveness to an adherend and adhesion.

The present invention provides a curable composition which comprises a polyorganosilsesquioxane (A), the polyorganosilsesquioxane (A) comprising a constitutional unit represented by the following formula (1), wherein the molar ratio of a constitutional unit represented by the following formula (I) to a constitutional unit represented by the following formula (II) [the structural unit represented by the formula (I) / the constitutional unit represented by the formula (II)] is 20 or more and 500 or less, the proportion of the constituent unit represented by the following formula (1) and a constituent unit represented by the following formula (4) to the total amount (100 mol%) of the siloxane constituent units is 55 to 100 mol%, the number average molecular weight is 2500 to 50000, and the

molecular weight dispersity (weight average molecular weight / number average molecular weight) is 1.0 to 4.0.



**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：本案無指定代表圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無。

本發明之圖式皆為實驗數據圖，不足以代表本案發明。故本案無指定代表圖。

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：



## 申請專利範圍

1. 一種接著劑用硬化性組成物，係含有聚有機倍半矽氧烷(A)，其中，

該聚有機倍半矽氧烷(A)具有下述式(1)所表示之構成單元，且下述式(I)所表示之構成單元與下述式(II)所表示之構成單元之莫耳比[式(I)所表示之構成單元/式(II)所表示之構成單元]為 20 以上 500 以下，下述式(1)所表示之構成單元及下述式(4)所表示之構成單元相對於矽氧烷構成單元的全量(100 莫耳%)之比率為 55 至 100 莫耳%，數量平均分子量為 2500 至 50000，分子量分散度(重量平均分子量/數量平均分子量)為 1.0 至 4.0，



式(1)中， $\text{R}^1$  表示含有離子聚合性官能基之基；



式(I)中， $\text{R}^a$  表示含有離子聚合性官能基之基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、或氫原子；



式(II)中， $\text{R}^b$  表示含有離子聚合性官能基之基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烯基、或氫原子； $\text{R}^c$  表示氫原子或碳數 1 至 4 的烷基；



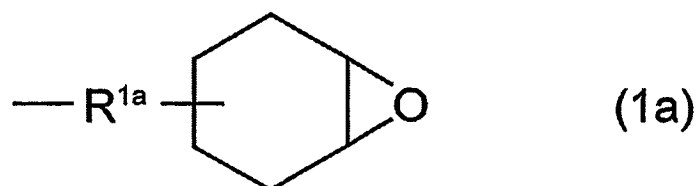
式(4)中， $\text{R}^1$  與式(1)中者相同； $\text{R}^\circ$  與式(II)中者相同。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述聚有機倍半矽氧烷(A)更具有下述式(2)所表示之構成單元，

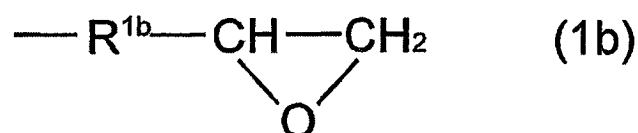


式(2)中， $\text{R}^2$  表示取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的環烷基、取代或未取代的烷基、或取代或未取代的烯基。

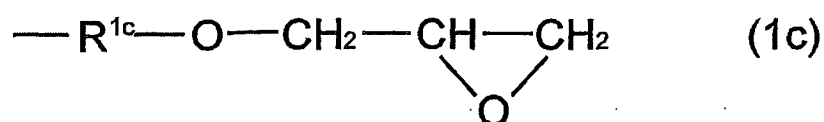
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述  $\text{R}^2$  為取代或未取代的芳基。
4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述離子聚合性官能基為環氧基。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述  $\text{R}^1$  為下述式(1a)所表示之基、下述式(1b)所表示之基、下述式(1c)所表示之基、或下述式(1d)所表示之基



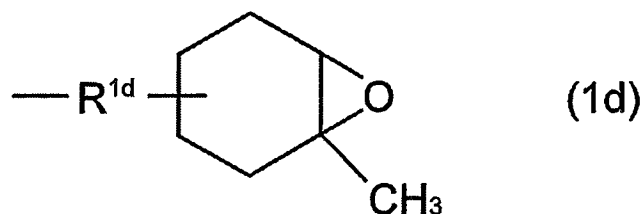
式(1a)中， $\text{R}^{1a}$  表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基；



式(1b)中， $R^{1b}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基；

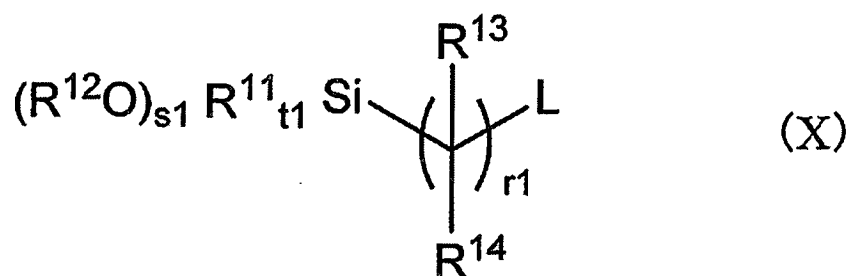


式(1c)中， $R^{1c}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基；



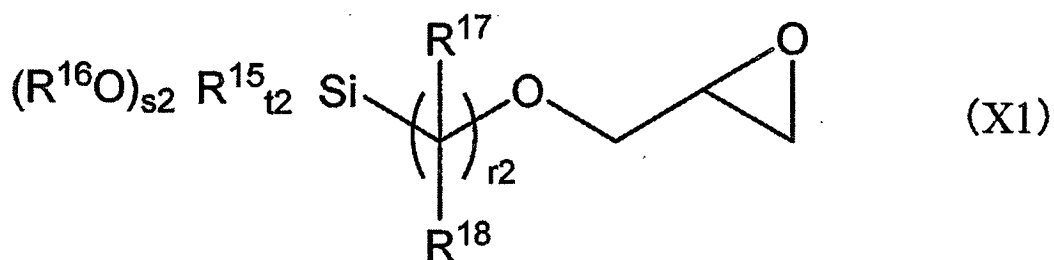
式(1d)中， $R^{1d}$ 表示直鏈或分枝鏈狀的伸烷基。

6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，更含有聚合起始劑。
7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，更含有聚有機倍半矽氧烷(A)以外的具有離子聚合性官能基之化合物(B)。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述化合物(B)的離子聚合性官能基為選自由環氧環、氧雜環丁烷環、乙烯醚基及乙烯苯基所組成之群組中的至少一種。
9. 如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，更含有聚合穩定劑(C)。
10. 如申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物，更含有矽烷偶合劑(D)。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述矽烷偶合劑(D)含有下述式(X)所表示之化合物，

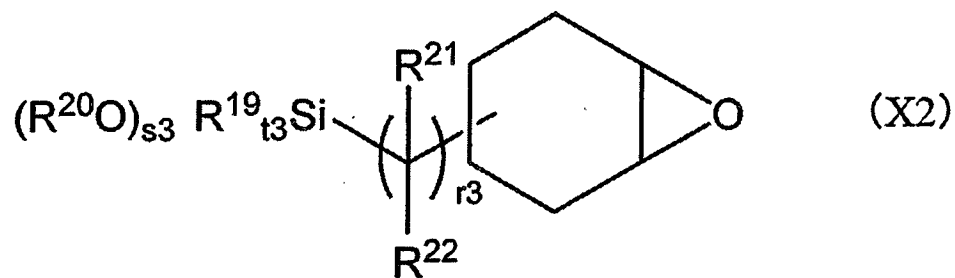


式(X)中， $r1$  表示 4 至 20 的整數； $L$  表示含有選自由環氧基、氧雜環丁烷基及乙烯醚基所組成之群組中的至少 1 種基之基； $R^{11}$  及  $R^{12}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s1$  表示 1 至 3 的整數， $t1$  表示 0 至 2 的整數， $s1+t1$  為 3； $R^{13}$  及  $R^{14}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基。

12. 如申請專利範圍第 10 或 11 項所述之接著劑用硬化性組成物，其中，前述矽烷偶合劑(D)含有選自由下述式(X1)所表示之化合物以及下述式(X2)所表示之化合物所成群組中的至少 1 種之含環氧基矽烷化合物，



式(X1)中， $r2$  表示 4 至 20 的整數； $R^{15}$  及  $R^{16}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s2$  表示 1 至 3 的整數， $t2$  表示 0 至 2 的整數， $s2+t2$  為 3； $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基；



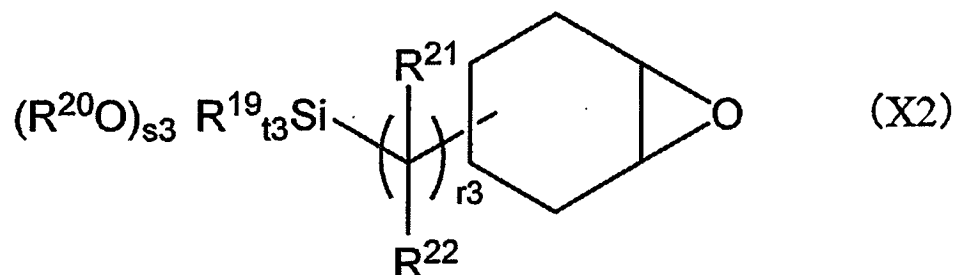
式(X2)中， $r_3$  表示 4 至 20 的整數； $R^{19}$  及  $R^{20}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s_3$  表示 1 至 3 的整數， $t_3$  表示 0 至 2 的整數， $s_3+t_3$  為 3； $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基。

13. 一種硬化物，係申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物的硬化物。
14. 一種硬化物，係對申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物施以階段性地改變硬化溫度之加熱處理所得之硬化物，並且係藉由將第 1 階段之加熱處理結束時的硬化度設為 85% 以下，藉由第 2 階段以後的加熱處理使硬化度超過 85% 之加熱處理而得到者。
15. 一種接著片，係具有基材與於該基材的至少一面上之接著劑層，其中，
 

前述接著劑層為申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物的層。
16. 一種接著片，係具有基材與位於該基材的至少一面上之含有矽烷偶合劑(D)之定錨塗佈層及接著劑層，且前述接著劑層係設置在前述定錨塗佈層的表面上，其中，



0 至 2 的整數， $s_2+t_2$  為 3； $R^{17}$  及  $R^{18}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基；



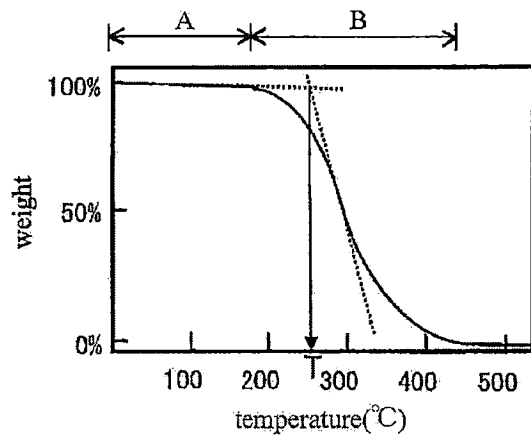
式(X2)中， $r_3$  表示 4 至 20 的整數； $R^{19}$  及  $R^{20}$  分別表示可具有取代基之烴基； $s_3$  表示 1 至 3 的整數， $t_3$  表示 0 至 2 的整數， $s_3+t_3$  為 3； $R^{21}$  及  $R^{22}$  分別表示氫原子或可具有取代基之烴基。

19. 一種積層物，係於申請專利範圍第 15 至 18 項中任一項所述之接著片的接著劑層上貼附有被接著層。
20. 一種積層物，係由 3 層以上所構成，且係具有 2 層被接著層與該等被接著層之間的接著層，

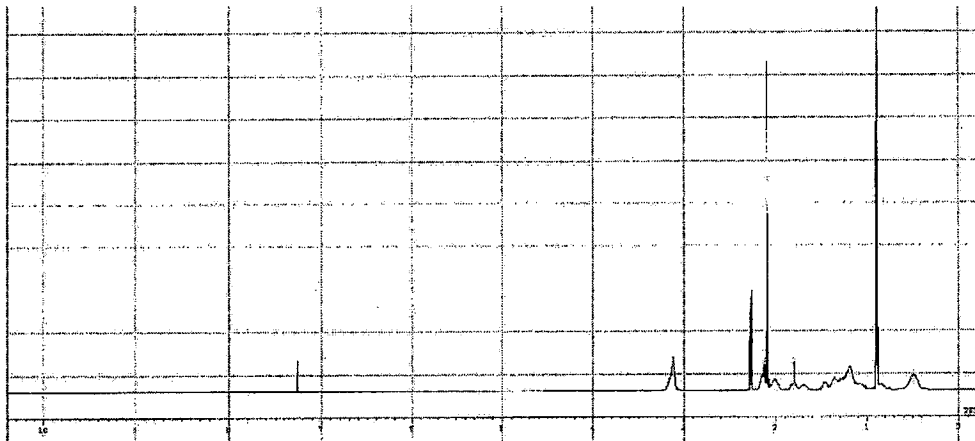
前述接著劑層為申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之接著劑用硬化性組成物之硬化物的層。

21. 一種裝置，係具有申請專利範圍第 19 或 20 項所述之積層物。

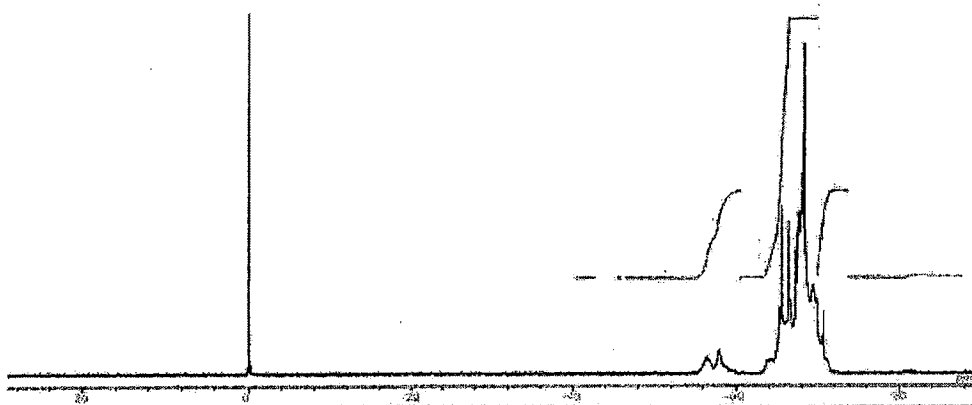
【發明圖式】



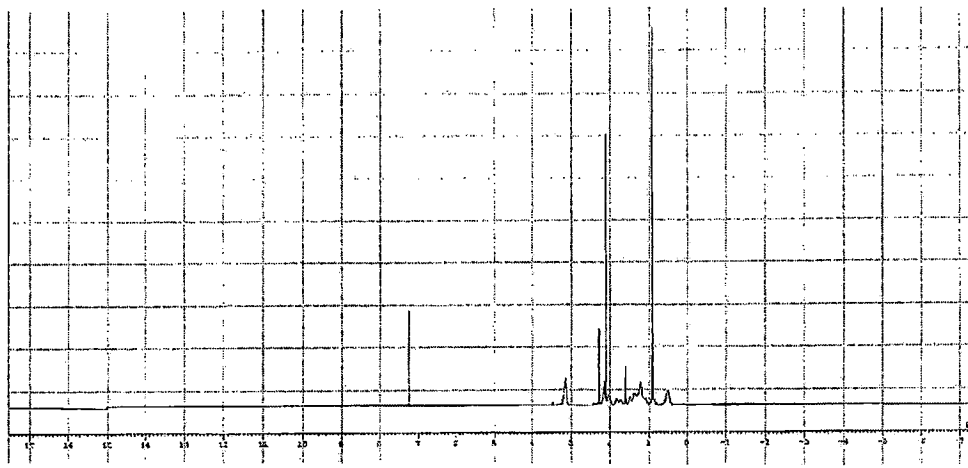
【第1圖】



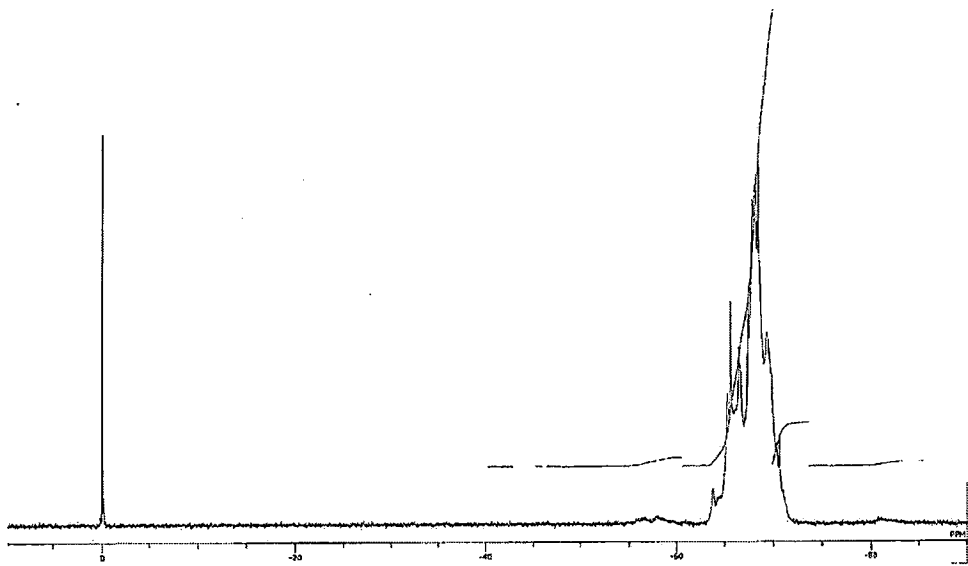
【第2圖】



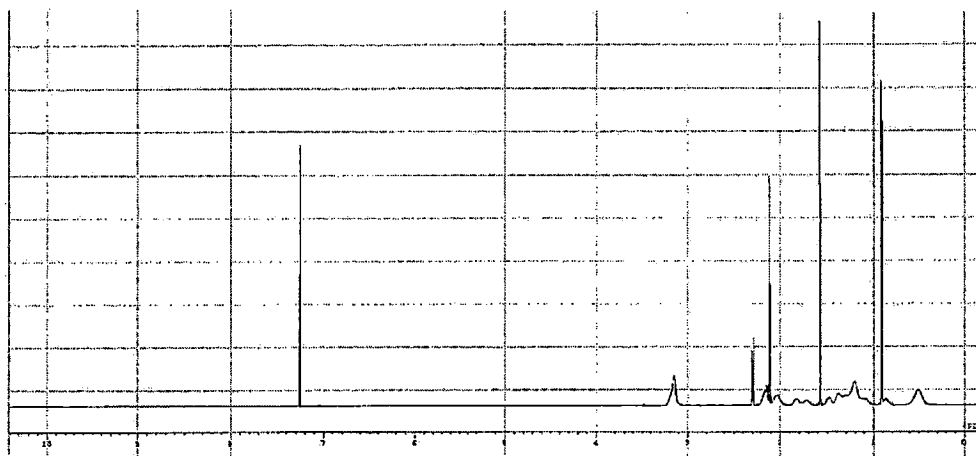
【第3圖】



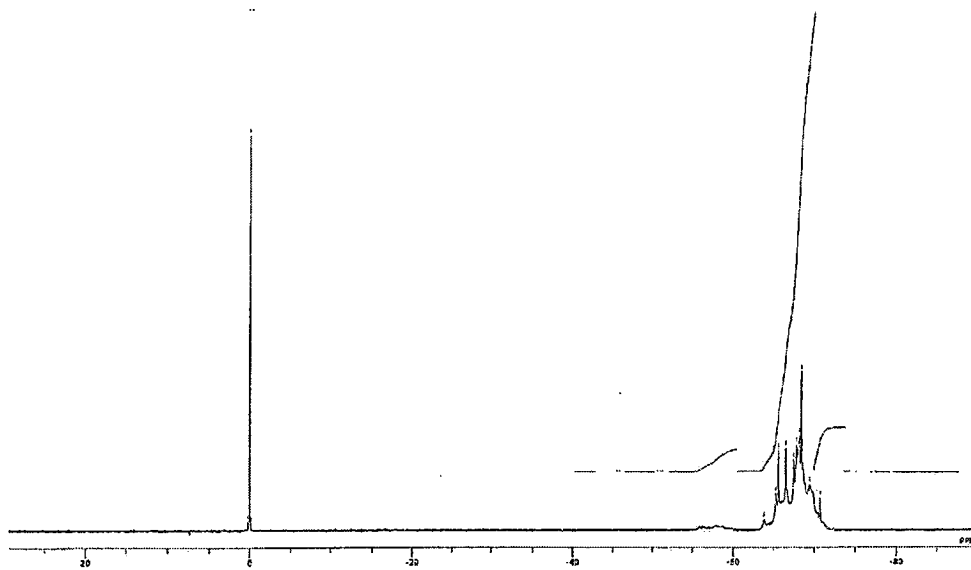
【第4圖】



【第5圖】



【第6圖】



【第7圖】