

(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
2017年9月28日(28.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/164265 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 83/07 (2006.01) *C08L 83/04* (2006.01)
C08K 5/07 (2006.01) *C08L 83/05* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08K 5/3477 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/011570
- (22) 国際出願日: 2017年3月23日(23.03.2017)
- (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 2016-062495 2016年3月25日(25.03.2016) 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: 中川泰伸(NAKAGAWA, Yasunobu); 〒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). 藪野真也(YABUNO, Shinya); 〒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).
- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, 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, SH, 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).

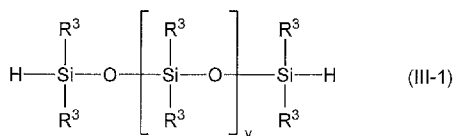
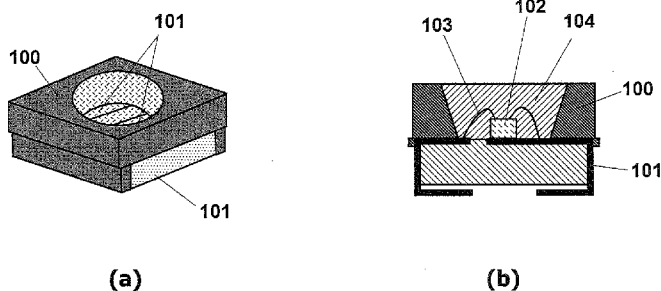
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、その硬化物、及び半導体装置

[図1]



(57) Abstract: Provided is a curable resin composition which has excellent gas barrier properties, heat resistance, light resistance, flexibility, and thermal shock resistance, and which forms a cured product having low tackiness. The curable resin composition includes the following components (A)-(D), and the content of the component (C) relative to the total amount of the composition is 0.3-20 wt%. (A): a polyorganosiloxane represented by an average unit formula: $(\text{SiO}_{4/2})_{a1} (\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_{a2} (\text{R}^1_2\text{SiO}_{2/2})_{a3} (\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2})_{a4}$ [R^1 is an alkyl, an aryl, an alkenyl, or the like, the proportion of alkyl to the total amount of R^1 is 50-98 mol%, the proportion of aryl is 1-50 mol%, and the proportion of alkenyl is 1-35 mol%. $a1 > 0$, $a2 > 0$, $a3 \geq 0$, $a4 > 0$, $0.5 \leq a1 / a2 \leq 10$, $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$]; (B): a polyorganosiloxane represented by an average composition formula: $\text{R}^2_m\text{H}_n\text{SiO}_{[(4-m-n)/2]}$ [R^2 is an alkyl or an aryl. $0.7 \leq m \leq 2.1$, $0.001 \leq n \leq 1.0$, $0.8 \leq m + n \leq 3$]; (C): a linear polyorganosiloxane represented by general formula (III-1) [in the formula, R^3 is an alkyl, and y is an integer from 1 to 100]; (D): a hydrosilylation catalyst.

(57) 要約:

[続葉有]



優れたガスバリア性、耐熱性、耐光性、柔軟性、耐熱衝撃性を有し、タックが低い硬化物を形成する硬化性樹脂組成物の提供。下記の(A)～(D)成分を含み、組成物全量に対する(C)成分の含有量が0.3～20重量%である硬化性樹脂組成物。(A)：平均単位式： $(\text{SiO}_{4/2})_{a1}(\text{R}^1\text{SiO}_{3/2})_{a2}(\text{R}^2\text{SiO}_{2/2})_{a3}(\text{R}^3\text{SiO}_{1/2})_{a4}$ [R¹は、アルキル、アリール、アルケニル等、R¹の全量に対するアルキルの割合が50～98モル%、アリールの割合が1～50モル%、アルケニルの割合が1～35モル%。a₁>0、a₂>0、a₃≥0、a₄>0、0.5≤a₁/a₂≤10、a₁+a₂+a₃+a₄=1]で表されるポリオルガノシロキサン (B)：平均組成式： $\text{R}^2_m\text{H}_n\text{SiO}_{[(4-m-n)/2]}$ [R²は、アルキル、アリール。0.7≤m≤2.1、0.001≤n≤1.0、0.8≤m+n≤3]で表されるポリオルガノシロキサン (C)：一般式(I I I-1)：[式中、R³は、アルキル。yは1以上100以下の整数]で表される直鎖ポリオルガノシロキサン (D)：ヒドロシリル化触媒

明 細 書

発明の名称：硬化性樹脂組成物、その硬化物、及び半導体装置 技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、その硬化物、上記硬化性樹脂組成物を使用した封止剤、及び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、本発明は、上記硬化性樹脂組成物を硬化させたレンズを有する半導体装置（特に光半導体装置）に関する。本願は、2016年3月25日に日本に出願した、特願2016-062495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] 近年、光半導体装置の高出力化、高輝度化が進んでおり、このような光半導体装置において使用される光半導体素子を被覆する封止材や光学レンズには、より一層高い透明性、耐熱性、耐光性が求められるようになってきている。一方、電極の腐食による光度の経時的な低下も問題になっており、 SO_x や H_2S 等の硫黄化合物を代表とする腐食性ガスに対する高いガスバリア性に優れることも同時に求められている。

[0003] 光半導体装置における封止材として、特に高輝度、高電流の照明用途には、耐熱性・耐光性に優れるメチルシリコーン（メチルシリコーン系封止材）が主流で使用されている（例えば、特許文献1参照）。

一方、腐食性ガスに対するガスバリア性が比較的良好なフェニルシリコーン系封止材も広く使用されている（例えば、特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2014/109349号

特許文献2：特開2004-143361号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献 1 に記載のメチルシリコーン系封止材は、高い透明性、耐熱性、耐光性を有し、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も高いものの、その特性は未だ不十分であり、電極の腐食を十分に防ぐことはできないものであった。また、メチルシリコーン系封止材を使用した場合には、封止材表面が粘着性（タック）になりやすく、埃などが付着して、光度低下の要因になるという問題もあった。

一方で、上記特許文献 2 に記載のフェニルシリコーン系封止材は、高いガスバリア性を示し、電極の腐食をある程度防ぐことはできるものの、耐熱性、耐光性はメチルシリコーン系封止材には到底及ぶものではなく、特に高出力、高輝度の照明用途に耐えるものではなかった。

[0006] このような背景から、特に、高出力、高輝度の照明用途には、耐熱性・耐光性に優れるメチルシリコーン系封止材を使用しつつ、腐食を防止するために封止前に電極をコーティング液で被覆する工程を入れたり、電極自体に腐食性がない金を使用することなどが行われているが、製造工程が煩雑になったり、コストが高くなる等の問題があった。一方、耐熱性、耐光性に劣るフェニルシリコーン系封止材は、電流・出力が低く、低照度の用途に限られていた。

従って、高い耐熱性・耐光性とガスバリア性を両立する光半導体用封止材が望まれている。

[0007] また、近年、光半導体装置のパッケージ（LED パッケージ）の大型化が進められており、これに伴って、封止材には柔軟性も求められるようになった。しかし、従来のシリコーン樹脂は柔軟性の点で劣っており、大型化した LED パッケージの封止材として用いた場合、冷熱サイクル（加熱と冷却を周期的に繰り返すこと）のような熱衝撃が加えられた際に、クラック（ひび割れ）が発生してボンディングワイヤが断裂することにより不灯となる等の問題が生じることがあった。

[0008] 従って、本発明の目的は、硬化させることにより特に腐食性ガス（例えば

、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性・柔軟性・耐熱衝撃性を併せ持ち、さらにタックが低い材料（硬化物）を形成できる硬化性樹脂組成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。

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レンズ形成用樹脂組成物、及び該レンズ形成用樹脂組成物を硬化させることにより得られるレンズを有する、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

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、構成単位の比率（Q単位／T単位）が調整され、さらに、1分子中にメチル基等のアルキル基とフェニル基等のアリール基を有するポリオルガノシロキサンを必須成分として含む硬化性樹脂組成物に両末端にヒドロシリル基（SiH基）を有し、特定の重合度を有する直鎖状のジアルキルシリコーン樹脂を特定量配合すると、硬化させることにより、特に腐食性ガスに対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性・柔軟性・耐熱衝撃性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、下記の（A）成分、（B）成分、（C）成分、及び（D）成分を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物であって、硬化性樹脂組成物の全量（100重量％）に対する（C）成分の含有量（配合量）が0.3重量％以上20重量％以下である硬化性樹脂組成物を提供する。

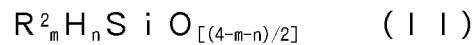
（A）：下記平均単位式（I）：



[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^1 の全量（100モル%）に対するアルキル基の割合をXモル%、アリール基の割合をYモル%、アルケニル基の割合をZモル%としたとき、Xは50～98モル%、Yは1～50モル%、Zは1～35モル%である。 a_1 、 a_2 、 a_3 、及び a_4 は、 $a_1 > 0$ 、 $a_2 > 0$ 、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 > 0$ 、 $0.5 \leq a_1 / a_2 \leq 10$ 、及び $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(B)：下記平均組成式(II)：

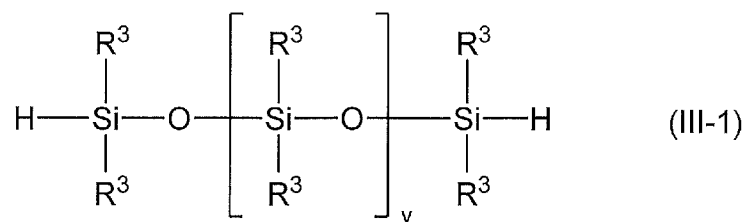


[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基であり、 R^2 の少なくとも1つはアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。 m 及び n は、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m + n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(C)：下記一般式(III-1)：

[化1]



[式中、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基を示す。 y は1以上100以下の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000 mPa・s以下の液体である

直鎖ポリオルガノシロキサン

(D) : ヒドロシリル化触媒

[0011] 前記硬化性樹脂組成物において、前記(A)成分は、
重量平均分子量がポリスチレン換算で500以上50000以下であり、
分子量分布が1以上4以下であり、
25℃での粘度が10 mPa・s以上の液体もしくは固体である
ポリオルガノシロキサンであってもよい。

[0012] 前記硬化性樹脂組成物の前記成分(A)において、XとYの割合(X/Y)
は0.5～25であってもよい。

[0013] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、下記の(E)成分を含んでいてもよい。
。

(E) : 分子内に1個以上の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有する
ポリオルガノシロキシシルアルキレン

[0014] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、下記の(F)成分を含んでいてもよい。
。

(F) : カルボン酸亜鉛、及び亜鉛βジケトン錯体からなる群から選ばれる
少なくとも1種の亜鉛化合物

[0015] 前記硬化性樹脂組成物において、前記(F)成分の含有量は、硬化性樹脂
組成物の全量(100重量%)に対して、0.01～1重量%であってもよい。
。

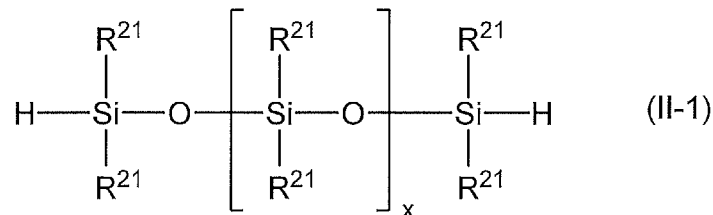
[0016] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、下記の(G)成分を含んでいてもよい。
。

(G) : 分子内に1個以上のアルケニル基及び1個以上のアリール基を有する
ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン

[0017] 前記硬化性樹脂組成物において、(B)成分は、 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表さ
れる構成単位($R^{2'}$ は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は
炭素数6～14のアリール基である)を少なくとも2個有していてもよい。
。

[0018] 前記硬化性樹脂組成物において、(B)成分は、下記式(II-1)：

[化2]



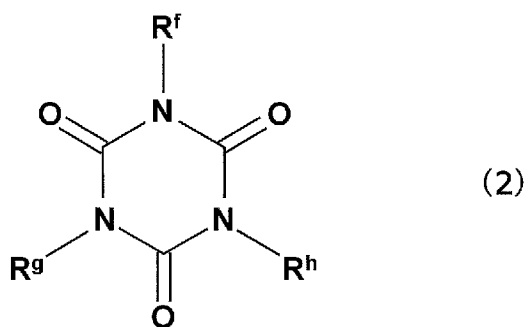
[式中、 R^{21} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基を示し、 R^{21} の少なくとも1つはアリール基であり、 x は、0～1000の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000mPa・s以下の液体である(B1)成分を1重量%以上99重量%以下含んでもよい。

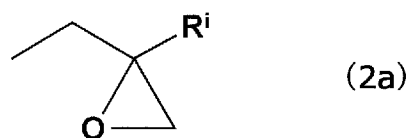
[0019] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、下記式(2)

[化3]



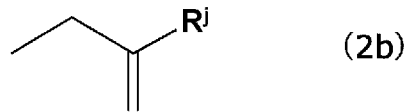
[式(2)中、 R^f 、 R^g 、及び R^h は、同一又は異なって、式(2a)で表される基、又は式(2b)で表される基を示す。但し、 R^f 、 R^g 、及び R^h のうち少なくとも1個は、式(2b)で表される基である。

[化4]



[式(2a)中、 R^i は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基を示す]

[化5]



[式(2b)中、 R^j は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基を示す]

で表されるイソシアヌレート化合物(H)を含んでもよい。

[0020] 前記硬化性樹脂組成物は、さらに、シランカップリング剤(I)を含んでもよい。

[0021] また、本発明は、前記硬化性樹脂組成物の硬化物を提供する。

前記硬化物は、589nmにおける屈折率が1.46以上1.54以下であってもよい。

[0022] また、前記硬化性樹脂組成物は、封止剤であってもよい。

また、前記硬化性樹脂組成物は、レンズ形成用樹脂組成物であってもよい。

[0023] また、本発明は、半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、前記封止材が、前記硬化性樹脂組成物(封止剤)の硬化物であることを特徴とする半導体装置を提供する。

[0024] また、本発明は、半導体素子とレンズとを有する半導体装置であって、前記レンズが、前記硬化性樹脂組成物(レンズ形成用樹脂組成物)の硬化物であることを特徴とする半導体装置を提供する。

[0025] さらに、本発明は、半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを有する半導体装置であって、前記封止材が、前記硬化性樹脂組成物(封止剤)の硬化物であり、前記レンズが、前記硬化性樹脂組成物(レンズ形成用樹脂組成物)の硬化物であることを特徴とする半導体装置を提供する。

[0026] 前記半導体装置において、硬化物の589nmにおける屈折率は、1.46以上1.54以下であってもよい。

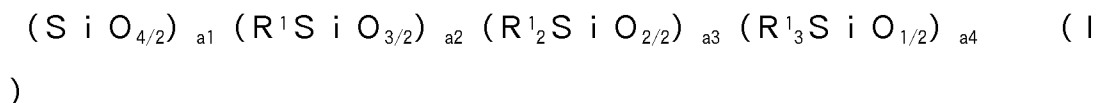
前記半導体装置は、光半導体装置であってもよい。

[0027] より具体的には、本発明は、以下に関する。

[1] 下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分、及び(D)成分を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物であって、

硬化性樹脂組成物の全量(100重量%)に対する(C)成分の含有量(配合量)が0.3重量%以上20重量%以下である硬化性樹脂組成物。

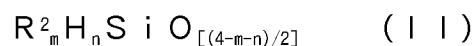
(A)：下記平均単位式(I)：



[式中、R¹は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基）、炭素数6～14のアリール基（好ましくはフェニル基）、炭素数2～8のアルケニル基（好ましくはビニル基）、炭素数1～10のアルコキシ基（好ましくはメトキシ基、エトキシ基）、又は水酸基であり、R¹の全量(100モル%)に対するアルキル基の割合をXモル%、アリール基の割合をYモル%、アルケニル基の割合をZモル%としたとき、Xは50～98モル%、Yは1～50モル%、Zは1～35モル%である。a₁、a₂、a₃、及びa₄は、a₁>0、a₂>0、a₃≥0、a₄>0、0.5≤a₁/a₂≤10、及びa₁+a₂+a₃+a₄=1を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(B)：下記平均組成式(II)：



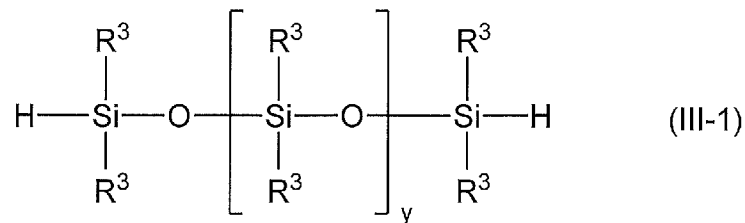
[式中、R²は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基）、又は炭素数6～14のアリール基（好ましくはフェニル基）であり、R²の少なくとも1つはアリール基（好ましくはフェニル基）である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。m及びnは、0.7≤m≤2.1、0.001≤n≤1、及び0.8≤m+n≤3を満たす

数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(C) : 下記一般式 (III-1) :

[化6]



[式中、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基（好ましくはメチル基）を示す。 y は1以上100以下の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000 mPa・s以下の液体である

直鎖ポリオルガノシロキサン

(D) : ヒドロシリル化触媒

[2] Xが、55～95モル%（好ましくは60～90モル%）である、上記[1]に記載の硬化性樹脂組成物。

[3] Yが、3～40モル%（好ましくは5～30モル%）である、上記[1]又は[2]に記載の硬化性樹脂組成物。

[4] Zが、2～25モル%（好ましくは3～15モル%）である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[5] (A)成分が、

重量平均分子量がポリスチレン換算で500以上50000以下であり、

分子量分布が1以上4以下であり、

25℃での粘度が10 mPa・s以上の液体もしくは固体である

ポリオルガノシロキサンである、上記[1]～[4]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[6] 成分(A)において、XとYの割合(X/Y)が0.5～2.5（好まし

くは1～20、さらに好ましくは2～15)である、上記[1]～[5]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[7] a1が、0.05～0.8(好ましくは0.07～0.6、さらに好ましくは0.1～0.4)である、上記[1]～[6]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

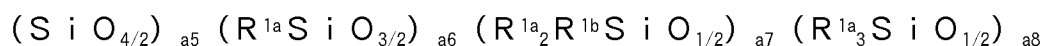
[8] a2が、0.01～0.8(好ましくは0.03～0.5、さらに好ましくは0.05～0.3)である、上記[1]～[7]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[9] a3が、0～0.9(好ましくは0～0.6、さらに好ましくは0～0.3)である、上記[1]～[8]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[10] a4が、0.1～0.9(好ましくは0.3～0.8、さらに好ましくは0.5～0.7)である、上記[1]～[9]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[11] a1/a2が、0.6～8(好ましくは0.7～6、さらに好ましくは1～5、さらに好ましくは1.2～5、さらに好ましくは1.5～5、特に好ましくは2～5)である、上記[1]～[10]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0028] [12] 前記(A)成分が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキサンを含む、上記[1]～[11]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、 R^{1a} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基)、炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)、炭素数1～10のアルコキシ基(好ましくはメトキシ基、エトキシ基)、又は水酸基であり、 R^{1b} は、同一又は異なって、炭素数2～8のアルケニル基(好ましくはビニル基)を示す。 R^{1a} と R^{1b} の全量(100モル%)に対するアルキル基の割合をXモル%、アリール基の割合をYモル%、アルケニル基の割

合をZモル%としたとき、Xは50～98モル%、Yは1～50モル%、Zは1～35モル%である。 a_5 、 a_6 、 a_7 及び a_8 は、 $a_5 > 0$ 、 $a_6 > 0$ 、 $a_7 > 0$ 、 $a_8 \geq 0$ 、 $a_5 + a_6 + a_7 + a_8 = 1$ 、 $0.5 \leq a_5 / a_6 \leq 10$ を満たす数である。]

[13] a_5 が、0.05～0.8（好ましくは0.07～0.6、さらに好ましくは0.1～0.4）である、上記[12]に記載の硬化性樹脂組成物。

[14] a_6 が、0.01～0.8（好ましくは0.03～0.5、さらに好ましくは0.05～0.3）である、上記[12]又は[13]に記載の硬化性樹脂組成物。

[15] a_7 が、0.01～0.4（好ましくは0.02～0.2）である、上記[12]～[14]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[16] a_8 が、0.05～0.7（好ましくは0.2～0.5）である、上記[12]～[15]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[17] $a_7 + a_8$ が、0.1～0.9（好ましくは0.3～0.8、さらに好ましくは0.5～0.7）である、上記[12]～[16]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[18] a_5 / a_6 が、0.6～8（好ましくは0.7～6、さらに好ましくは1～5、さらに好ましくは1.2～5、さらに好ましくは1.5～5、特に好ましくは2～5）である、上記[12]～[17]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[19] $a_7 / (a_7 + a_8)$ が、0.005～0.95（好ましくは0.01～0.92）である、上記[12]～[18]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[20] $a_5 / (a_5 + a_6 + a_7 + a_8)$ が、0.05～0.95（好ましくは0.10～0.92）である、上記[12]～[19]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0029] [21] (A)成分の重量平均分子量(Mw)が、500以上50000以

下（好ましくは600以上40000以下、さらに好ましくは700以上20000以下、特に好ましくは1000以上10000以下）である、上記[1]～[20]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[22] (A)成分の分子量分布(M_w/M_n)が、1以上4以下（好ましくは1～3.5、さらに好ましくは1～3、特に好ましくは1～2.5）である、上記[1]～[21]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[23] (A)成分の25℃における粘度が、10 mPa・s以上（好ましくは100 mPa・s以上、さらに好ましくは500 mPa・s以上）である、上記[1]～[22]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[24] (A)成分の25℃における粘度が、1000000 mPa・s以下（好ましくは100000 mPa・s以下）である、上記[1]～[23]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[25] (A)成分の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、20～99重量%（より好ましくは40～97重量%、さらに好ましくは50～95重量%）である、上記[1]～[24]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0030] [26] (B)成分において、 R^2 の全量（100モル%）に対するアルキル基の割合を X' モル%としたとき、 X' が、20～95モル%（より好ましくは30～93モル%、さらに好ましくは40～90モル%）である、上記[1]～[25]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[27] (B)成分において、 R^2 の全量（100モル%）に対するアリール基の割合を Y' モル%としたとき、 Y' が、1～80モル%（好ましくは3～60モル%、さらに好ましくは5～40モル%）である、上記[1]～[26]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[28] (B)成分において、 R^2 の全量（100モル%）に対するSiH基（ヒドロシリル基）の割合を Z' モル%としたとき、 Z' が、2～70モル%（好ましくは5～60モル%、さらに好ましくは10～55モル%）である、上記[1]～[27]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[29] 成分(B)において、アルキル基の含有量(X')とアリール基の含量(Y')の割合(X'/Y')が、 $1/100 \sim 100/1$ (好ましくは $10/100 \sim 100/10$ 、さらに好ましくは $20/100 \sim 100/20$)である、上記[1]～[28]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[30] m が、 $0.8 \sim 2.1$ (好ましくは $1 \sim 2$)である、上記[1]～[29]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[31] n が、 $0.01 \sim 1$ (好ましくは $0.2 \sim 1$)である、上記[1]～[30]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

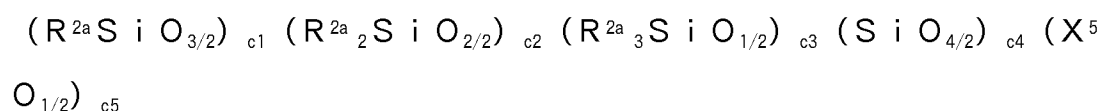
[32] $m+n$ が、 $1 \sim 2.9$ (好ましくは $1.5 \sim 2.8$)である、上記[1]～[31]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[33] (B)成分が、1分子中に($R^{2'}_2HSiO_{1/2}$)で表される構成単位[$R^{2'}$ は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基)、又は炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)である。

] (M単位)を少なくとも2個(好ましくは2～4個、より好ましくは2個)有する、上記[1]～[32]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[34] (B)成分の性状が、 25°C における粘度が $0.1 \sim 10$ 億 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (好ましくは $0.1 \sim 10$ 万 $\text{mPa} \cdot \text{s}$)の液状である、上記[1]～[33]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[35] (B)成分が、下記平均単位式で表され、($R^{2a}_2HSiO_{1/2}$)で表される構成単位(M単位)を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンを含む、上記[1]～[34]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、 R^{2a} は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基)、又は炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)である。 X^5 は、水素原子又はアルキル基(好ましくはメチル基)である。 $c1$ 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、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。]

[36] R^{2a}の全量(100モル%)に対する水素原子の割合が、2～70モル%である、上記[35]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0031] [37] (B)成分が、分子内の両末端に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を含む、上記[1]～[36]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

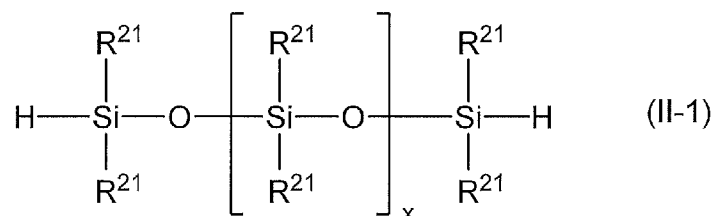
[38] ケイ素原子に結合した基の全量(100モル%)に対する水素原子(ケイ素原子に結合した水素原子)の割合が、2～70モル%である、上記[37]に記載の硬化性樹脂組成物。

[39] 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、20～95モル%(好ましくは40～95モル%)である、上記[37]又は[38]に記載の硬化性樹脂組成物。

[40] 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、1～80モル%である、上記[37]～[39]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[41] (B)成分が、下記式(II-1)：

[化7]



[式中、R²¹は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基)、又は炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)を示し、R²¹の少なくとも1つはアリール基(好ましくはフェニル基)であり、xは、0～1000の整数(好ましくは1～100の整数)を示す。]

で表される直鎖状ポリオルガノシロキサン(以下、(B1)成分と称する場合

合がある)を含む、上記[37]～[40]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[42] (B)成分が、(B1)成分を1重量%以上99重量%以下(好ましくは10重量%以上50重量%以下)含有する、上記[41]に記載の硬化性樹脂組成物。

[43] (B1)成分が、25℃で液体である、上記[41]又は[42]に記載の硬化性樹脂組成物。

[44] (B1)成分の25℃における粘度が、10000 mPa・s以下(好ましくは5000 mPa・s以下)である、上記[41]～[43]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[45] (B1)成分の25℃における粘度が、1 mPa・s以上(好ましくは5 mPa・s以上)である、上記[41]～[44]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0032] [46] (B)成分が、分子内に2個以上の($R_2HSiO_{1/2}$)で表されるM単位を有し、 $RSiO_{3/2}$ で表されるシロキサン単位(T単位)[Rは、炭素数1～10のアルキル基(好ましくはメチル基)、又は炭素数6～14のアリール基(好ましくはフェニル基)であり、Rの少なくとも1つはアリール基(好ましくはフェニル基)である。]を有する分岐鎖状ポリオルガノシロキサンを含む、上記[1]～[45]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[47] 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、20～95モル%(好ましくは50～90モル%)である、上記[46]に記載の硬化性樹脂組成物。

[48] 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、1～80モル%である、上記[46]又は[47]に記載の硬化性樹脂組成物。

[49] 分岐鎖状ポリオルガノシロキサンが、c1が正数である上記[35]に記載の平均単位式で表される、上記[46]～[48]のいずれか1つ

に記載の硬化性樹脂組成物。

[50] c_2 / c_1 が 0 ~ 10 の数である、上記 [49] に記載の硬化性樹脂組成物。

[51] c_3 / c_1 が 0 ~ 0.5 の数である、上記 [49] 又は [50] に記載の硬化性樹脂組成物。

[52] $c_4 / (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$ が 0 ~ 0.3 の数である、上記 [49] ~ [51] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[53] $c_5 / (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$ が 0 ~ 0.4 の数である、上記 [49] ~ [52] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[54] 前記分岐鎖状ポリオルガノシロキサン の GPC による標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が、100 ~ 5 万（好ましくは 150 ~ 4 万、より好ましくは 150 ~ 1 万、より好ましくは 200 ~ 3000 である、上記 [46] ~ [53] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0033] [55] (B) 成分の重量平均分子量 (M_w) が、100 以上 50000 以下（好ましくは 150 以上 40000 以下、さらに好ましくは 175 以上 20000 以下、特に好ましくは 200 以上 10000 以下）である、上記 [1] ~ [54] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[56] (B) 成分の分子量分布 (M_w / M_n) が、1 以上 4 以下（好ましくは 1 ~ 3.5、さらに好ましくは 1 ~ 3、特に好ましくは 1 ~ 2.5）である、上記 [1] ~ [55] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[57] (B) 成分の 25℃における粘度が、1 mPa · s 以上（好ましくは 5 mPa · s 以上）である、上記 [1] ~ [56] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[58] (B) 成分の 25℃における粘度が、10000 mPa · s 以下（好ましくは 5000 mPa · s 以下）である、上記 [1] ~ [57] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0034] [59] (B) 成分が、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン、及び 3-フェニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチル

トリシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[1]～[58]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[60] (B)成分の含有量(配合量)が、硬化性樹脂組成物の全量(100重量%)に対して、5～50重量%(好ましくは7～30重量%、さらに好ましくは10～25重量%)である、上記[1]～[59]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[61] (B)成分の含有量(配合量)が、(A)成分100重量部に対して、1～200重量部(好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～50重量部)である、上記[1]～[60]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0035] [62] 式(111-1)中の y が、2～90の整数(好ましくは3～80の整数)である、上記[1]～[61]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[63] (C)成分の25℃における粘度の上限値が、10000 mPa・s(好ましくは5000 mPa・s)である、上記[1]～[62]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[64] (C)成分の25℃における粘度の下限値が、1 mPa・s(好ましくは5 mPa・s)である、上記[1]～[63]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[65] (C)成分の重量平均分子量(M_w)が、100以上50000以下(好ましくは150以上40000以下、さらに好ましくは175以上20000以下、特に好ましくは200以上10000以下)である、上記[1]～[64]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[66] (C)成分の分子量分布(M_w/M_n)が、1以上4以下(好ましくは1～3.5、さらに好ましくは1～3、特に好ましくは1～2.5)である、上記[1]～[65]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[67] (C)成分が、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、

及び1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[1]～[66]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[68] (C)成分の含有量(配合量)が、0.4～17.5重量%(好ましくは0.5～15重量%)である、上記[1]～[67]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[69] (C)成分の含有量(配合量)が、(A)成分100重量部に対して、0.5～50重量部(好ましくは0.6～40重量部、さらに好ましくは0.6～30重量部)である、上記[1]～[68]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[70] (C)成分の含有量(配合量)が、(B)成分100重量部に対して、1～100重量部(好ましくは2～75重量部、さらに好ましくは3～50重量部)である、上記[1]～[69]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[71] (C)成分の含有量(配合量)が、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、0.3～40重量部(好ましくは0.4～35重量部、さらに好ましくは0.5～30重量部)である、上記[1]～[70]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0036] [72] (D)成分が、白金系触媒(好ましくは、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、又はケトンとの錯体、白金のオレフィン錯体、白金のカルボニル錯体(好ましくは、白金-カルボニルビニルメチル錯体)、白金-ビニルメチルシロキサン錯体(好ましくは、白金-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体、白金-シクロビニルメチルシロキサン錯体)、白金-ホスフィン錯体、及び白金-ホスファイト錯体)、パラジウム系触媒(好ましくは、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を含有する触媒)、及びロジウム系触媒(好ましくは、上記白金系触媒において白金原子の代わりにロジウム原子を含有する触媒)からなる群から選ばれる少なくと

も1種である、上記[1]～[71]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[73] (D)成分の含有量(配合量)の含有量(配合量)が、硬化性樹脂組成物に含まれる脂肪族炭素-炭素二重結合(特に、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(好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ モル)である、上記[1]～[72]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[74] (D)成分の含有量(配合量)が、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、0.01～1000ppmの範囲内となる量(好ましくは0.1～500ppmの範囲内となる量)である、上記[1]～[73]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0037] [75] さらに、下記の(E)成分を含む、上記[1]～[74]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

(E)：分子内に1個以上の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基(好ましくはビニル基)を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン

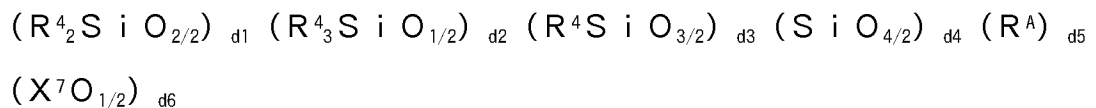
[76] (E)成分が、分子内に1個以上の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有し、主鎖としてシロキサン結合($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)に加えて、 $-\text{Si}-\text{R}^A-\text{Si}-$ で表される結合(R^A は二価の炭化水素基を示す。以下、「シルアルキレン結合」と称す)を含むポリオルガノシロキサンである、上記[75]に記載の硬化性樹脂組成物。

[77] 二価の炭化水素基(R^A)が、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基(例えば、 $-\text{[CH}_2\text{]}_t-$ で表される基等： t は1以上の整数を示す)、又は二価の脂環式炭化水素基(好ましくは直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、特に好ましくはエチレン基)である、上記[76]に記載の硬化性樹脂組成物。

[78] (E)成分が有する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基以外のケイ素原子に結合した基が、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基(好ましくは、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、デシル基、フェニル基、ナフチル基、ア

ントリル基、ベンジル基、フェネチル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、ビニル基、アリル基、スチリル基（例えば、p-スチリル基）、置換基を有する炭化水素基（例えば、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、3-グリシジルプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基等）等）である、上記〔75〕～〔77〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0038]〔79〕（E）成分が、下記平均単位式で表されるポリオルガノシロキシシアルキレンを含む、上記〔75〕～〔78〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。



[式中、 R^4 は、同一又は異なって、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基（好ましくは、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基）、炭素数4～14のアリール基（特にフェニル基）、炭素数2～8のアルケニル基（特にビニル基））である。但し、 R^4 の一部は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基（好ましくは炭素数2～8のアルケニル基、特にビニル基）であり、その割合は、分子内に1個以上となる範囲に制御される。 R^A は、二価の炭化水素基（特にエチレン基）である。 X^7 は、水素原子又はアルキル基（特にメチル）である。 $d1$ は正数（好ましくは1～200）、 $d2$ は正数（好ましくは1～200）、 $d3$ は0又は正数（好ましくは1～10）、 $d4$ は0又は正数（好ましくは0～5）、 $d5$ は正数（好ましくは1～100）、 $d6$ は0又は正数である。]

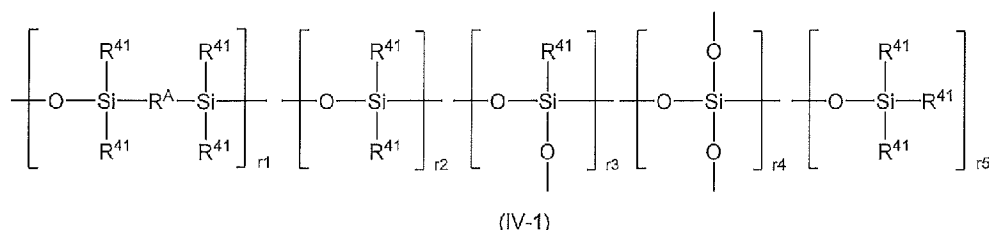
[80] R^4 の全量（100モル%）に対する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基の割合が、0.1～40モル%である、上記〔79〕に記載の硬化性樹脂組成物。

[81] $(d3 + d4)$ が正数である、上記〔79〕又は〔80〕に記載の

硬化性樹脂組成物。

[0039] [82] (E) 成分が、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を含む、上記 [75] ~ [81] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化8]



[上記式 (IV-1) 中、 R^{41} は、同一又は異なって、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基（好ましくは、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基（特にメチル基）、炭素数 4 ~ 14 のアリール基（特にフェニル基）、炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基（特にビニル基））である。但し、 R^{41} の少なくとも 1 個は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基（好ましくは炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基、特にビニル基）である。 R^{A} は、二価の炭化水素基（中でも、 C_{2-4} アルキレン基、特にエチレン基）である。 $r1$ は 1 以上の整数（好ましくは 1 ~ 100）を示す。 $r2$ は 0 又は 1 以上の整数（好ましくは 0 ~ 400）を示す。 $r3$ は 0 又は 1 以上の整数（好ましくは 0 ~ 50）を示す。 $r4$ は 0 又は 1 以上の整数（好ましくは 0 ~ 50）を示す。 $r5$ は 0 又は 1 以上の整数（好ましくは 0 ~ 50）を示す。]

[83] (E) 成分が、上記式 (III-1) において、 $r1$ が 1 以上の整数（好ましくは 1 ~ 100）を示し、 $r2$ が 1 以上の整数（好ましくは 1 ~ 400）を示し、 $r3$ が 1 以上の整数（好ましくは 1 ~ 50）を示し、 $r4$ が 0 であり、 $r5$ が 1 以上の整数（好ましくは 1 ~ 50）を示す、分岐鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記 [82] に記載の硬化性樹脂組成物。

[84] (E) 成分が、上記式 (III-1) において、 $r1$ が 1 以上の整

数（好ましくは1～100）を示し、 r_2 が1以上の整数（好ましくは1～400）を示し、 r_3 及び r_4 が0であり、 r_5 が1以上の整数（好ましくは1～50）を示す、直鎖状のポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む、上記[82]又は[83]に記載の硬化性樹脂組成物。

[0040] [85] (E)成分の重量平均分子量(M_w)が、500以上50000以下（好ましくは700以上20000以下、さらに好ましくは1000以上10000以下）である、上記[75]～[84]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[86] (E)成分の分子量分布(M_w/M_n)が、1以上4以下（好ましくは1～3.5）である、上記[75]～[85]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[87] (E)成分の25℃における粘度が、100mPa・s以上（好ましくは500mPa・s以上）である、上記[75]～[86]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[88] (E)成分の25℃における粘度が、50000mPa・s以下（好ましくは10000mPa・s以下）である、上記[75]～[87]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[89] (E)成分の含有量（配合量）が、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、1～50重量%（好ましくは1～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%）である、上記[75]～[88]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[90] (E)成分の含有量（配合量）が、(A)成分100重量部に対して、1～200重量部（好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～50重量部）である、上記[75]～[89]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

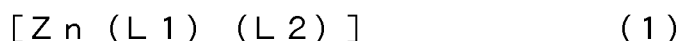
[0041] [91] さらに、下記の(F)成分を含む、上記[1]～[90]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

(F)：カルボン酸亜鉛、及び亜鉛 β ジケトン錯体からなる群から選ばれる

少なくとも1種の亜鉛化合物

[92] カルボン酸亜鉛が、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、アセト酢酸亜鉛、亜鉛(メタ)アクリレート、及び亜鉛ネオデカネートからなる群から選ばれる少なくとも1種（好ましくはナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、より好ましくはオクチル酸亜鉛）である、上記[91]に記載の硬化性樹脂組成物。

[93] 亜鉛βジケトン錯体が、下記式(1)で表される亜鉛βジケトン錯体を含む、上記[91]又は[92]に記載の硬化性樹脂組成物。



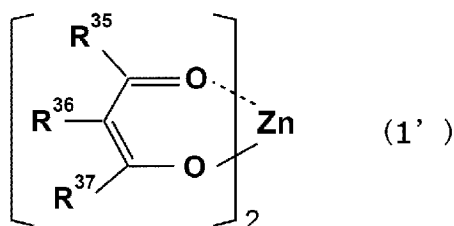
[式中、L1及びL2は、同一又は異なって、下記式(1a)



で表される、βジケトン、又はβケトエステルのアニオン若しくはエノラートアニオンを示す。式(1a)中、R³¹は、置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基を示す。R³²は、水素原子、又は置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基（好ましくは水素原子）を示す。R³³は、置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基、置換若しくは無置換の芳香族複素環式基、又は－OR³⁴基（R³⁴は、置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基を示す）を示す。R³¹及びR³²は、互いに結合して環を形成してもよい。R³²及びR³³は、互いに結合して環を形成してもよい。]

[94] 亜鉛βジケトン錯体が、以下の式(1')で表される化合物を含む、上記[91]～[93]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化9]



[式(1')中、R³⁵は、置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基を示し、R³⁶は、水素原子、又は置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基を示し、R³⁷は、置

換若しくは無置換の C_{1-30} アルキル基、置換若しくは無置換の芳香族複素環式基、又は $-OR^{38}$ 基を示す。 R^{38} は、置換若しくは無置換の C_{1-30} アルキル基を示す。 R^{35} 及び R^{36} は、互いに結合して環を形成してもよく、 R^{36} 及び R^{37} は、互いに結合して環を形成してもよい]

[95] R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} における「 C_{1-30} アルキル基」が、それぞれ独立して、 C_{1-20} アルキル基（ C_{2-15} アルキル基がより好ましく、 C_{3-10} アルキル基がさらに好ましく、分岐鎖を有する C_{3-10} アルキル基が特に好ましい。イソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*s*-ブチル基、イソペンチル基、*t*-ペンチル基が最も好ましい。）である、上記[93]又は[94]に記載の硬化性樹脂組成物。

[96] R^{33} 、及び R^{37} における「芳香族複素環式基」が、それぞれ独立して、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フラニル基、チエニル基、インドリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、又はイミダゾリル基である、上記[93]～[95]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[97] R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} における「置換基」が、それぞれ独立して、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、及びカルボキシ基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[93]～[96]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[98] 亜鉛 β ジケトン錯体が、亜鉛ビスアセチルアセトネート、ビス（オクタン-2，4-ジオナト）亜鉛、亜鉛ビス（2，2，7-トリメチル-3，5-オクタジオナート）、及び亜鉛ビスジピバロイルメタンからなる群から選ばれる少なくとも1種である、上記[91]～[97]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[99] (F)成分全重量（100重量%）に対する亜鉛含有量が、2～30重量%（好ましくは4～25重量%、特に好ましくは6～20重量%）である、上記[91]～[98]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[100] (F)成分の含有量が、(A)成分と(B)成分の合計量（10

0重量部)に対して、0.01重量部以上1重量部未満(好ましくは0.03重量部以上0.8重量部未満、より好ましくは0.05重量部以上0.6重量部未満)である、上記[91]～[99]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[101] 前記(F)成分の含有量が、硬化性樹脂組成物の全量(100重量%)に対して、0.01～1重量%(好ましくは0.05～0.5重量%)である、上記[91]～[100]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0042] [102] さらに、下記の(G)成分を含む、上記[1]～[101]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

(G)：分子内に1個以上のアルケニル基(好ましくはビニル基)及び1個以上のアリール基(好ましくはフェニル基)を有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン

[103] (G)成分全体(100重量%)に占めるアルケニル基の割合が、2.0～10.0重量%(好ましくは3.0～5.0重量%)である、上記[102]に記載の硬化性樹脂組成物。

[104] (G)成分全体(100重量%)に占めるアリール基の割合が、10.0～30.0重量%(好ましくは10.0～20.0重量%)である、上記[102]又は[103]に記載の硬化性樹脂組成物。

[105] (G)成分全体(100重量%)に占めるアルキル基の割合が、20.0～35.0重量%(好ましくは20.0～30.0重量%)である、上記[102]～[104]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[106] (G)成分が、分子内に2個以上のアルケニル基(好ましくはビニル基)及び1個以上のアリール基(好ましくはフェニル基)を有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(以下、「ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(a)」という)を含む、上記[102]～[105]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

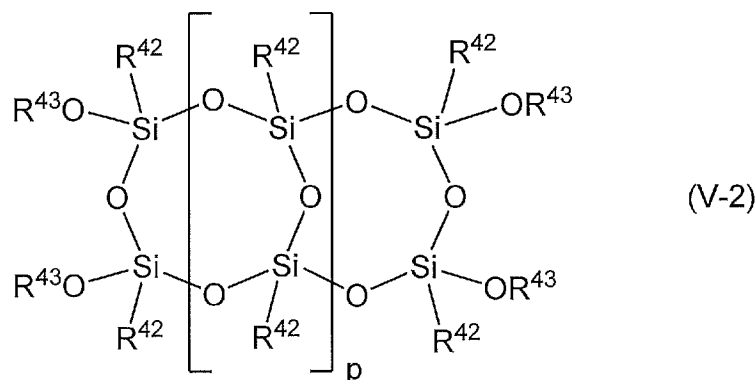
[107] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(a)の窒素雰囲気下

における5%重量減少温度 (T_{d5}) が、150℃以上（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、上記[106]に記載の硬化性樹脂組成物。

[108] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) の25℃における粘度が、30000 Pa・s以下（例えば、1～30000 Pa・s、好ましくは25000 Pa・s以下、さらに好ましくは10000 Pa・s以下）である、上記[106]又は[107]に記載の硬化性樹脂組成物。

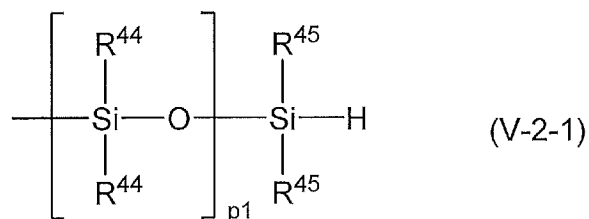
[109] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) が、下記式 (V-2) で表されるラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンである、上記[106]～[108]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化10]



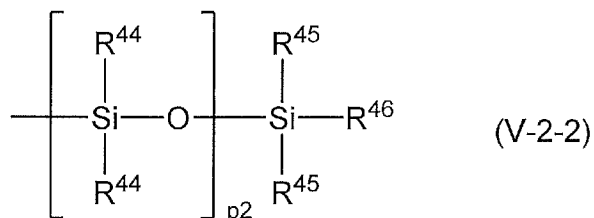
[式 (V-2) 中、 R^{42} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基（好ましくは、アルケニル基（特にビニル基）、アリール基（特にフェニル基）、アルキル基（特にメチル基））である。 p は0以上の整数（好ましくは1以上の整数、特に好ましくは2以上の整数）を示す。 R^{43} は、ラダー構造の分子鎖末端に結合する基（以下、「末端基」と称する場合がある）であり、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、下記式 (V-2-1) で表される一価の基、下記式 (V-2-2) で表される一価の基、又は、下記式 (V-2-3) で表される一価の基を示す。]

[化11]



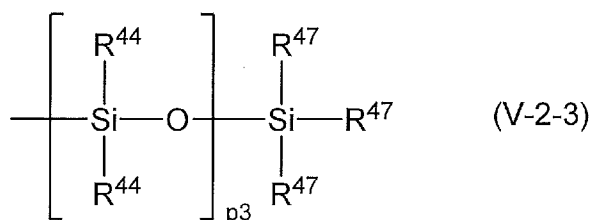
〔式（V-2-1）中、 R^{44} は、同一又は異なって、水素原子、又は、一価の置換若しくは無置換炭化水素基（好ましくはアルキル基）である。 R^{45} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基（好ましくはアルキル基）である。 $p1$ は、0以上の整数（好ましくは0～5の整数、より好ましくは0～3の整数、さらに好ましくは0）を示す。〕

[化12]



〔式（V-2-2）中、 R^{44} 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（好ましくはアルキル基）である。 R^{45} は、同一又は異なって、一価の置換又は無置換炭化水素基（好ましくはアルキル基）である。 R^{46} はアルケニル基（好ましくはビニル基）である。 $p2$ は、0以上の整数（好ましくは0～5の整数、より好ましくは0～3の整数、さらに好ましくは0）を示す。〕

[化13]



[(V-2-3) 中、 R^{44} 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（好ましくはアルキル基）である。 R^{47} は、同一又は異なって、一価の飽和脂肪族炭化水素基（好ましくはアルキル基、シクロアルキル基、より好ましくはアルキル基、特に好ましくはメチル基）である。 p_3 は、0以上の整数（好ましくは0～5の整数、より好ましくは0～3の整数、さらに好ましくは0）を示す。]

[110] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) の上記式 (V-2) における R^{42} の全量 (100重量%) 中の、アリール基、アルケニル基、及びアルキル基の割合（合計含有量）が、50～100重量%（好ましくは70～100重量%、さらに好ましくは80～100重量%）である、上記[109]に記載の硬化性樹脂組成物。

[111] 上記式 (V-2) における R^{42} の全量 (100モル%) 中の、アリール基（好ましくは、フェニル基）の割合（含有量）が、30～90モル%（好ましくは40～80モル%、さらに好ましくは50～70モル%）である、上記[109]又は[110]に記載の硬化性樹脂組成物。

[112] 上記式 (V-2) における R^{42} の全量 (100重量%) 中の、アルケニル基の割合（含有量）が、5～30モル%（好ましくは10～25モル%、さらに好ましくは15～20モル%）である、上記[109]～[111]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[113] 上記式 (V-2) における R^{42} の全量 (100モル%) 中の、アルキル基の割合（含有量）が、0～90モル%（好ましくは1～80モル%、さらに好ましくは5～70モル%）である、上記[109]～[112]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[114] 式 (V-2) における R^{42} のいずれかがアルケニル基である、上記[109]～[113]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[115] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) が、 R^{44} 及び R^{45} のいずれかがアルケニル基である式 (V-2-1) で表される一価の基を有する式 (V-2) で表される化合物を含む、上記[109]～[114]の

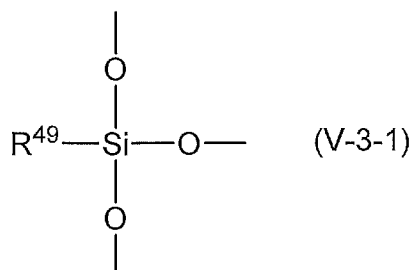
いずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[116] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) が、 R^{44} 及び R^{45} のいずれかがアルケニル基である式 (V-2-2) で表される一価の基を有する式 (V-2) で表される化合物を含む、上記 [109] ~ [115] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[117] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) が、 R^{44} のいずれかがアルケニル基である式 (V-2-3) で表される一価の基を有する式 (V-2) で表される化合物を含む、上記 [109] ~ [116] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

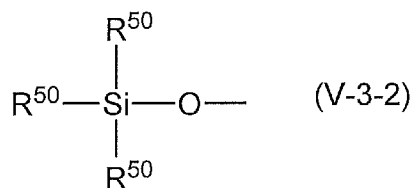
[0043] [118] (G) 成分が、ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、式 (V-3-1) で表される構成単位 (T単位) 及び式 (V-3-2) で表される構成単位 (M単位) を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基 (「ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a)」と称する場合がある) を有するラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (以下、「ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b)」という) を含む、上記 [102] ~ [117] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化14]



[式 (V-3-1) における R^{49} は、アルケニル基 (好ましくは C_{2-10} アルケニル基、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) を示す。]

[化15]

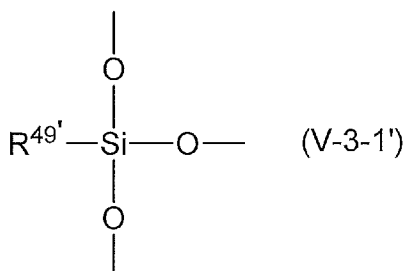


[R⁵⁰は、同一又は異なって、一価の置換若しくは無置換炭化水素基（好ましくはアルキル基、より好ましくはC₁₋₂₀アルキル基、さらに好ましくはC₁₋₁₀アルキル基、特に好ましくはC₁₋₄アルキル基、最も好ましくはメチル基）を示す。]

[119] 式（V-3-2）中のR⁵⁰がいずれもメチル基である、上記[118]に記載の硬化性樹脂組成物。

[120] ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）が、さらに、下記式（V-3-1'）で表される構成単位を有する、上記[118]又は[119]に記載の硬化性樹脂組成物。

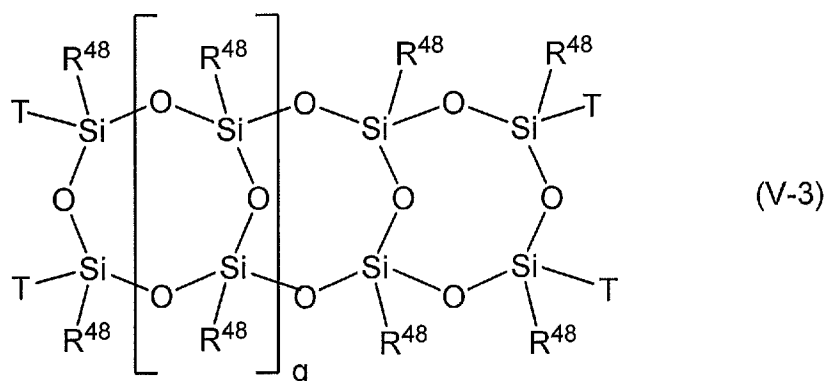
[化16]



[式（V-3-1'）中のR^{49'}は、アルケニル基を除く一価の基（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）を示す。

[121] 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（V-3）で表される化合物を含む、上記[118]～[120]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化17]



[式 (V-3) 中、 q は 1 以上の整数（例えば、1～5000、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。 R^{48} 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。 T の一部又は全部がポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) である。]

[122] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) における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（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、上記 [118] ～ [121] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

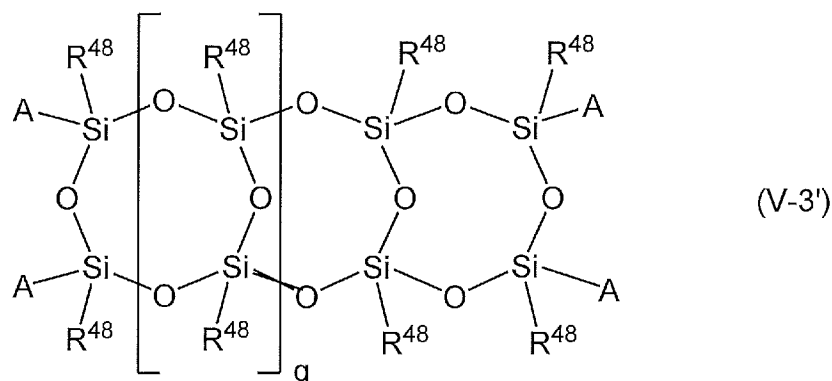
[123] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) におけるポリオルガノシルセスキオキサン中のケイ素原子に直接結合した基基の全量 (100 モル%) に対する置換又は無置換の C_{1-10} アルキル基（特に、メチル基、エチル基等の C_{1-4} アルキル基）、置換又は無置換の C_{6-10} アリール基（特に、フェニル基）、置換又は無置換の C_{7-10} アラルキル基（特に、ベンジル基）の合計量が、50 モル%以上（好ましくは 80 モル%以上、さらに好ましくは 90 モル%以上）である、上記 [118] ～ [122] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[124] ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) における式 (V-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% (好ましくは25~60モル%) である、上記 [118] ~ [123] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[125] ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) における式 (V-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% (好ましくは30~75モル%) である、上記 [118] ~ [124] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[126] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) が、下記式 (V-3') で表される化合物を含む、上記 [118] ~ [125] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[化18]



[式 (V-3') 中、qは1以上の整数 (例えば、1~5000、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。R⁴⁸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。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。]

[127] 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が、2～50個（好ましくは2～30個）である、上記[118]～[126]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[128] 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が、0.7～5.5 mmol/g（好ましくは1.1～4.4 mmol/g）である、上記[118]～[127]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[129] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) における、分子内のアリール基の数が、2～50個（好ましくは2～30個）である、上記[118]又は[128]に記載の硬化性樹脂組成物。

[130] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) 中のアリール基の含有量が、0.7～5.5 mmol/g（好ましくは1.1～4.4 mmol/g）である、上記[118]～[129]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0044] [131] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) 及び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 (Mw) が、それぞれ100～80万（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、上記[106]～[130]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[132] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) 及び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 (Mn) が、それぞれ80～80万（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、上記[106]～[131]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[133] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) 及びラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) 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) が、それぞれ 1.00～1.40 (好ましくは 1.35 以下 (例えば、1.05～1.35)、さらに好ましくは 1.30 以下 (例えば、1.10～1.30)) である、上記 [106]～[132] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

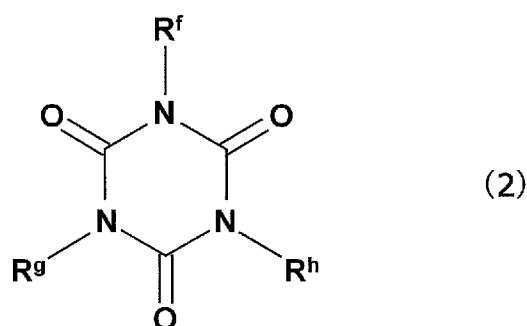
[134] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) の 23℃ における粘度が、100～100000 mPa・s (好ましくは 500～10000 mPa・s、さらに好ましくは 1000～8000 mPa・s) である、上記 [118]～[133] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[135] (G) 成分の含有量 (配合量) が、(A) 成分及び (B) 成分の合計 100 重量部に対して、0.05～50 重量部 (好ましくは 0.1～45 重量部、さらに好ましくは 0.2～40 重量部) である、上記 [102]～[134] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

[136] (G) 成分の含有量 (配合量) が、硬化性樹脂組成物 (100 重量%) に対して、0.01～20 重量% (好ましくは 0.05～15 重量%、さらに好ましくは 0.1～10 重量%) である、上記 [102]～[135] のいずれか 1 つに記載の硬化性樹脂組成物。

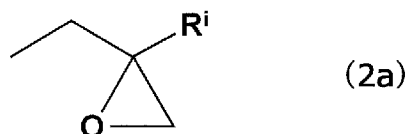
[0045] [137] さらに、下記式 (2)

[化19]



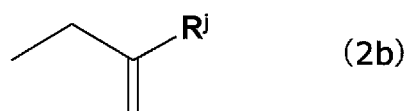
[式 (2) 中、 R^f 、 R^g 、及び R^h は、同一又は異なって、式 (2a) で表される基、又は式 (2b) で表される基を示す。但し、 R^f 、 R^g 、及び R^h のうち少なくとも 1 個は、式 (2b) で表される基である。

[化20]



[式(2a)中、 R^i は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基(好ましくは水素原子)を示す]

[化21]



[式(2b)中、 R^j は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基(好ましくは水素原子)を示す]

で表されるイソシアヌレート化合物(H)を含む、上記[1]～[136]のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[138] イソシアヌレート化合物(H)が、式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h のうち1個が式(2b)で表される基である化合物(例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、1-アリル-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート)、式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h のうち2個が式(2b)で表される化合物(例えば、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジアリル-5-(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート、1,3-ビス(2-メチルプロペニル)-5-グリシジルイソシアヌレート、1,3-ビス(2-メチルプロペニル)-5-(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート)、及び式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h の全てが式(2b)で表される化合物(例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリス(2-メチルプロペニル)イソシアヌレート)からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記

[137] に記載の硬化性樹脂組成物。

[139] イソシアヌレート化合物 (H) の含有量 (配合量) が、硬化性樹脂組成物 (100重量%) に対して、0.01~6重量% (好ましくは0.05~4重量%、さらに好ましくは0.08~3重量%) である、上記 [137] 又は [138] に記載の硬化性樹脂組成物。

[0046] [140] さらに、シランカップリング剤 (I) (好ましくは、エポキシ基含有シランカップリング剤、特に好ましくは、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) を含む、上記 [1] ~ [139] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[141] シランカップリング剤 (I) の含有量 (配合量) が、硬化性樹脂組成物 (100重量%) に対して、0.01~15重量% (好ましくは0.1~10重量%、さらに好ましくは0.5~5重量%) である、上記 [140] に記載の硬化性樹脂組成物。

[0047] [142] 硬化性樹脂組成物中に存在するアルケニル基 (脂肪族炭素-炭素二重結合を含む基を含む) 1モルに対して、(B) 成分及び (C) 成分に含まれるヒドロシリル基 (SiH基) が0.1モル以上100モル以下モル (好ましくは0.3~50モル、さらに好ましくは0.5~30モル) となる組成 (配合組成) である、上記 [1] ~ [141] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[143] 硬化性樹脂組成物の23℃における粘度が、300~2万mPa・s (好ましくは500~1万mPa・s、さらに好ましくは1000~8000mPa・s) である、上記 [1] ~ [142] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

[0048] [144] 上記 [1] ~ [143] のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

[145] 589nmにおける屈折率が1.46以上1.54以下 (好ましくは1.465~1.535、さらに好ましくは1.47~1.53) であることを特徴とする、上記 [144] に記載の硬化物。

〔146〕封止剤である、上記〔1〕～〔143〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔147〕レンズ形成用樹脂組成物である、上記〔1〕～〔143〕のいずれか1つに記載の硬化性樹脂組成物。

〔148〕半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、前記封止材が、上記〔146〕に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

〔149〕半導体素子とレンズとを有する半導体装置であって、前記レンズが、上記〔147〕に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

〔150〕半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを有する半導体装置であって、前記封止材が、上記〔146〕に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であり、前記レンズが、上記〔147〕に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

〔151〕硬化物の589nmにおける屈折率が、1.46以上1.54以下（好ましくは1.465～1.535、さらに好ましくは1.47～1.53）である、上記〔148〕～〔150〕のいずれか1つに記載の半導体装置。

〔152〕光半導体装置である上記〔148〕～〔151〕のいずれか1つに記載の半導体装置。

発明の効果

[0049] 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、特に腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物を形成できる。このため、上記硬化物を、例えば、高輝度、高電流の照明用途の光半導体装置における半導体素子の封止材やレンズとして使用した場合、高温で高輝度の光に長時間曝されたとしても高い透明性を維持でき、さらにタックも低いため埃などの付着による光度の低下を抑制できるので、高い

光度を長時間維持できると共に、上記光半導体装置の電極の腐食が高度に抑制され、上記光半導体装置の耐久性が著しく向上する。また、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物は、柔軟性・耐熱衝撃性にも優れるので、大型の光半導体装置のパッケージ（LEDパッケージ）の封止材として使用して、冷熱サイクルのような熱衝撃が加えられた場合においても、クラックが発生してボンディングワイヤが断裂することにより不灯となるような問題が生じにくい。従って、本発明の硬化性樹脂組成物は、特に、高出力、高輝度で、大型の光半導体装置における光半導体素子（LED素子）の封止材や光学レンズを形成するための材料（封止剤、レンズ形成用樹脂組成物）として好ましく使用することができる。本発明の硬化性樹脂組成物を封止剤やレンズ形成用樹脂組成物として使用して得られる光半導体装置は、優れた品質と耐久性とを備える。

図面の簡単な説明

[0050] [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

[0051] <硬化性樹脂組成物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、下記の（A）成分、（B）成分、（C）成分、及び（D）成分を必須成分として含み、

硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対する（C）成分の含有量（配合量）が0.3重量%以上20重量%以下であることを特徴とする。

（A）：下記平均単位式（I）：

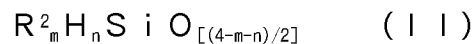


[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^1 の全量（100モル%）に対するアルキル

基の割合をXモル%、アリール基の割合をYモル%、アルケニル基の割合をZモル%としたとき、Xは50～98モル%、Yは1～50モル%、Zは1～35モル%である。a1、a2、a3、及びa4は、 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.5 \leq a1/a2 \leq 10$ 、及び $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(B)：下記平均組成式(II)：

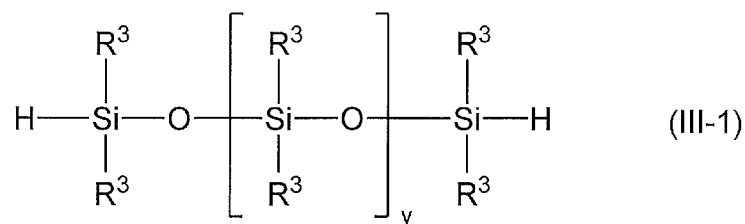


[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基であり、 R^2 の少なくとも1つはアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも2個有する。m及びnは、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m+n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

(C)：下記一般式(III-1)：

[化22]



[式中、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基を示す。yは1以上100以下の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000 mPa・s以下の液体である

直鎖ポリオルガノシロキサン

(D)：ヒドロシリル化触媒

[0052] 本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の必須成分以外にも、さらに、例えば

、後述の（E）成分、（F）成分、（G）成分、イソシアヌレート化合物（H）、シランカップリング剤（I）等のその他の成分を含んでもよい。

[0053] [（A）成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である（A）成分は、上述のように、下記平均単位式（I）：



[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数1～10のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^1 の全量（100モル%）に対するアルキル基の割合をXモル%、アリール基の割合をYモル%、アルケニル基の割合をZモル%としたとき、Xは50～98モル%、Yは1～50モル%、Zは1～35モル%である。 $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、及び $a4$ は、 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.5 \leq a1 / a2 \leq 10$ 、及び $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサンである。

[0054] 即ち、（A）成分は、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（B）成分、（C）成分等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0055] 上記平均単位式（I）中、 R^1 で表される炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。また、（A）成分は、1種のためのアルキル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルキル基を有するものであってもよい。

[0056] 上記平均単位式（I）中、 R^1 で表される炭素原子数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。また、（A）成分は、1種のためのアリール基を有するもの

であってもよいし、2種以上のアリール基を有するものであってもよい。

[0057] 上記平均単位式(1)中、 R^1 で表される炭素原子数2～8のアルケニル基としては、例えば、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の直鎖又は分岐鎖の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、(A)成分は、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。

[0058] 上記平均単位式(1)中、 R^1 で表される炭素数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、イソオクチルオキシ基、デシルオキシ基等の直鎖又は分岐鎖のアルコキシ基等が挙げられ、中でも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。また、(A)成分は、1種のみアルコキシ基を有するものであってもよいし、2種以上のアルコキシ基を有するものであってもよい。

[0059] (A)成分において、 R^1 の全量(100モル%)に対するアルキル基の割合をXモル%としたとき、Xは50～98モル%であり、好ましくは55～95モル%であり、より好ましくは60～90モル%である。Xが50モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすい。一方、Xを98モル%以下とすることにより、硬化物の腐食ガスに対するバリア性が向上し、タックが低下する傾向がある。

[0060] (A)成分において、 R^1 の全量(100モル%)に対するアリール基の割合をYモル%としたとき、Yは1～50モル%であり、好ましくは3～40モル%であり、より好ましくは5～30モル%である。Yが1モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、硬化物の腐食ガスに対するバリア性に優れる硬化物が得られやすい。一方、Yを50モル%以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐光性が向上する傾向がある。

- [0061] (A) 成分において、 R^1 の全量（100モル%）に対するアルケニル基の割合をZモル%としたとき、Zは1～35モル%であり、好ましくは2～25モル%であり、より好ましくは3～15モル%である。Z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物の強靱性がより向上する傾向がある。
- [0062] 成分（A）において、アルキル基の割合（X）とアリール基の割合（Y）の割合（ X/Y ）は、特に限定されないが、好ましくは0.5～25であり、より好ましくは1～20であり、さらに好ましくは2～15である。 X/Y を上記範囲に制御することにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。即ち、 X/Y が0.5以上であることにより、発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、耐熱性・耐光性が維持された硬化物が得られやすくなる。一方、 X/Y を25以下とすることにより、腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性が維持され、タックが抑制された硬化物が得られやすくなる。
- [0063] なお、上記の R^1 の全量（100モル%）に対する、アルキル基の割合（モル%）、アリール基の割合（モル%）及びアルケニル基の割合（モル%）は、それぞれ、例えば、 ^1H-NMR スペクトル測定等により算出できる。
- [0064] 上記平均単位式（I）中、 a_1 、 a_2 、 a_3 、及び a_4 は、 $a_1 > 0$ 、 $a_2 > 0$ 、 $a_3 \geq 0$ 、 $a_4 > 0$ 、 $0.5 \leq a_1 / a_2 \leq 10$ 、及び $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 = 1$ を満たす数である。
- 即ち、（A）成分は、 $(SiO_{4/2})$ で表されるQ単位、 $(R^1SiO_{3/2})$ で表されるT単位、及び $(R^1_3SiO_{1/2})$ で表されるM単位を必須構成単位として含むポリオルガノシロキサン（MTQレジン）である。（A）成分が、このようなMTQレジンの構造を有するポリオルガノシロキサンであることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を

併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。

[0065] a_1 は、正数 ($a_1 > 0$) であり、(A) 成分中の Q 単位の存在割合 (モル換算) に相当し、好ましくは 0.05 ~ 0.8 であり、より好ましくは 0.07 ~ 0.6 であり、さらに好ましくは 0.1 ~ 0.4 である。

a_2 は、正数 ($a_2 > 0$) であり、(A) 成分中の T 単位の存在割合 (モル換算) に相当し、好ましくは 0.01 ~ 0.8 であり、より好ましくは 0.03 ~ 0.5 であり、さらに好ましくは 0.05 ~ 0.3 である。

a_3 は、0 又は正数 ($a_3 \geq 0$) であり、(A) 成分中の D 単位の存在割合 (モル換算) に相当し、好ましくは 0 ~ 0.9 であり、より好ましくは 0 ~ 0.6 であり、さらに好ましくは 0 ~ 0.3 である。

a_4 は、正数 ($a_4 > 0$) であり、(A) 成分中の M 単位の存在割合 (モル換算) に相当し、好ましくは 0.1 ~ 0.9 であり、より好ましくは 0.3 ~ 0.8 であり、さらに好ましくは 0.5 ~ 0.7 である。

$a_1 \sim a_4$ が上記範囲にあることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、腐食性ガス (例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス) に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。

[0066] 上記平均単位式 (I) において、 a_1 / a_2 は、(A) 成分中の Q 単位と T 単位の割合 (Q / T 、モル換算) に相当し、0.5 ~ 10 であり、好ましくは 0.6 ~ 8 であり、より好ましくは 0.7 ~ 6 であり、さらに好ましくは 1 ~ 5 であり、さらに好ましくは 1.2 ~ 5 であり、さらに好ましくは 1.5 ~ 5 であり、特に好ましくは 2 ~ 5 である。 a_1 / a_2 が 0.5 以上であることにより、発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすくなる。一方、 a_1 / a_2 を 10 以下とすることにより、柔軟性に優れる硬化物が得られやすくなる。

[0067] 本発明の (A) 成分における X、Y、Z、 X / Y 、 $a_1 \sim a_4$ 、 a_1 / a_2 等は、後述の (A) 成分の製造方法において、これらの構成単位を形成するための原料 (後述の加水分解性シラン化合物) のケイ素原子に置換する基

の種類や組成により適宜調整することが可能である。

[0068] (A) 成分としては、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、(A) 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使用することもできる。具体的には、分子構造が異なる (A) 成分の 2 種以上を併用することができ、例えば、一部分岐を有する直鎖状の (A) 成分と分岐鎖状の (A) 成分とを併用することもできる。

[0069] (A) 成分の好ましい一例としては、例えば、上記平均単位式 (I) 中、 a_3 が 0 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。

[0070] 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、炭素数 6 ～ 14 のアリール基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^{1b} は、同一又は異なって、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基を示す。

R^{1a} で表される炭素数 1 ～ 10 のアルキル基としては、上記平均単位式 (I) 中の R^1 で説明されたものと同様のものが挙げられ、メチル基が好ましい。

R^{1a} で表される炭素数 6 ～ 14 のアリール基としては、上記平均単位式 (I) 中の R^1 で説明されたものと同様のものが挙げられ、フェニル基が好ましい。

R^{1a} で表される炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基としては、上記平均単位式 (I) 中の R^1 で説明されたものと同様のものが挙げられ、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

R^{1b} で表される炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基は、上記平均単位式 (I) 中の R^1 で説明されたものと同様のものが挙げられ、ビニル基が好ましい。

[0071] a_5 、 a_6 、 a_7 及び a_8 は、 $a_5 > 0$ 、 $a_6 > 0$ 、 $a_7 > 0$ 、 $a_8 \geq 0$ 、 $a_5 + a_6 + a_7 + a_8 = 1$ 、 $0.5 \leq a_5 / a_6 \leq 10$ を満たす数である。

a 5 の好ましい範囲は、平均単位式 (1) における a 1 と同様である。

a 6 の好ましい範囲は、平均単位式 (1) における a 2 と同様である。

a 7 は、正数 ($a 7 > 0$) であり、(A) 成分中のアルケニル基を有する M 単位の存在割合 (モル換算) に相当し、好ましくは 0.01 ~ 0.4 であり、より好ましくは 0.02 ~ 0.2 である。

a 8 は、0 又は正数 ($a 8 \geq 0$) であり、(A) 成分中のアルケニル基を有しない M 単位の存在割合 (モル換算) に相当し、好ましくは 0.05 ~ 0.7 であり、より好ましくは 0.2 ~ 0.5 である。

a 7 + a 8 の好ましい範囲は、平均単位式 (1) における a 4 と同様である。

a 5 / a 6 の好ましい範囲は、平均単位式 (1) における a 1 / a 2 と同様である。

[0072] さらに、 $a 7 / (a 7 + a 8) = 0.005 \sim 0.95$ 、 $a 5 / (a 5 + a 6 + a 7 + a 8) = 0.05 \sim 0.95$ を満たす成分 (A) が好ましい。

硬化性樹脂組成物の硬化性の観点で、 $a 7 / (a 7 + a 8)$ は 0.01 ~ 0.92 が好ましい。また、硬化物の硬度や機械強度の観点で、 $a 5 / (a 5 + a 6 + a 7 + a 8)$ は 0.10 ~ 0.92 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、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 単位と、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 単位とで構成されるポリオルガノシロキサン、 $\text{SiO}_{4/2}$ 単位と、 $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ 単位と、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と、 $\text{PhSiO}_{3/2}$ 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。

[0073] (A) 成分の重量平均分子量 (Mw) は、特に限定されないが、好ましくは 500 以上 50000 以下であり、より好ましくは 600 以上 40000 以下、さらに好ましくは 700 以上 20000 以下、特に好ましくは 1000 以上 10000 以下である。重量平均分子量が 500 以上であると、硬化物の強靱性がより向上し、タックが減少する傾向がある。一方、重量平均分子量が 50000 以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。

。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0074] （A）成分の分子量分布（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、好ましくは1以上4以下であり、より好ましくは1～3.5、さらに好ましくは1～3、特に好ましくは1～2.5である。分子量分布が4以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）により算出できる。

[0075] （A）成分は、25℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。より具体的には、（A）成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは10 mPa・s以上であり、より好ましくは100 mPa・s以上であり、さらに好ましくは500 mPa・s以上である。粘度が10 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。一方、当該粘度の上限は特に限定されないが、好ましくは1000000 mPa・sであり、より好ましくは100000 mPa・sである。粘度が1000000 mPa・s以下であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、25℃における粘度は、レオメーター（商品名「Physica MCR-302」、Anton Paar社製と平行プレート（円錐直径：25 mm、テーパ角度＝0°）を用いて、温度：25℃、回転数：20 rpmの条件で測定される。

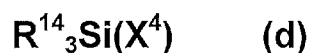
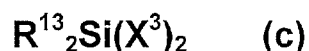
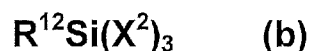
[0076] 本発明の（A）成分における重量平均分子量（ M_w ）、分子量分布（ M_w/M_n ）及び25℃における粘度（mPa・s）は、後述の（A）成分の製造方法において、これらの構成単位を形成するための原料（後述の加水分解性シラン化合物）のケイ素原子に結合する基の種類や組成、製造条件（反応温度、反応時間等）により適宜調整することが可能である。

[0077] （A）成分は、公知乃至慣用のポリシロキサン（シリコン）の製造方法により製造することができ、特に限定されないが、例えば、1種又は2種以上の加水分解性

シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。但し、上記加水分解性シラン化合物としては、上述の平均単位式（I）で表される構成単位を形成するための加水分解性四官能シラン化合物（下記式（a）で表される化合物）、加水分解性三官能シラン化合物（下記式（b）で表される化合物）、及び加水分解性一官能シラン化合物（下記式（d）で表される化合物）を必須の加水分解性シラン化合物として使用する必要がある、必要により加水分解性二官能シラン化合物（下記式（c）で表される化合物）を使用する。

[0078] より具体的には、例えば、Q単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（a）で表される化合物と、T単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（b）で表される化合物と、M単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（d）で表される化合物と、必要に応じてさらに、D単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式（c）で表される化合物とを、加水分解及び縮合させる方法により、（A）成分を製造できる。

[0079] [化23]



[0080] 上記式（a）で表される化合物は、本発明の（A）成分におけるQ単位を形成する化合物である。上記式（a）中の X^1 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^1 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^1 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^1 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましく

はメトキシ基、エトキシ基である。なお、4つの X^1 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0081] 上記式 (b) で表される化合物は、本発明の (A) 成分における T 単位を形成する化合物である。式 (b) 中の R^{12} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、又は炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基である。 R^{12} で表される炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、及び炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均単位式 (1) における R^1 と同様である。

上記式 (b) 中の X^2 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^2 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^2 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも X^2 としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、3つの X^2 は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0082] 上記式 (c) で表される化合物は、本発明の (A) 成分における D 単位を形成する化合物である。式 (c) 中の R^{13} は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、又は炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基である。 R^{13} で表される炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、及び炭素数 2 ~ 8 のアルケニル基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均単位式 (1) における R^1 と同様である。なお、2つの R^{13} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記式 (c) 中の X^3 は、アルコキシ基又はハロゲン原子を示す。 X^3 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^3 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でも

X³としては、アルコキシ基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基である。なお、2つのX³は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0083] 上記式（d）で表される化合物は、本発明の（A）成分におけるM単位を形成する化合物である。

式（d）中のR¹⁴は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、又は炭素数2～8のアルケニル基である。R¹⁴で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基、及び炭素数2～8のアルケニル基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均単位式（1）におけるR¹と同様である。なお、3つのR¹⁴は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記式（d）中のX⁴は、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は－OSiR¹⁴₃で表される基を示す。X⁴におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基等が挙げられる。また、X⁴におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。中でもX⁴としては、アルコキシ基又は－OSiR¹⁴₃で表される基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、－OSiR¹⁴₃で表される基である。また、X⁴が－OSiR¹⁴₃で表される基である場合、3つのR¹⁴は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0084] 上記加水分解性シラン化合物の使用量や組成は、所望する本発明の（A）成分の構造に応じて適宜調整できる。例えば、上記式（a）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル％）に対して、5～80モル％が好ましく、より好ましくは7～60モル％、さらに好ましくは10～40モル％である。

[0085] また、上記式（b）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル％）に対して、1～80モル％が好ましく、より好ましくは3～50モル％、さらに好ましくは5

～30モル%である。

[0086] また、上記式（d）で表される化合物の使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対して、10～90モル%が好ましく、より好ましくは30～80モル%、さらに好ましくは50～70モル%である。

[0087] また、上記式（c）で表される化合物を使用する場合、その使用量は、特に限定されないが、使用する加水分解性シラン化合物の全量（100モル%）に対して、0～90モル%が好ましく、より好ましくは0～60モル%、さらに好ましくは0～30モル%である。

[0088] また、上記加水分解性シラン化合物として2種以上を併用する場合、これらの加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、同時に行うこともできるし、逐次行うこともできる。上記反応を逐次行う場合、反応を行う順序は特に限定されない。

例えば、上記式（a）、（b）及び（d）で表される化合物を加水分解及び縮合反応に付した後に、式（d）で表される化合物を追加する態様が挙げられる。

[0089] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、溶媒の存在下で行うこともできるし、非存在下で行うこともできる。中でも溶媒の存在下で行うことが好ましい。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル等のエステル；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール等が挙げられる。上記溶媒としては、中でも、ケトン、エーテルが好ましい。なお、溶媒は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。

きる。

[0090] 溶媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量100重量部に対して、0～2000重量部の範囲内で、所望の反応時間等に応じて、適宜調整することができる。

[0091] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応は、触媒及び水の存在下で進行させることが好ましい。上記触媒は、酸触媒であってもアルカリ触媒であってもよい。上記酸触媒としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸等の鉱酸；リン酸エステル；酢酸、蟻酸、トリフルオロ酢酸等のカルボン酸；メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等のスルホン酸；活性白土等の固体酸；塩化鉄等のルイス酸等が挙げられる。上記アルカリ触媒としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム等のアルカリ金属の炭酸塩；炭酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩；酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム等のアルカリ金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属の有機酸塩（例えば、酢酸塩）；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシド、カリウムn-ブトキシド等のアルカリ金属のアルコキシド；ナトリウムフェノキシド等のアルカリ金属のフェノキシド；トリエチルアミン、N-メチルピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン等のアミン類（第3級アミン等）；ピリジン、2,2'-ビピリジル、1,10-フェナントロリン等の含窒素芳香族複素環化合物等が挙げられる。なお、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使用

こともできる。また、触媒は、水や溶媒等に溶解又は分散させた状態で使用することもできる。

[0092] 上記触媒の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量 1 モルに対して、0.002～0.200モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0093] 上記加水分解及び縮合反応に際しての水の使用量は、特に限定されず、加水分解性シラン化合物の全量 1 モルに対して、0.5～20モルの範囲内で、適宜調整することができる。

[0094] 上記水の添加方法は、特に限定されず、使用する水の全量（全使用量）を一括で添加してもよいし、逐次的に添加してもよい。逐次的に添加する際には、連続的に添加してもよいし、間欠的に添加してもよい。

[0095] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応を行う際の反応条件としては、特に、本発明の（A）成分における重量平均分子量（Mw）、分子量分布（Mw/Mn）、25℃の粘度等が所定の範囲となるような反応条件を選択することが好ましい。上記加水分解及び縮合反応の反応温度は、特に限定されないが、-10～100℃が好ましく、より好ましくは0～80℃である。反応温度を上記範囲に制御することにより、（A）成分における重量平均分子量（Mw）、分子量分布（Mw/Mn）、25℃の粘度等が所定の範囲に制御できる傾向がある。また、上記加水分解及び縮合反応の反応時間は、特に限定されないが、0.1～24時間が好ましく、より好ましくは1.5～18時間である。また、上記加水分解及び縮合反応は、常圧下で行うこともできるし、加圧下又は減圧下で行うこともできる。なお、上記加水分解及び縮合反応を行う際の雰囲気は、特に限定されず、例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気等の不活性ガス雰囲気下、空気下等の酸素存在下等のいずれであってもよいが、不活性ガス雰囲気下が好ましい。

[0096] 上記加水分解性シラン化合物の加水分解及び縮合反応により、本発明の（A）成分が得られる。本発明の（A）成分を、例えば、水洗、酸洗浄、アルカリ洗浄、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフ

ィー等の分離手段や、これらを組み合わせた分離手段等により分離精製してもよい。

[0097] 本発明の（Ａ）成分は上述の構成を有するため、該（Ａ）成分を必須成分として含む硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物を形成できる。

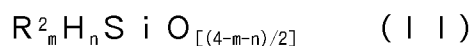
[0098] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において（Ａ）成分は、１種を単独で使用することもできるし、２種以上を組み合わせることもできる。

（Ａ）成分の２種以上を組み合わせる使用した場合、上記の X 、 Y 、 Z 、 X/Y 、 $a_1 \sim a_4$ 、 a_1/a_2 等は、各々の（Ａ）成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

[0099] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ａ）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、２０～９９重量％が好ましく、より好ましくは４０～９７重量％、さらに好ましくは５０～９５重量％である。含有量を２０重量％以上とすることにより、硬化物の腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性がより向上する傾向がある。

[0100] [（Ｂ）成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である（Ｂ）成分は、上述のように、下記平均組成式（１１）：



[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基、又は炭素数６～１４のアリール基であり、 R^2 の少なくとも１つはアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有する。 m 及び n は、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m+n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサンである。

[0101] 即ち、（Ｂ）成分は、ヒドロシル基を有するポリオルガノシロキサンで

あり、アルケニル基を有する成分（例えば、（A）成分、後述の（E）成分、後述の（G）成分等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0102] 上記平均組成式（I）中、 R^2 で表される炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。また、（B）成分は、1種のみアルキル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルキル基を有するものであってもよい。

[0103] 上記平均組成式（I）中、 R^2 で表される炭素原子数6～14のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。また、（B）成分は、1種のみアリール基を有するものであってもよいし、2種以上のアリール基を有するものであってもよい。

[0104] （B）成分において、 R^2 の全量（100モル%）に対するアルキル基の割合を X' モル%としたとき、 X' は、特に限定されないが、好ましくは20～95モル%であり、より好ましくは30～93モル%であり、さらに好ましくは40～90モル%である。 X' が20モル%以上であることにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化したとき、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすい。一方、 X' を95モル%以下とすることにより、硬化物の腐食ガスに対するバリア性が向上し、タックが低下する傾向がある。

[0105] （B）成分において、 R^2 の全量（100モル%）に対するアリール基の割合を Y' モル%としたとき、 Y' は、特に限定されないが、好ましくは1～80モル%であり、より好ましくは3～60モル%であり、さらに好ましくは5～40モル%である。 Y' を1モル%以上とすることにより、硬化物の腐食ガスに対するバリア性が向上し、タックが低下する傾向がある。一方、 Y' を80モル%以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐光性が向上する傾向がある。

[0106] （B）成分において、 R^2 の全量（100モル%）に対するSiH基（ヒドロシリル基）の割合を Z' モル%としたとき、 Z' は、特に限定されないが

、好ましくは2～70モル%であり、より好ましくは5～60モル%であり、さらに好ましくは10～55モル%である。Z'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。

[0107] 成分(B)において、アルキル基の含有量(X')とアリール基の含量(Y')の割合(X'/Y')は、特に限定されないが、好ましくは1/100～100/1であり、より好ましくは10/100～100/10であり、さらに好ましくは20/100～100/20である。X'/Y'を上記範囲に制御することにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、腐食性ガス(例えば、H₂Sガス、SO_xガス)に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。即ち、X'/Y'が1/100以上であることにより、発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、耐熱性・耐光性が維持された硬化物が得られやすくなる。一方、X'/Y'を100/1以下とすることにより、腐食性ガス(例えば、H₂Sガス、SO_xガス)に対する高いガスバリア性が維持され、タックが抑制された硬化物が得られやすくなる。

[0108] なお、上記のR²の全量(100モル%)に対する、アルキル基の割合(モル%)、アリール基の含有量の割合(モル%)及びSiH基の割合(モル%)は、例えば、¹H-NMRスペクトル測定等により算出できる。

[0109] 上記平均組成式(11)中、m及びnは、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m+n \leq 3$ を満たす数である。

mは(B)成分中のケイ素1原子あたりのR²の平均数を示し、0.7～2.1の範囲内から選ばれ、好ましくは0.8～2.1、より好ましくは1～2である。

nは(B)成分中のケイ素1原子あたりのケイ素原子結合水素原子数を示し、0.001～1範囲内から選ばれ、好ましくは0.01～1、より好ましくは0.2～1である。

m+nは、(B)成分中のケイ素1原子あたりのR²とケイ素原子結合水素原子数の合計の平均数を示し、0.8～3の範囲内から選ばれ、好ましくは

1～2、9、より好ましくは1、5～2、8である。

m及びnが上記条件を満たすことにより、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化した際に、腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物が得られやすくなる。

[0110] 本発明の（B）成分における X' 、 Y' 、 Z' 、 X'/Y' 、m、n、m+n等は、後述の（B）成分の製造において、これらの構成単位を形成するための原料（加水分解性シラン化合物）のケイ素原子に結合する基の種類や組成により適宜調整することが可能である。

[0111] （B）成分は、1分子中に $(\text{R}^{2'}_2\text{HSiO}_{1/2})$ で表される構成単位（M単位）を少なくとも2個有することが好ましい。即ち、（B）成分は、好ましくは、少なくとも2つの末端が $(\text{R}^{2'}_2\text{HSiO}_{1/2})$ で表されるM単位で封止された構造を有する。当該M単位における $\text{R}^{2'}$ は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。 $\text{R}^{2'}$ で示される炭素数1～10のアルキル基、及び炭素数6～14のアリール基は、上記平均組成式（I）における R^2 と同様なものが例示され、好ましくは炭素数1～10のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。

（B）成分が、このような少なくとも2つの末端に SiH 基（ヒドロシリル基）を有する構造を有することにより、硬化性樹脂組成物を硬化された際に、柔軟性、耐熱性、耐光性に優れる硬化物が得られやすい。

（B）成分が $(\text{R}^{2'}_2\text{HSiO}_{1/2})$ で表されるM単位を有する場合、その数は、2個以上であれば特に限定されないが、2～4個が好ましく、より好ましくは2個である。2個以上の $(\text{R}^{2'}_2\text{HSiO}_{1/2})$ で表されるM単位は、同一であっても、異なってもよい。

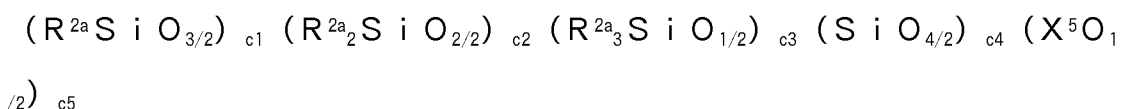
また、（B）成分は、 $(\text{R}^{2'}_2\text{HSiO}_{1/2})$ で表されるM単位以外に、側鎖に SiH 基を有していてもよい。

[0112] （B）成分としては、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、（B）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。具体的には、分子構造が異なる(B)成分の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状の(B)成分と分岐鎖状の(B)成分とを併用することもできる。

[0113] (B)成分の性状は、液状であってもよいし、固体状であってもよい。中でも液状が好ましく、25℃における粘度が0.1～10億mPa・s、好ましくは0.1～10万mPa・sの液状がより好ましい。(B)成分の25℃の粘度は、上記(A)成分と同じ方法で測定することができる。

[0114] (B)成分の一例としては、下記平均単位式：



で表され、好ましくは $(R^{2a_2}HSiO_{1/2})$ で表される構成単位(M単位)を少なくとも2個有するポリオルガノシロキサンが挙げられる。上記平均単位式及びM単位中、 R^{2a} は、同一又は異なって、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。 R^{2a} で表される炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～14のアリール基の例示及び好ましい態様は、上記平均組成式(11)中の R^2 と同様である。

[0115] R^{2a} の一部は水素原子(ヒドロシル基を構成する水素原子)であってもよい。 R^{2a} の全量(100モル%)に対する水素原子の割合は、特に限定されないが、2～70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。

[0116] 上記平均単位式中、 X^5 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、特にメチル基が好ましい。

[0117] 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。

[0118] (B)成分の好ましい一例としては、例えば、分子内の両末端に2個以上

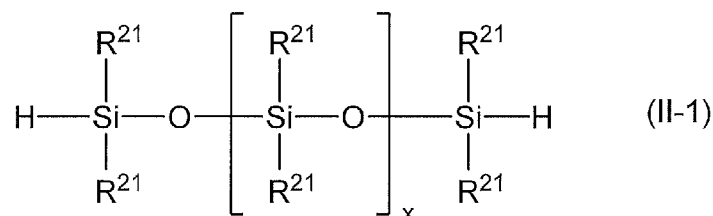
のヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキサンが挙げられる。

[0119] 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、２～７０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、２０～９５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、１～８０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％）に対するアルキル基（特にメチル基）の割合が２０モル％以上（例えば、４０～９５モル％）であるものを使用することにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。

なお、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、アリール基及び水素原子の割合（モル％）は、例えば、¹H-NMRスペクトル測定等により算出できる。

[0120] 上記直鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、下記式（Ⅱ-１）で表されるポリオルガノシロキサン（以下、（Ｂ１）成分と称する場合がある）が好ましい。

[0121] [化24]



[上記式中、 R^{21} は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基、又は炭素数６～１４のアリール基を示し、 R^{21} の少なくとも１つはアリール基であり、 x は、０～１０００の整数を示す。]

[0122] R^{21} で表される炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基の例示及び好ましい態様は、上記平均組成式（Ⅰ）中の R^2 と同様である。

xは、0～1000の整数を示し、1～100の整数が好ましい。

[0123] (B)成分は、(B1)成分を1重量%以上99重量%以下含有する態様が好ましく、より好ましくは10重量%以上50重量%以下含有する。

(B1)成分は、25℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。(B1)成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは10000 mPa・s以下であり、より好ましくは5000 mPa・s以下である。粘度が10000 mPa・s以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。一方、当該粘度の下限は特に限定されないが、好ましくは1 mPa・sであり、より好ましくは5 mPa・sである。粘度が1 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、25℃における粘度は、上記(A)成分と同様の条件で測定される。

[0124] (B)成分の他の例としては、分子内に2個以上の($R_2HSiO_{1/2}$)で表されるM単位を有し、 $RSiO_{3/2}$ 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。Rは、上記一般式(11)中の R^2 と同様に、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基であり、Rの少なくとも1つはアリール基である。

[0125] 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、20～95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、1～80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)の割合が20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、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。

[0126] 上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサンは、例えば、c1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、 $c2/c1$ は0～10の数、 $c3/c1$ は0～0.5の数、 $c4/(c1+c2+c3+c4)$ は0～0.

3の数、 $c_5 / (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$ は0～0.4の数が好ましい。
また、上記分岐鎖状ポリオルガノシロキサン分子量は、GPCによる標準ポリスチレン換算の重量平均分子量が100～5万が好ましく、好ましくは150～4万、より好ましくは150～1万、より好ましくは200～3000である。

[0127] (B)成分の重量平均分子量(Mw)は、特に限定されないが、好ましくは100以上50000以下であり、より好ましくは150以上40000以下、さらに好ましくは175以上20000以下、特に好ましくは200以上10000以下である。重量平均分子量が100以上であると、硬化物の強靱性がより向上し、タックが減少する傾向がある。一方、重量平均分子量が50000以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0128] (B)成分の分子量分布(Mw/Mn)は、特に限定されないが、好ましくは1以上4以下であり、より好ましくは1～3.5、さらに好ましくは1～3、特に好ましくは1～2.5である。分子量分布が4以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)により算出できる。

[0129] (B)成分は、25℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。(B)成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは1 mPa・s以上であり、より好ましくは5 mPa・s以上である。粘度が1 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がより向上する傾向がある。一方、当該粘度の上限は特に限定されないが、好ましくは10000 mPa・sであり、より好ましくは5000 mPa・sである。粘度が10000 mPa・s以下であると、相溶性が良くなる傾向がある。なお、25℃における粘度は、上記(A)成分と同様の条

件で測定される。

[0130] (B)成分は、公知乃至慣用のポリシロキサンの製造方法により製造することができ、特に限定されない。具体的には、上記(A)成分の製造方法において使用される式(b)、(c)及び(d)で表される加水分解性シラン化合物において、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} における炭素数2～8のアルケニル基を水素原子に置き換えた加水分解性シラン化合物を原料とする以外は、上記(A)成分の製造方法と同様に1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。

また、(B)成分が、末端のSiHを有するM単位を有する場合には、当該M単位を形成するための加水分解性シラン化合物である下記式(e)で表される化合物をさらに原料として使用すること以外は、上記(A)成分の製造方法と同様に1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造できる。

[0131] [化25]



[0132] 上記式(e)で表される化合物は、本発明の(B)成分における末端SiH基を有するM単位を形成する化合物である。式(e)中の R^{22} は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である。 R^{22} で表される炭素数1～10のアルキル基、及び炭素数6～14のアリール基の例示及び好ましい態様は、それぞれ、上記平均組成式(11)における R^2 と同様である。なお、2つの R^{22} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

上記式(e)中の X^6 は、アルコキシ基、ハロゲン原子、又は $-OSiHR^{22}_2$ で表される基を示す。 X^6 におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基等が挙げられる。また、 X^6 におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ

素原子等が挙げられる。中でも X^6 としては、アルコキシ基又は $-OSiHR^{22}_2$ で表される基が好ましく、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、 $-OSiHR^{22}_2$ で表される基である。また、 X^6 が $-OSiHR^{22}_2$ で表される基である場合、2つの R^{22} は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

[0133] 本発明の（Ｂ）成分の好ましい具体例としては、例えば、１，１，５，５－テトラメチル－３，３－ジフェニルトリシロキサン、３－フェニル－１，１，３，５，５－ペンタメチルトリシロキサン等が挙げられ、（Ｂ）成分を含む製品として、例えば、商品名「HMS－０３１」、「HPM－５０２」、「HMS－９９１」、３－フェニル－１，１，３，５，５－ペンタメチルトリシロキサン（いずれもGel est. Inc製）、１，１，５，５－テトラメチル－３，３－ジフェニルトリシロキサン（NANJING SiSiB Silicones社）等が入手可能である。

[0134] 本発明の（Ｂ）成分は上述の構成を有するため、該（Ｂ）成分を必須成分として含む硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性を併せ持ち、さらにタックが低い硬化物を形成できる。

[0135] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において（Ｂ）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。

（Ｂ）成分の２種以上を組み合わせる使用した場合、上記の X' 、 Y' 、 Z' 、 X'/Y' 、 m 、 n 、 $m+n$ 、 $c_1\sim c_5$ 、 x 等は、各々の（Ｂ）成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

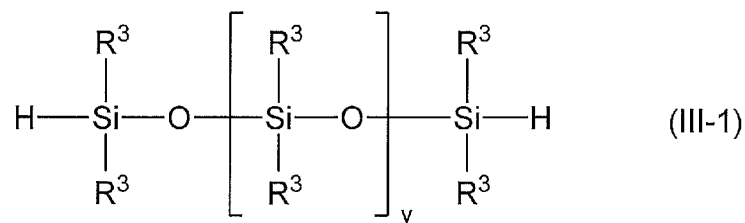
[0136] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｂ）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、５～５０重量％が好ましく、より好ましくは７～３０重量％、さらに好ましくは１０～２５重量％である。含有量を５重量％以上とすることにより、硬化物の腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性がより向上する傾向がある。

[0137] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ａ）成分に対する（Ｂ）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（Ａ）成分１００重量部に対して、１～２００重量部が好ましく、より好ましくは５～１００重量部、さらに好ましくは１０～５０重量部である。含有量を１重量部以上とすることにより、硬化物の腐食性ガス（例えば、 H_2S ガス、 SO_x ガス）に対する高いガスバリア性と、優れた耐熱性・耐光性がより向上する傾向がある。

[0138] [(Ｃ)成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である（Ｃ）成分は、上述のように、下記一般式（Ⅲ－１）：

[化26]



[式中、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基を示す。 y は１以上１００以下の整数を示す。]

で表され、

２５℃での粘度が１００００ｍＰａ・ｓ以下の液体である

直鎖ポリオルガノシロキサンである。

[0139] 即ち、（Ｃ）成分は、ヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサンであり、アルケニル基を有する成分（例えば、（Ａ）成分、後述の（Ｅ）成分、後述の（Ｇ）成分等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0140] 本発明の硬化性樹脂組成物が、（Ｃ）成分のような両末端にヒドロシリル基（ SiH 基）を有し、特定の重合度を有する直鎖状のジアルキルシリコーン樹脂を特定量含有すると、得られる硬化物の柔軟性が向上し、例えば、引張伸度が高く、ヤング率が低い硬化物が得られやすくなる。従って、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物を、大型の光半導体装置のパッケージ（ＬＥＤ

パッケージ)の封止材として使用して、冷熱サイクルのような熱衝撃が加えられた場合においても、クラックが発生してボンディングワイヤが断裂することにより不灯となるような問題が生じにくくなる。

[0141] 上記一般式(111)中、 R^3 で表される炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基等の直鎖又は分岐鎖のアルキル基等が挙げられ、中でも、メチル基が好ましい。また、(C)成分は、1種のみアルキル基を有するものであってもよいし、2種以上のアルキル基を有するものであってもよい。

[0142] y は、(C)成分の直鎖ポリシロキサン重合度であり($y+2$ が重合度)、1～100の整数を示し(即ち、重合度:3～102)、好ましくは2～90の整数であり、より好ましくは3～80の整数である。 y が0(即ち、重合度が2)であると、得られる硬化物の柔軟性や耐熱衝撃性が不十分となり、大型の光半導体装置のパッケージ(LEDパッケージ)の封止材として使用して、冷熱サイクルのような熱衝撃が加えられた場合に、クラックが発生してボンディングワイヤが断裂することにより不灯となる場合がある。一方、 y が101以上の場合(即ち、重合度が103以上)、硬化物が白濁して透過率が低下しやすくなり、また、べたつき(タック)が出やすくなる。

[0143] (C)成分は、25℃で液体であっても固体であってもよく、液体が好ましい。(C)成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは10000 mPa・s以下であり、より好ましくは5000 mPa・s以下である。粘度が10000 mPa・s以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。一方、当該粘度の下限は特に限定されないが、好ましくは1 mPa・sであり、より好ましくは5 mPa・sである。粘度が1 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。なお、25℃における粘度は、上記(A)成分と同様の条件で測定される。

- [0144] (C) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、好ましくは 100 以上 50000 以下であり、より好ましくは 150 以上 40000 以下、さらに好ましくは 175 以上 20000 以下、特に好ましくは 200 以上 10000 以下である。重量平均分子量が 500 以上であると、硬化物の強靱性がより向上し、タックが減少する傾向がある。一方、重量平均分子量が 50000 以下であると、他の成分との相溶性が向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。
- [0145] (C) 成分の分子量分布 (M_w/M_n) は、特に限定されないが、好ましくは 1 以上 4 以下であり、より好ましくは 1 ~ 3.5、さらに好ましくは 1 ~ 3、特に好ましくは 1 ~ 2.5 である。分子量分布が 4 以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) により算出できる。
- [0146] 本発明の (C) 成分の好ましい具体例としては、例えば、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7, 9, 9-デカメチルペンタシロキサンなどの両末端に SiH 基を有する (Si-O) 単位を 3 ~ 102 個 (好ましくは 4 ~ 92 個) 有する直鎖状ポリジメチルシロキサン又はそれらの混合物が挙げられ、(C) 成分を含む製品として、例えば、商品名「DMS-H03」、「DMS-H11」、「DMS-H21」(いずれも Gelest, Inc 製) 等が入手可能である。
- [0147] 本発明の (C) 成分は上述の構成を有するため、該 (C) 成分を必須成分として含む硬化性樹脂組成物を硬化させることにより、柔軟性が高く (例えば、引張伸度高く、ヤング率が低い)、耐熱衝撃性に優れる硬化物を形成できる。
- [0148] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において (C) 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使用することもできる。

（Ｃ）成分の２種以上を組み合わせ使用した場合、上記の y は、各々の

（Ｃ）成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

[0149] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｃ）成分の含有量（配合量）は、上述の通り、硬化性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対して、０．３重量％以上２０重量％以下であり、好ましくは０．４～１７．５重量％、より好ましくは０．５～１５重量％である。（Ｃ）成分の含有量を０．３重量％以上とすることにより、高出力、高輝度、大型の光半導体装置の封止材として十分な柔軟性と耐熱衝撃性を有する硬化物が得られやすくなる。一方、（Ｃ）成分の含有量が２０重量％を超えると、硬化物にべたつき（タック）が出やすくなり、好ましくない。

[0150] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ａ）成分に対する（Ｃ）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（Ａ）成分１００重量部に対して、０．５～５０重量部が好ましく、より好ましくは０．６～４０重量部、さらに好ましくは０．６～３０重量部である。（Ｃ）成分の当該含有量を０．５重量部以上とすることにより、高出力、高輝度、大型の光半導体装置の封止材として十分な柔軟性と耐熱衝撃性を有する硬化物が得られやすくなる。一方、（Ｃ）成分の含有量が５０重量部を超えると、硬化物にべたつき（タック）が出やすくなり、好ましくない。

[0151] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ｂ）成分に対する（Ｃ）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（Ｂ）成分１００重量部に対して、１～１００重量部が好ましく、より好ましくは２～７５重量部、さらに好ましくは３～５０重量部である。（Ｃ）成分の当該含有量を１重量部以上とすることにより、高出力、高輝度、大型の光半導体装置の封止材として十分な柔軟性と耐熱衝撃性を有する硬化物が得られやすくなる。一方、（Ｃ）成分の含有量が１００重量部を超えると、硬化物にべたつき（タック）が出やすくなり、好ましくない。

[0152] 本発明の硬化性樹脂組成物における（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計量に対

する（C）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（A）成分と（B）成分の合計量100重量部に対して、0.3～40重量部が好ましく、より好ましくは0.4～35重量部、さらに好ましくは0.5～30重量部である。（C）成分の当該含有量を0.3重量部以上とすることにより、高出力、高輝度、大型の光半導体装置の封止材として十分な柔軟性と耐熱衝撃性を有する硬化物が得られやすくなる。一方、（C）成分の含有量が40重量部を超えると、硬化物にべたつき（タック）が出やすくなり、好ましくない。

[0153] [(D) 成分]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である（D）成分は、上述のように、ヒドロシリル化触媒である。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脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、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。

[0154] 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応用触媒が例示され、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。

[0155] 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。

[0156] 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、硬化性樹脂組成物に含まれる脂肪族炭素－炭素二重結合（特に、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 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$ 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。

[0157] 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、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より好ましい。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。

[0158] [(E)成分]

本発明の硬化性樹脂組成物は、分子内に1個以上の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン（単に「(E)成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。即ち、(E)成分は、アルケニル基等の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む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、前述の(B)成分、(C)成分等）とヒドロシリル化反応を生じる成分である。

[0159] (E)成分は、分子内に1個以上の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基を有し、主鎖としてシロキサン結合($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)に加えて、 $-\text{Si}-\text{R}^A-\text{Si}-$ で表される結合(R^A は二価の炭化水素基を示す。以下、「シルアルキレン結合」と称す)を含むポリオルガノシロキサンである。即ち、(E)成分には、上述の(A)成分のようなシルアルキレン結合を有しない

ポリオルガノシロキサンは含まれない。本発明の硬化性樹脂組成物は、このような（E）成分を含むと、硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難くなる。

- [0160] （E）成分が分子内に有するシルアルキレン結合における二価の炭化水素基（ R^A ）としては、例えば、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基（例えば、 $[-CH_2]_t-$ で表される基等：tは1以上の整数を示す）、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等の炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基等が挙げられる。二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、1，2-シクロペンチレン基、1，3-シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、1，2-シクロヘキシレン基、1，3-シクロヘキシレン基、1，4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。中でも、 R^A としては、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましく、特にエチレン基が好ましい。

上記（E）成分は、（A）成分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、（E）成分を使用した場合、硬化性樹脂組成物の硬化物の表面粘着性が低減され、より黄変し難くなる傾向がある。

- [0161] （E）成分としては、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、（E）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。具体的には、分子構造が異なる（E）成分の2種以上を併用することができ、例えば、直鎖状の（E）成分と分岐鎖状の（E）成分とを併用することもできる。

- [0162] （E）成分が分子内に有する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基

、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケニル基（好ましくは C_{2-10} アルケニル基、さらに好ましくは C_{2-8} アルケニル基）；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビシクロヘプテニル基等の C_{4-15} 架橋環式不飽和炭化水素基；スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基；シンナミル基等が挙げられる。中でも、アルケニル基が好ましく、より好ましくは C_{2-8} アルケニル基、さらに好ましくはビニル基である。また、(E)成分は、1種のための脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有するものであってもよいし、2種以上の脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を有するものであってもよい。(E)成分が有する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基は、ケイ素原子に結合したものが好ましい。

[0163] (E)成分が有する脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基以外のケイ素原子に結合した基は、例えば、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基等が挙げられる。

[0164] 上記一価の炭化水素基としては、例えば、一価の脂肪族炭化水素基；一価の脂環式炭化水素基；一価の芳香族炭化水素基；脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基の2以上が結合した一価の基等が挙げられる。上記一価の複素環式基としては、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基等が挙げられる。

[0165] 上記一価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等が挙げられる。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基等の直鎖又は分岐鎖状の C_{1-20} アルキル基（好ましくは C_{1-10} アルキル基、より好ましくは C_{1-4} アルキル基）等が挙げられる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、5-ヘキセニル基等の C_{2-20} アルケ

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

[0166] 上記一価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロドデシル基等の C_{3-12} のシクロアルキル基；シクロヘキセニル基等の C_{3-12} のシクロアルケニル基；ビスクロヘプタニル基、ビスクロヘプテニル基等の C_{4-15} の架橋環式炭化水素基等が挙げられる。

[0167] 上記一価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントリル基等の C_{6-14} アリール基（特に、 C_{6-10} アリール基）等が挙げられる。

[0168] また、脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基として、例えば、シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基として、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基（特に、 C_{7-10} アラルキル基）、シンナミル基等の C_{6-10} アリール- C_{2-6} アルケニル基、トリル基等の C_{1-4} アルキル置換アリール基、スチリル基等の C_{2-4} アルケニル置換アリール基等が挙げられる。

[0169] 上記一価の炭化水素基は置換基を有していてもよい。即ち、上記一価の炭化水素基は、上記で例示した一価の炭化水素基の少なくとも1つの水素原子が置換基と置き換わった一価の炭化水素基であってもよい。上記置換基の炭素数は0~20が好ましく、より好ましくは0~10である。上記置換基としては、具体的には、例えば、ハロゲン原子；ヒドロキシル基；アルコキシ基；アルケニルオキシ基；アリールオキシ基；アラルキルオキシ基；アシルオキシ基；メルカプト基；アルキルチオ基；アルケニルチオ基；アリールチオ基；アラルキルチオ基；カルボキシル基；アルコキシカルボニル基；アリールオキシカルボニル基；アラルキルオキシカルボニル基；アミノ基；モノ又はジアルキルアミノ基；モノ又はジフェニルアミノ基；アシルアミノ基；

エポキシ基含有基；オキセタニル基含有基；アシル基；オキソ基；イソシアネート基；これらの2以上が必要に応じてC₁₋₆アルキレン基を介して結合した基等が挙げられる。

[0170] 上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のC₁₋₆アルコキシ基（好ましくはC₁₋₄アルコキシ基）等が挙げられる。上記アルケニルオキシ基としては、例えば、アリルオキシ基等のC₂₋₆アルケニルオキシ基（好ましくはC₂₋₄アルケニルオキシ基）等が挙げられる。上記アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基等の、芳香環にC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、ハロゲン原子、C₁₋₄アルコキシ基等の置換基を有していても良いC₆₋₁₄アリールオキシ基等が挙げられる。上記アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基等のC₇₋₁₈アラルキルオキシ基等が挙げられる。上記アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のC₁₋₁₂アシルオキシ基等が挙げられる。

[0171] 上記アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基等のC₁₋₆アルキルチオ基（好ましくはC₁₋₄アルキルチオ基）等が挙げられる。上記アルケニルチオ基としては、例えば、アリルチオ基等のC₂₋₆アルケニルチオ基（好ましくはC₂₋₄アルケニルチオ基）等が挙げられる。上記アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基等の、芳香環にC₁₋₄アルキル基、C₂₋₄アルケニル基、ハロゲン原子、C₁₋₄アルコキシ基等の置換基を有していても良いC₆₋₁₄アリールチオ基等が挙げられる。上記アラルキルチオ基としては、例えば、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基等のC₇₋₁₈アラルキルチオ基等が挙げられる。上記アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のC₁₋₆アルコキシカルボニル基等が挙げられる。上記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシ

カルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の C_{6-14} アリールオキシカルボニル基等が挙げられる。上記アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基等の C_{7-18} アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。上記モノ又はジアルキルアミノ基としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジ- C_{1-6} アルキルアミノ基等が挙げられる。上記アシルアミノ基としては、例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基等の C_{1-11} アシルアミノ基等が挙げられる。上記エポキシ基含有基としては、例えば、グリシジル基、グリシジルオキシ基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。上記オキセタニル基含有基としては、例えば、エチルオキセタニルオキシ基等が挙げられる。上記アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基等が挙げられる。上記ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0172] 上記一価の複素環式基は置換基を有していてもよい。上記置換基としては、上記一価の炭化水素基が有していてもよい置換基と同様のものが例示される。

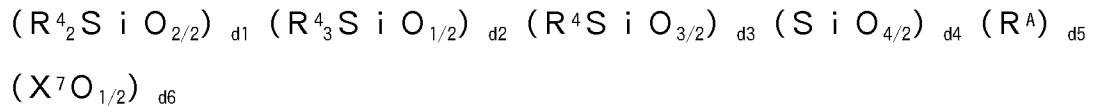
[0173] 上記一価の炭化水素基、一価の複素環式基としては、より具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ベンジル基、フェネチル基、ピリジル基、フリル基、チエニル基、ビニル基、アリル基、スチリル基（例えば、p-スチリル基）、置換基を有する炭化水素基（例えば、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチル基、3-グリシジルプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基、3-アクリロキシプロピル基、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピル基、3-アミノプロピル基、N-フェニル-3-アミノプロピル基、3-メルカプトプロピル基、3-イソシアネートプロピル基等）等が挙げられる。

[0174] また、（E）成分は、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。

[0175] (E) 成分の性状は、25℃において、液状であってもよいし、固体状であってもよく、液体が好ましい。

[0176] (E) 成分としては、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、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基であり、上述の一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基の具体例が挙げられる。但し、 R^4 の一部は脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基（好ましくは炭素数2～8のアルケニル基、特にビニル基）であり、その割合は、分子内に1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％）に対する脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基の割合は、0.1～40モル％が好ましい。脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む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、脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基以外の R^4 としては、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基）、炭素数4～14のアリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0177] 上記平均単位式中、 R^A は、上述のように二価の炭化水素基である。特にエチレン基が好ましい。

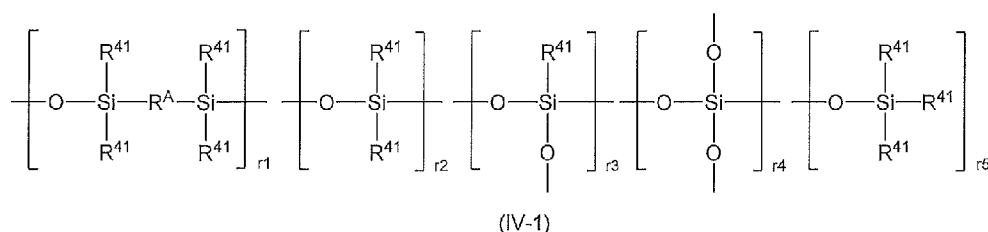
[0178] 上記平均単位式中、 X^7 は、水素原子又はアルキル基である。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、特にメチル基が好ましい。

[0179] 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、 $d6$ は0又は正数である。中でも、 $d1$ は1～200が好ましく、 $d2$ は1～200が好ましく、 $d3$ は1～10が好ましく、 $d4$ は0～5が好ましく、 $d5$ は1～100が好ましい。特に、（ $d3 + d4$ ）が正数の場合には、（E）成分が分岐鎖（分岐状の主鎖）を有し、硬

化物の機械強度がより向上する傾向がある。

[0180] (E) 成分としては、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27]



[0181] 上記式 (IV-1) 中、 R^{41} は、同一又は異なって、水素原子、一価の炭化水素基、又は一価の複素環式基である。 R^{41} としては、上述の一価の炭化水素基、及び一価の複素環式基の具体例が挙げられる。但し、 R^{41} の少なくとも1個は脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基（好ましくは炭素数2～8のアルケニル基、特にビニル基）である。また、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基以外の R^{41} としては、炭素数1～10のアルキル基（特にメチル基）、炭素数6～14のアリール基（特にフェニル基）が好ましい。

[0182] 上記式 (IV-1) 中、 R^A は、上記と同じく、二価の炭化水素基を示し、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。

[0183] 上記式 (IV-1) 中、 $r1$ は1以上の整数（例えば、1～100）を示す。なお、 $r1$ が2以上の整数の場合、 $r1$ 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。

[0184] 上記式 (IV-1) 中、 $r2$ は0又は1以上の整数（例えば、0～400）を示す。なお、 $r2$ が2以上の整数の場合、 $r2$ 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。

[0185] 上記式 (IV-1) 中、 $r3$ は0又は1以上の整数（例えば、0～50）を示す。なお、 $r3$ が2以上の整数の場合、 $r3$ 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。

- [0186] 上記式 (I V - 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。
- [0187] 上記式 (I V - 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。
- [0188] また、上記式 (I V - 1) における各構造単位の付加形態は、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。また、各構造単位の配列の順番も特に限定されない。
- [0189] (E) 成分としては、上記式 (I V - 1) において、 r_1 が 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 100) を示し、 r_2 が 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 400) を示し、 r_3 が 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 50) を示し、 r_4 が 0 であり、 r_5 が 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 50) を示す、分岐鎖状のポリオルガノシロキシシラルキレンが好ましい。
- [0190] また、(E) 成分の他の好ましい態様としては、 r_1 が 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 100) を示し、 r_2 が 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 400) を示し、 r_3 及び r_4 が 0 であり、 r_5 が 1 以上の整数 (例えば、1 ~ 50) を示す、直鎖状のポリオルガノシロキシシラルキレンも好ましい。
- [0191] 式 (I V - 1) で表される構造を有するポリオルガノシロキシシラルキレンの末端構造は、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 が付された括弧内の構造、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ラ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。
- [0192] (E) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されないが、好ましくは 500 以上 50000 以下であり、より好ましくは 700 以上 20000 以下、さらに好ましくは 1000 以上 10000 以下である。重量平均分子量が 500 以上であると、硬化物の強靱性がより向上する傾向がある。一方、重量平均分子量が 50000 以下であると、他の成分との相溶性が向上す

る傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される。

[0193] （E）成分の分子量分布（ M_w/M_n ）は、特に限定されないが、好ましくは1以上4以下であり、より好ましくは1～3.5である。分子量分布が4以下であると、硬化物の相溶性がより向上する傾向がある。なお、上記分子量分布は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算の分子量より算出される重量平均分子量（ M_w ）及び数平均分子量（ M_n ）により算出できる。

[0194] （E）成分の25℃における粘度は、特に限定されないが、好ましくは100 mPa・s以上であり、より好ましくは500 mPa・s以上である。粘度が100 mPa・s以上であると、硬化性樹脂組成物の調製や取り扱いが容易となる傾向がある。一方、当該粘度の上限は特に限定されないが、好ましく50000 mPa・sであり、より好ましくは10000 mPa・sである。粘度が50000 mPa・s以下であると、相溶性が向上する傾向がある。なお、25℃における粘度は、上記（A）成分と同様の条件で測定される。

[0195] （E）成分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、例えば、特開2012-140617号公報に記載の方法等により、脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を含むポリオルガノシロキサンとSiH基を有するポリオルガノシロキサンとのヒドロシリル化反応により製造できる。原料である脂肪族炭素-炭素不飽和結合を含む基を含むポリオルガノシロキサンとSiH基を有するポリオルガノシロキサンは、公知乃至慣用のポリシロキサンの製造方法により製造することができ、特に限定されないが、上記（A）成分の製造方法と同様に1種又は2種以上の加水分解性シラン化合物を加水分解及び縮合させる方法により製造でき、また、市販品を使用することもできる。

また、（E）成分を含む製品として、例えば、商品名「ETERLED

GS5145」、「ETERLED GS5135」、「ETERLED GS5120」（いずれも長興材料工業（株）製）等が入手可能である。

[0196] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において（E）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。

（E）成分の2種以上を組み合わせる使用した場合、上記のd1～d6、r1～r5等は、各々の（E）成分の配合割合に応じた平均値であってもよい。

[0197] なお、（E）成分は、分子内に1個以上の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基を有していればよく、さらにヒドロシル基を有していてもよい。

[0198] 本発明の硬化性樹脂組成物が（E）成分を含む場合、その含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、1～50重量%が好ましく、より好ましくは1～40重量%、さらに好ましくは5～30重量%である。含有量を1重量%以上とすることにより、硬化物の強靱性、透明性がより向上する傾向がある。

[0199] 本発明の硬化性樹脂組成物における（A）成分に対する（E）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（A）成分100重量部に対して、1～200重量部が好ましく、より好ましくは5～100重量部、さらに好ましくは10～50重量部である。含有量を1重量部以上とすることにより、硬化物の強靱性、透明性がより向上する傾向がある。

[0200] [（F）成分]

本発明の硬化性樹脂組成物は、カルボン酸亜鉛、及び亜鉛βジケトン錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種の亜鉛化合物（単に「（F）成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。本発明の硬化性樹脂組成物が上記（F）成分を含むことにより、特に、H₂Sガス等の腐食性ガスに対するバリア性が向上する傾向がある。なお、（F）成分は、1種を単独で、又は2種以上を組合せて使用することができる。

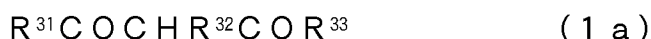
[0201] （F）成分におけるカルボン酸亜鉛としては、例えば、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛、アセト酢酸亜鉛、亜鉛（メタ）アクリレート、亜鉛ネオデカネ

ート等が挙げられ、ナフテン酸亜鉛、オクチル酸亜鉛が好ましく、オクチル酸亜鉛がより好ましい。

[0202] (F) 成分における亜鉛βジケトン錯体としては、下記式(1)で表される亜鉛βジケトン錯体が好ましい。



[式中、L1及びL2は、同一又は異なって、下記式(1a)



で表される、βジケトン、又はβケトエステルのアニオン若しくはエノラートアニオンを示す]

[0203] 式(1a)中、R³¹は、置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基を示し、C₁₋₃₀アルキル基としては、C₁₋₂₀アルキル基が好ましく、C₂₋₁₅アルキル基がより好ましく、C₃₋₁₀アルキル基がさらに好ましく、分岐鎖を有するC₃₋₁₀アルキル基が特に好ましい。分岐鎖を有するC₃₋₁₀アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基、イソヘキシル基、t-ヘキシル基、イソヘプチル基、t-ヘプチル基、イソオクチル基、t-オクチル基、2-エチルヘキシル基、イソノニル基、イソデシル基等が挙げられる。これらの基では、イソプロピル基、イソブチル基、t-ブチル基、s-ブチル基、イソペンチル基、t-ペンチル基が最も好ましい。上記置換基としては、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。

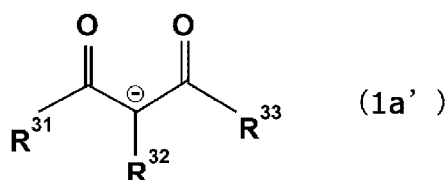
[0204] 式(1a)中、R³²は、水素原子、又は置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基を示し、C₁₋₃₀アルキル基としては上記R³¹で挙げた基が好ましいが、R³²において最も好ましい基は、水素原子である。上記置換基は、上記R³¹で挙げたものと同じである。

[0205] 式(1a)中、R³³は、置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基、置換若しくは無置換の芳香族複素環式基、又は-OR³⁴基を示す。上記R³⁴は、置換若しくは無置換のC₁₋₃₀アルキル基を示す。これらのC₁₋₃₀アルキル基としては、上記R³¹で挙げたものと同じ基が好ましい。上記芳香族複素環式基としては、例

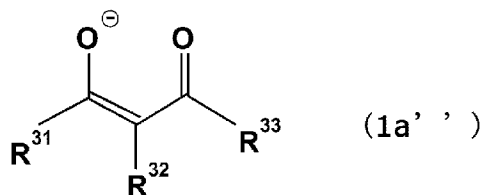
例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、ピラゾリル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、トリアジニル基、フラニル基、チエニル基、インドリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、イミダゾリル基等が挙げられる。上記置換基は、上記 R^{31} で挙げたものと同じである。上記 R^{31} 及び R^{32} は、互いに結合して環を形成してもよく、上記 R^{32} 及び R^{33} は、互いに結合して環を形成してもよい。

[0206] なお、上記式(1a)の β -ジケトン、又は β -ケトエステルのアニオン若しくはエノラートアニオンにおける、アニオンは式(1a')で表される構造であり、エノラートアニオンは式(1a'')で表される構造である。式(1a')及び式(1a'')における R^{31} 、 R^{32} 、及び R^{33} は上記と同じである。

[0207] [化28]

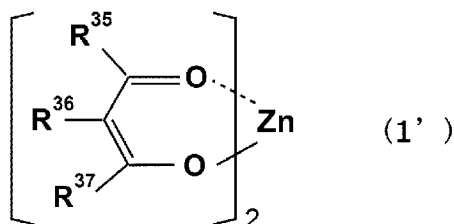


[化29]



[0208] 中でも亜鉛 β -ジケトン錯体としては、以下の式(1')で表される化合物が好ましい。

[化30]



[式(1')] 中、 R^{35} は、置換若しくは無置換の C_{1-30} アルキル基を示し、 R^{36}

は、水素原子、又は置換若しくは無置換の C_{1-30} アルキル基を示し、 R^{37} は、置換若しくは無置換の C_{1-30} アルキル基、置換若しくは無置換の芳香族複素環式基、又は $-OR^{38}$ 基を示す。 R^{38} は、置換若しくは無置換の C_{1-30} アルキル基を示す。 R^{35} 及び R^{36} は、互いに結合して環を形成してもよく、 R^{36} 及び R^{37} は、互いに結合して環を形成してもよい]

[0209] 上記 R^{35} 、 R^{36} 、 R^{37} 、及び R^{38} における置換若しくは無置換の C_{1-30} アルキル基の C_{1-30} アルキル基としては、上記 R^{31} で挙げた基が好ましく、上記芳香族複素環式基は、上記 R^{33} で挙げたものと同じ基であり、上記置換基は、上記 R^{31} で挙げた基と同じである。

[0210] 上記亜鉛 β ジケトン錯体としては、中でも、亜鉛ビスアセチルアセトネート、ビス（オクタン-2，4-ジオナト）亜鉛、亜鉛ビス（2，2，7-トリメチルー3，5-オクタンジオナート）、亜鉛ビスジピバロイルメタンが特に好ましい。

[0211] 本発明の硬化性樹脂組成物において、カルボン酸亜鉛は、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。また、亜鉛 β ジケトン錯体は、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。さらに、カルボン酸亜鉛の少なくとも1種と亜鉛 β ジケトン錯体の少なくとも1種を組み合わせることもよい。

なお、カルボン酸亜鉛又は亜鉛 β ジケトン錯体としては、市販品を使用することもできる。

[0212] 上記（F）成分は、特に限定されないが、腐食性ガスに対するバリア性の観点から、（F）成分全重量（100重量%）に対する亜鉛含有量が、例えば、2～30重量%であることが好ましく、より好ましくは4～25重量%、特に好ましくは6～20重量%である。

[0213] 本発明の硬化性樹脂組成物が（F）成分を含む場合、その含有量は、特に限定されないが、上記（A）成分と上記（B）成分の合計量（100重量部）に対して、0.01重量部以上1重量部未満であり、0.03重量部以上

0.8重量部未満が好ましく、0.05重量部以上0.6重量部未満がより好ましい。上記（F）成分の含有量が0.01重量部未満であると、 H_2S ガスに対するバリア性が低下する場合がある。一方、上記（F）成分の含有量が0.1重量部以上であると、 SO_x ガスに対するバリア性が低下する場合がある。上記（F）成分の含有量が上記範囲であることにより、耐 H_2S 腐食性及び耐 SO_x 腐食性に優れる。特に、上記（F）成分としてオクチル酸亜鉛（特に、亜鉛含有量が2～30重量%であるオクチル酸亜鉛）を上記範囲で用いると、耐 SO_x 腐食性に優れ、耐 H_2S 腐食性に著しく優れる硬化物を得ることができる。

[0214] 本発明の硬化性樹脂組成物が上記（F）成分を含む場合、その含有量は、特に限定されないが、例えば、硬化性樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、0.01～1重量%が好ましく、より好ましくは0.05～0.5重量%である。

[0215] [（G）成分]

本発明の硬化性樹脂組成物は、分子内に1個以上のアルケニル基及び1個以上のアリー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（「（G）成分」と称する場合がある）を含んでいてもよい。本発明の硬化性樹脂組成物が（G）成分を含むことにより、硬化物の硫黄バリア性（特に、 SO_x バリア性）、柔軟性、耐熱衝撃性が著しく向上する傾向がある。（G）成分としては、分子内に1個以上（好ましくは2個以上）のアルケニル基と1個以上（好ましくは2～50個）のアリール基を有し、ラダー構造の $-Si-O-Si-$ 骨格を有するポリオルガノシルセスキオキサンを使用することができ、特に限定されない。

[0216] （G）成分が分子内に有するアルケニル基、アリール基としては、（A）成分が分子内に有するアルケニル基、アリール基として上記で例示したものと同様のものが挙げられる。（G）成分が有するアルケニル基、アリール基は、特に限定されないが、ケイ素原子に結合した基であることが好ましい。

（G）成分が分子内に有するアルケニル基及びアリール基以外のケイ素原

子に結合した基としては、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。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。中でも、アルキル基（特にメチル基）が好ましい。

また、(G)成分は、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。

[0217] 前記(G)成分全体(100重量%)に占めるアルケニル基の割合は、分子内に1個以上となる範囲に制御される限り特に限定されないが、例えば、2.0～10.0重量%、好ましくは3.0～5.0重量%である。アリール基の割合は、分子内に1個以上となる範囲に制御される限り特に限定されないが、例えば、10.0～30.0重量%、好ましくは10.0～20.0重量%である。アルキル基の割合は、特に限定されないが、例えば20.0～35.0重量%、好ましくは20.0～30.0重量%である。尚、(G)成分におけるアルケニル基、アリール基、アルキル基の割合は、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。

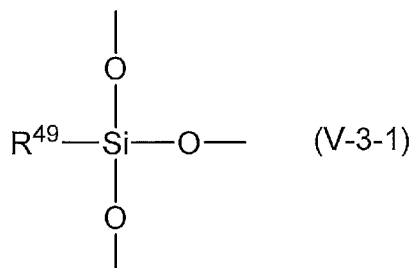
[0218] (G)成分の特に好ましい態様として、例えば、下記のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(a)、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(b)が挙げられる。但し、(G)成分は、以下のラダー型ポリオルガノシルセスキオキサンには限定されない。

・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(a)：分子内に2個以上のアルケニル基及び1個以上のアリー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。

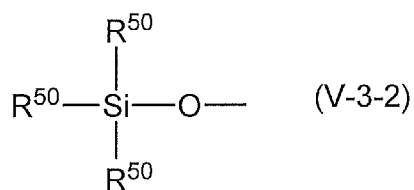
・ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン(b)：ラダー構造を有するポリオルガノシルセスキオキサンの分子鎖末端の一部又は全部に、式(V-3-1)で表される構成単位(T単位)及び式(V-3-2)で表される構成単位(M単位)を含むポリオルガノシルセスキオキサン残基（「ポリオルガ

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。

[0219] [化31]



[化32]



[0220] ・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、 $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ ）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、 $1000\sim1200\text{ cm}^{-1}$ 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. Raney, M. Itoh, A. Sakakibara and T. Suzuki, Chem. Rev. 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： $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$

積算回数：16回

[0221] 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。

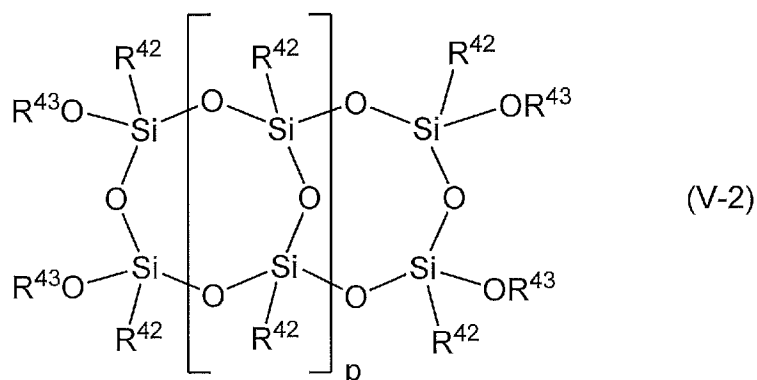
[0222] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の窒素雰囲気下における5%重量減少温度（ T_{d5} ）は、特に限定されないが、150℃以上が好ましく、より好ましくは240℃以上、さらに好ましくは260～500℃、特に好ましくは262℃以上、最も好ましくは265℃以上である。5%重量減少温度が150℃未満（特に、240℃未満）であると、用途によっては要求される耐熱性を満たすことができない場合がある。なお、5%重量減少温度は、一定の昇温速度で加熱した時に加熱前の重量の5%が減少した時点での温度であり、耐熱性の指標となる。上記5%重量減少温度は、TGA（熱重量分析）により、窒素雰囲気下、昇温速度20℃/分の条件で測定することができる。

[0223] 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、30000 Pa・s以下（例えば、1～30000 Pa・s）が好ましく、より好ましくは25000 Pa・s以下、さらに好ましくは10000 Pa・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。

[0224] 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（V-2）で表され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。

[0225]

[化33]



[0226] 上記式（V－2）中、 R^{42} 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^{42} 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（アルケニル基及びアリール基も含まれる）が挙げられる。

[0227] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、上記式（V－2）中のアルケニル基以外の R^{42} として、アリール基を有することが好ましく、さらにアルキル基（好ましくは、メチル基）を有していてもよい。

[0228] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の上記式（V－2）における R^{42} の全量（100重量%）中の、アリール基、アルケニル基、及びアルキル基の割合（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。

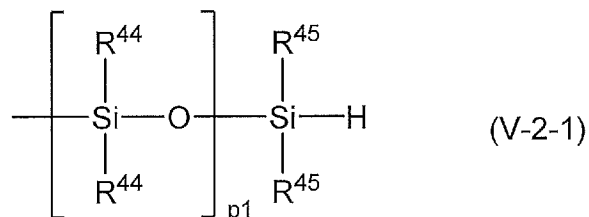
[0229] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の上記式（V－2）における R^{42} の全量（100モル%）中の、アリール基（好ましくは、フェニル基）の割合（含有量）は、特に限定されないが、30～90モル%が好ましく、より好ましくは40～80モル%、さらに好ましくは50～70モル%である。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の上記式（V－2）における R^{42} の全量（100重量%）中の、アルケニル基の割合（含有量）は、特に限定されないが、5～30モル%が好ましく、より好ましくは10～25モル%、さらに好ましくは15～20モル%である。ラダー型ポリオル

ガノシルセスキオキサン（a）の上記式（V-2）における R^{42} の全量（100モル%）中の、アルキル基の割合（含有量）は、特に限定されないが、0～90モル%が好ましく、より好ましくは1～80モル%、さらに好ましくは5～70モル%である。

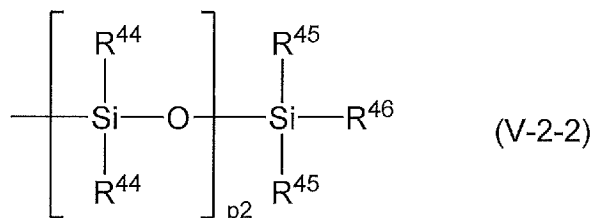
[0230] なお、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）の上記式（V-2）における R^{42} の組成（例えば、アリール基、アルケニル基、アルキル基の割合等）は、例えば、NMRスペクトル（例えば、 ^1H -NMRスペクトル）測定等により算出することができる。

[0231] 上記式（V-2）中、 R^{43} は、ラダー構造の分子鎖末端に結合する基（以下、「末端基」と称する場合がある）であり、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、下記式（V-2-1）で表される一価の基、下記式（V-2-2）で表される一価の基、又は、下記式（V-2-3）で表される一価の基を示す。

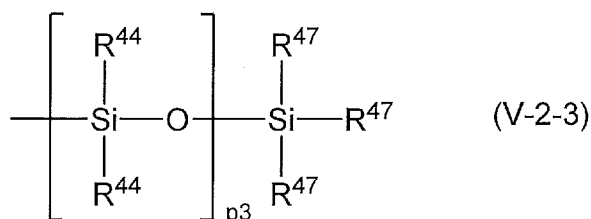
[0232] [化34]



[化35]



[化36]



[0233] 上記式（V-2-1）中、 R^{44} 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^{44} 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（V-2-1）中、 R^{45} 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。 R^{45} 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（V-2-1）中、 $p1$ は、0以上の整数を示す。 $p1$ 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。

[0234] 上記式（V-2-2）中、 R^{44} は、式（V-2-1）における R^{44} 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^{44} としては、中でもアルキル基が好ましい。また、上記式（V-2-2）中、 R^{45} は、式（V-2-1）における R^{45} と同じく、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。 R^{45} としては、中でもアルキル基が好ましい。上記式（V-2-2）中、 R^{46} 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（V-2-2）中、 $p2$ は、0以上の整数を示す。 $p2$ 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。

[0235] 上記式（V-2-3）中、 R^{44} は、式（V-2-1）における R^{44} 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^{44} としては、中でもアルキル基が好ましい。また、上記式（V-2-3）中、 R^{47} 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（V-2-3）中、 p は、0以上の整数を示す。 p 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。

[0236] 上記式（V-2）中、 p は0以上の整数を示す。上記 p は、通常、0以上の偶数（例えば、2以上の偶数）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、 p 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。

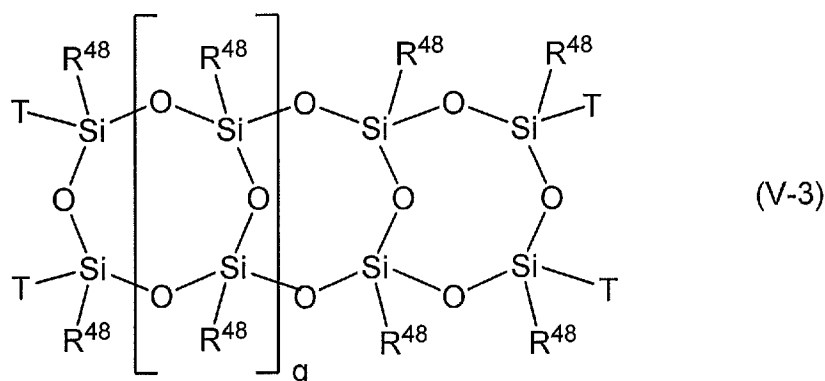
[0237] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）は、分子内に2個以上のアルケニル基を有する。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）が有するアルケニル基としては、特にビニル基が好ましい。ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）が式（V-2）で表される場合、例えば、式（V-2）における R^{42} のいずれかがアルケニル基であるもの、 R^{44} 及び R^{45} のいずれかがアルケニル基である式（V-2-1）で表される一価の基を有するもの、式（V-2-2）で表される一価の基を有するもの、 R^{44} のいずれかがアルケニル基である式（V-2-3）で表される一価の基を有するもの等が挙げられる。

[0238] 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2013/176238号等の文献に開示された方法等により製造できる。

[0239] ・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（V-3）で表される。

[0240] [化37]



[0241] 上記式（V-3）において、 q 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（V-3）中の R^{48} 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。

[0242] 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（V-3）における R^{48} ）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 C_{1-10} アルキル基（特に、メチル基、エチル基等の C_{1-4} アルキル基）、置換又は無置換の C_{6-10} アリール基（特に、フェニル基）、置換又は無置換の C_{7-10} アラールキル基（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。

[0243] 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（V-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（V-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。

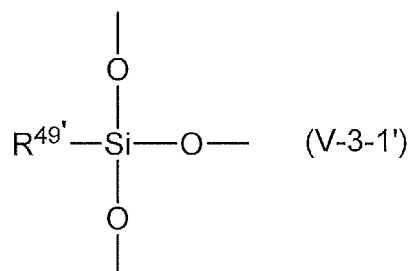
[0244] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）は、上述のように、式（V-3-1）で表される構成単位及び式（V-3-2）で表される構成単位を少なくとも含む残基である。

[0245] 上記式（V-3-1）における R^{49} 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。

[0246] 上記式（V-3-2）中の R^{50} 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^{50} 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（V-3-2）中の R^{50} がいずれもメチル基であることが好ましい。

[0247] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基（a）は、上記式（V-3-1）で表される構成単位と上記式（V-3-2）で表される構成単位以外にも、例えば、下記式（V-3-1'）で表される構成単位を有していてもよい。

[0248] [化38]



[0249] 上記式（V-3-1'）中の $R^{49'}$ 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。

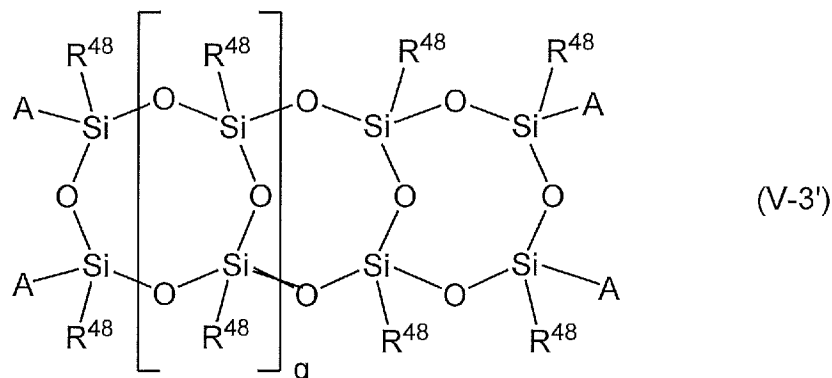
[0250] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) における式 (V-3-1) に表された3つの酸素原子が結合したケイ素原子の量は、特に限定されないが、ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) を構成するケイ素原子の全量 (100モル%) に対して、20~80モル%が好ましく、より好ましくは25~60モル%である。含有量が20モル%未満であると、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) が有するアルケニル基の量が不十分となって、硬化物の硬度が十分得られない場合がある。一方、含有量が80モル%を超えると、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) 中にシラノール基や加水分解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。

[0251] 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 (V-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。

[0252] 上記ポリオルガノシルセスキオキサン残基 (a) が有する Si-O-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。

[0253] 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 (V-3') で表すことができる。式 (V-3') 中の q 、 R^{48} としては、上記式 (V-3) と同様のものが例示される。式 (V-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 (V-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 は互いに又は他の式 (V-3') で表される分子が有する A と1以上の $Si-O-Si$ 結合を介して結合していてもよい。

[0254] [化39]



[0255] 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、硫黄化合物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。

[0256] 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。

[0257] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）における、分子内のアリール基の数は1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。上述の範囲でアリー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、硫黄化合物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、アリール基の数は、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定等により算出できる。

[0258] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）中のアリール基の含有量は、特に限定されないが、0.7～5.5mmol/gが好ましく、より好ましくは1.1～4.4mmol/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）に含まれるアリール基の割合（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。

[0259] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）及び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（Mw）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。Mw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、Mw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Mwは、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。

[0260] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（a）及び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（Mn）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。Mn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、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。

[0261] ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) 及びラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (b) 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、特に限定されないが、好ましくは1.00～1.40であり、より好ましくは1.35以下（例えば、1.05～1.35）、さらに好ましくは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、硬化物の密着性や硫黄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。

[0262] なお、ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン (a) 及び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、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。

Alliance HPLCシステム 2695 (Waters製)

Refractive Index Detector 2414 (Waters製)

カラム: Tskgel GMH_{HR}-M×2 (東ソー (株) 製)

ガードカラム: Tskgel guard column H_{HR}L (東ソー (株) 製)

カラムオーブン: COLUMN HEATER U-620 (Sugai製)

溶媒: THF

測定温度: 40℃

分子量: 標準ポリスチレン換算

[0263] 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、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：8 rpmの条件で測定することができる。

[0264] 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。

[0265] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において（G）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。

[0266] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物の硫黄バリア性と強度（樹脂強度）、柔軟性、耐熱衝撃性の観点で、（G）成分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）及び／又はラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン（b）を含むことである。

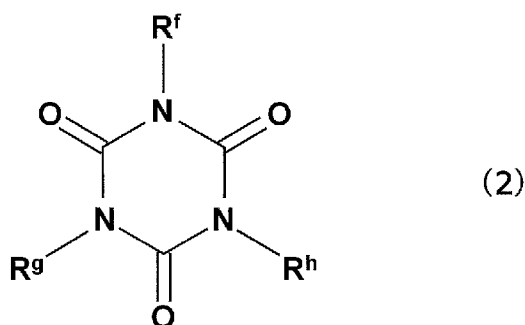
[0267] 本発明の硬化性樹脂組成物が（G）成分を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物における（G）成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、（A）成分及び（B）成分の合計100重量部に対して、0.05～50重量部が好ましく、より好ましくは0.1～45重量部、さらに好ましくは0.2～40重量部である。また、特に限定されないが、上記（G）成分の含有

量（配合量）は、硬化性樹脂組成物（１００重量％）に対して、０．０１～２０重量％が好ましく、より好ましくは０．０５～１５重量％、さらに好ましくは０．１～１０重量％である。上記（Ｇ）成分の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化物の硫黄バリア性、柔軟性、耐熱衝撃性が著しく向上する傾向がある。

[0268] [イソシアヌレート化合物（Ｈ）]

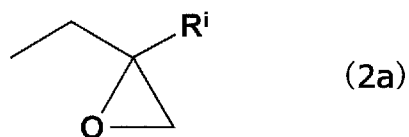
本発明の硬化性樹脂組成物は、下記式（２）で表されるイソシアヌレート化合物（単に「イソシアヌレート化合物（Ｈ）」と称する場合がある）を含んでいてもよい。本発明の硬化性樹脂組成物がイソシアヌレート化合物（Ｈ）を含む場合には、硬化物の被着体に対する密着性がいっそう向上し、さらに、腐食性ガスに対するバリア性がより高くなる傾向がある。

[0269] [化40]

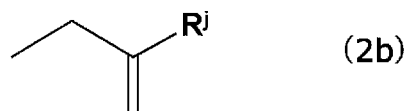


[0270] 式（２）中、 R^f 、 R^g 、及び R^h は、同一又は異なって、式（２a）で表される基、又は式（２b）で表される基を示す。但し、 R^f 、 R^g 、及び R^h のうち少なくとも１個は、式（２b）で表される基である。

[化41]



[化42]



[0271] 式(2a)中、 R^i は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基を示す。直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。上記アルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-3} アルキル基が好ましい。中でも R^i としては、水素原子が特に好ましい。

[0272] なお、式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h のうち2個が式(2a)で表される基である場合、これらの式(2a)で表される基は、同一であってもよいし、異なってもよい。また、イソシアヌレート化合物(H)は、式(2a)で表される基を有していなくてもよい。

[0273] 式(2b)中、 R^j は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基を示す。直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、エチルヘキシル基等が挙げられる。上記アルキル基の中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-3} アルキル基が好ましい。中でも R^j としては、水素原子が特に好ましい。

[0274] なお、式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h のうち2個又は3個が式(2b)で表される基である場合、これらの式(2b)で表される基は、同一であってもよいし、異なってもよい。

[0275] イソシアヌレート化合物(H)としては、例えば、式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h のうち1個が式(2b)で表される基である化合物(「モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物」と称する場合がある)、式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h のうち2個が式(2b)で表される化合物(「ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート化合物」と称する場合がある)、式(2)における R^f 、 R^g 、及び R^h の全てが式(2b)で表される化合物(「トリアリルイソシアヌレート化合物」と称する場合がある)が挙げられる。

- [0276] 上記モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物としては、具体的には、例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、1-アリル-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。
- [0277] 上記ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート化合物としては、具体的には、例えば、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート、1,3-ジアリル-5-(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート、1,3-ビス(2-メチルプロペニル)-5-グリシジルイソシアヌレート、1,3-ビス(2-メチルプロペニル)-5-(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。
- [0278] 上記トリアリルイソシアヌレート化合物としては、具体的には、例えば、トリアリルイソシアヌレート、トリス(2-メチルプロペニル)イソシアヌレート等が挙げられる。
- [0279] 本発明の硬化性樹脂組成物においてイソシアヌレート化合物(H)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、イソシアヌレート化合物(H)は、市販品として入手することも可能である。
- [0280] イソシアヌレート化合物(H)が式(2a)で表される基を有する場合、例えば、アルコールや酸無水物等のエポキシ基と反応する化合物と反応させて、変性した上で使用することもできる。
- [0281] イソシアヌレート化合物(H)は式(2b)で表される基を有するため、例えば、ヒドロシリル基を有する化合物とあらかじめ反応(ヒドロシリル化反応)させた上で使用することもできる。例えば、上記モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物と上述のラダー型シルセスキオキサン(G)とをヒドロシリル化触媒の存在下で反応させたものを、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。

[0282] イソシアヌレート化合物（H）は、他の成分との相溶性を向上させる観点から、後述するシランカップリング剤（I）とあらかじめ混合してから、他の成分に配合することもできる。

[0283] 本発明の硬化性樹脂組成物がイソシアヌレート化合物（H）を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるイソシアヌレート化合物（H）の含有量（配合量）は、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.01～6重量%が好ましく、より好ましくは0.05～4重量%、さらに好ましくは0.08～3重量%である。イソシアヌレート化合物（H）の含有量を0.01重量%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、被着体に対する密着性がより向上する傾向がある。一方、イソシアヌレート化合物（H）の含有量を6重量%以下とすることにより、硬化性樹脂組成物においてイソシアヌレート化合物（H）に起因する固体の析出が抑制されやすくなる傾向がある。

[0284] [シランカップリング剤（I）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、シランカップリング剤（I）を含んでいてもよい。シランカップリング剤（I）を含む場合には、特に、硬化物の被着体に対する密着性がいっそう向上する傾向がある。さらに、シランカップリング剤（I）は、イソシアヌレート化合物（H）（特に、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物）や上述のラダー型シルセスキオキサン（G）等との相溶性が良好であるため、特に、イソシアヌレート化合物（H）等のその他の成分に対する相溶性を向上させることを可能とする。具体的には、例えば、イソシアヌレート化合物（H）を使用する場合には、あらかじめイソシアヌレート化合物（H）とシランカップリング剤（I）との組成物を形成した上で、その他の成分と配合させると、均一な硬化性樹脂組成物が得られやすい。

[0285] シランカップリング剤（I）としては、公知乃至慣用のシランカップリング剤を使用することができ、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシ

ラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシ基含有シランカップリング剤；N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル- γ -ブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン等のアミノ基含有シランカップリング剤；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシシラン)、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -(メタ)アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、メルカプトプロピレントリメトキシシラン、メルカプトプロピレントリエトキシシラン、アルコキシオリゴマー(例えば、商品名「X-41-1053」、「X-41-1059A」、「KR-516」、「X-41-1085」、「X-41-1818」、「X-41-1810」、「X-40-2651」、「X-40-2665A」、「KR-513」、「KC-89S」、「KR-500」、「X-40-9225」、「X-40-9246」、「X-40-9250」；以上、信越化学工業(株)製)等が挙げられる。中でも、エポキシ基含有シランカップリング剤(特に、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)を好ましく使用できる。

[0286] 本発明の硬化性樹脂組成物においてシランカップリング剤（I）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。また、シランカップリング剤（I）としては、市販品を使用することもできる。

[0287] 本発明の硬化性樹脂組成物がシランカップリング剤（I）を含む場合、本発明の硬化性樹脂組成物におけるシランカップリング剤（I）の含有量（配合量）は、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.01～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.5～5重量%である。シランカップリング剤（I）の含有量を0.01重量%以上とすることにより、硬化物の被着体に対する密着性がより向上する傾向がある。また、イソシアヌレート化合物（H）の硬化性樹脂組成物中での溶解性を向上させ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のさらなる向上が可能となる場合がある。一方、シランカップリング剤（I）の含有量を15重量%以下とすることにより、十分に硬化反応が進行し、硬化物の靱性、耐熱性、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。

[0288] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に硬化物の腐食性ガスに対するバリア性を著しく高くする観点で、亜鉛化合物（F）及びイソシアヌレート化合物（H）からなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0289] 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（単に「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、例えば、（A）成分、（B）成分、（C）成分、（E）成分及び（G）成分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）、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、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。

[0290] 本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物中に存在するアルケニル基（脂肪族炭素－炭素二重結合を含む基を含む）1モルに対して、（B）成分及び（C）成分に含まれるヒドロシリル基（SiH基）が0.1モル以上100モル以下モルとなる組成（配合組成）が好ましく、より好ましくは0.3～50モル、さらに好ましくは0.5～30モルである。アルケニル基とヒドロシリ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、並びに腐食性ガスに対するバリア性がより向上する傾向がある。

[0291] 本発明の硬化性樹脂組成物は、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。調製時に必要に応じて硬化しない程度に加温（例えば、30～100℃）してもよい。

[0292] 本発明の硬化性樹脂組成物は、固体、液体のいずれの状態を有するもので

あってもよいが、通常、常温（約25℃）で液体である。

[0293] 本発明の硬化性樹脂組成物の23℃における粘度は、300～2万mPa・sが好ましく、より好ましくは500～1万mPa・s、さらに好ましくは1000～8000mPa・sである。上記粘度を300mPa・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2万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、上述の（A）成分の粘度と同じ方法によって測定される。

[0294] <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（単に「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、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℃が好ましく、より好ましくは60～150℃であり、時間（硬化時間）は5～720分が好ましい。なお、硬化は一段階で実施することもできるし、多段階で実施することもできる。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、特に、腐食性ガスに対するバリア性、柔軟性、耐熱衝撃性に優れ、さらにタックが低い。

[0295] 本発明の硬化物の25℃、589nmの光線における固体屈折率は、好ましくは1.46～1.54、より好ましくは1.465～1.535、さらに好ましくは1.47～1.53である。本発明の硬化物の固体屈折率が1.46以上であると、硬化物の腐食性ガス（例えば、H₂Sガス、SO_xガス）に対するガスバリア性がより向上する傾向がある。一方、固体屈折率が1.54以下であると、硬化物の耐熱性、耐光性がより向上する傾向がある。なお、上記固体屈折率は、プリズムカブラ Model 2010/M（メトリコン社製）に

より測定できる。

[0296] ＜封止剤＞

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組成物（封止剤）（単に「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）の封止用途に（即ち、光半導体用封止剤として）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、特に、腐食性ガスに対するバリア性、柔軟性、耐熱衝撃性に優れ、さらにタックが低い。このため、本発明の封止剤は、特に、高輝度、短波長の大型光半導体素子の封止剤等として好ましく使用できる。

[0297] ＜レンズ形成用樹脂組成物＞

また、本発明の硬化性樹脂組成物は、レンズを形成するための組成物（「本発明のレンズ形成用樹脂組成物」と称する場合がある）としても好ましく使用できる。本発明のレンズ形成用樹脂組成物を硬化させることにより得られるレンズは、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、特に、腐食性ガスに対するバリア性、柔軟性、耐熱衝撃性に優れ、さらにタックが低い。このため、本発明のレンズ形成用樹脂組成物硬化させることにより得られるレンズは、特に、高輝度、短波長の光半導体素子のレンズ等として好ましく使用できる。

[0298] ＜半導体装置＞

本発明の封止剤を使用して半導体素子を封止することにより、半導体装置（単に「本発明の半導体装置」と称する場合がある）が得られる。即ち、本発明の半導体装置は、半導体素子とこれを封止する封止材とを少なくとも有する半導体装置であって、上記封止材が本発明の封止剤の硬化物である半導体装置である。また、本発明のレンズ形成用樹脂組成物を使用することによっても、半導体装置（これも「本発明の半導体装置」と称する場合がある）

を得ることができる。即ち、本発明の半導体装置の別の態様は、半導体素子とレンズとを少なくとも有する半導体装置であって、上記レンズが本発明のレンズ形成用樹脂組成物の硬化物である半導体装置であってもよい。

本発明の半導体装置は、半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを含み、上記封止材が本発明の硬化性樹脂組成物（本発明の封止剤）の硬化物であり、なおかつ、上記レンズが本発明の硬化性樹脂組成物（本発明のレンズ形成用樹脂組成物）の硬化物である半導体装置であってもよい。

本発明の半導体装置の製造は、公知乃至慣用の方法により実施でき、例えば、本発明の封止剤及び／又はレンズ形成用樹脂組成物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、硬化物の調製時と同様の範囲で設定することができる。

[0299] 本発明の封止剤及び／又はレンズ形成用樹脂組成物は、上記半導体装置が光半導体装置である場合、即ち、光半導体装置における光半導体素子の封止剤（光半導体用封止剤）及び／又はレンズ形成用樹脂組成物（光半導体用レンズ形成用樹脂組成物）として使用する場合には、特に上述の有利な効果を効果的に発揮できる。本発明の封止剤及び／又はレンズ形成用樹脂組成物を光半導体用封止剤として使用することにより、光半導体装置（単に「本発明の光半導体装置」と称する場合がある）が得られる。

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。

[0300] 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・短波長で大型の光半導体装置において使用される光半導体素子を被覆する封止材を形成するための封止剤やレンズを形成するための樹脂組成物、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を形成するための封止剤等の用途に好ましく

使用できる。

[0301] 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）及びレンズ形成用途（特に、光半導体装置におけるレンズ形成用途）に限定されず、機能性コーティング剤、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も好ましく使用できる。

実施例

[0302] 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。

[0303] 生成物及び製品の¹H-NMR分析は、J E O L E C A 5 0 0（500MHz）により行った。

生成物並びに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 2695（Waters製）、R e f r a c t i v e I n d e x D e t e c t o r 2414（Waters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-620（Sugai製）、溶媒：T H F、測定条件：40℃、標準ポリスチレン換算により行った。

生成物並びに製品の粘度の測定は、レオメーター（商品名「P h y s i c a M C R-302」、A n t o n P a a r社製と平行プレート（円錐直径：25mm、テーパ角度=0°）を用いて、温度：25℃、回転数：20rpmの条件で行った。

生成物並びに製品の固体屈性率の測定は、プリズムカプラ Model 2010/M（メトリコン社製）を用い、25℃の環境下で407.3nm、632.8nm、827.8nm、1310.2nmの値から589.0nmの屈折率を

算出した。

[0304] 製造例 1

500 mL の 4 つ口フラスコにテトラエトキシシラン 60.02 g (288.10 mmol)、トリメトキシフェニルシラン 14.79 g (74.74 mmol)、ヘキサメチルジシロキサン 11.96 g (73.65 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン 2.87 g (15.40 mmol)、メチルイソブチルケトン 65.27 g を仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ポートに入れた 5 N 塩酸 18.38 g を滴下した。さらに水 24.78 g を滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン 60.96 g (375.42 mmol)、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ジビニルジシロキサン 14.40 g (77.25 mmol) をさらに加え、攪拌を行った。

分液ポートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ポートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量 38.95 g のシリコーンレジン A を得た。

数平均分子量 (M_n) : 2038、重量平均分子量 (M_w) : 2427、分子量分布 (M_w/M_n) : 1.19

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500 MHz、 CDCl_3)) δ : -0.3-0.3 ppm (br)、3.0-4.0 ppm (br)、5.7-6.2 ppm (br)、7.1-7.9 ppm (br)

平均単位式 : $(\text{SiO}_{4/2})_{0.44} (\text{PhSiO}_{3/2})_{0.12} (\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_{0.37} (\text{ViMe}_2\text{SiO}_{1/2})_{0.07}$ [Ph : フェニル基、Me : メチル基、Vi : ビニル基、以下、同様]

メチル基含有率 : 87 モル%、フェニル基含有率 : 8 モル%、ビニル基含有率 : 5 モル%

[0305] 製造例 2

500 mL の 4 つ口フラスコにテトラエトキシシラン 45.57 g (21

8.75 mmol)、トリメトキシフェニルシラン26.03 g (131.25 mmol)、ヘキサメチルジシロキサン8.32 g (51.27 mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン5.73 g (30.76 mmol)、メチルイソブチルケトン67.98 gを仕込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ポートに入れた5 N塩酸16.35 gを滴下した。さらに水22.05 gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン41.62 g (256.33 mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン28.67 g (153.80 mmol)をさらに加え、攪拌を行った。

分液ポートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ポートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量37.85 gのシリコーンレジンBを得た。

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

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500 MHz, CDCl_3)) δ : -0.3-0.3 ppm (br)、3.0-4.0 ppm (br)、5.7-6.2 ppm (br)、7.1-7.9 ppm (br)

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

メチル基含有率 : 77 モル%、フェニル基含有率 : 14 モル%、ビニル基含有率 : 9 モル%

[0306] 製造例3

500 mLの4つ口フラスコにテトラエトキシシラン36.46 g (175.00 mmol)、トリメトキシフェニルシラン34.70 g (175.00 mmol)、ヘキサメチルジシロキサン8.12 g (50.00 mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン5.59 g (30.00 mmol)、メチルイソブチルケトン67.98 gを仕

込んだ。15℃まで冷却した後に、滴下ロートに入れた5N塩酸16.35gを滴下した。さらに水22.05gを滴下した。その後、80℃まで昇温し、攪拌した。ヘキサメチルジシロキサン40.60g (250.00mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン27.96g (150.00mmol)をさらに加え、攪拌を行った。

分液ロートに反応液を移し、シリコーンレジンを含む下層のみを取り出し、分液ロートに再度移液した後に水洗を行った。

水洗後、ロータリーエバポレーターにて溶媒分を減圧除去すると、収量39.25gのシリコーンレジンCを得た。

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

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500MHz, CDCl_3)) δ : -0.3-0.3ppm (br)、3.0-4.0ppm (br)、5.7-6.2ppm (br)、7.1-7.9ppm (br)

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

メチル基含有率 : 71モル%、フェニル基含有率 : 19モル%、ビニル基含有率 : 10モル%

[0307] 製造例4

(工程1)

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、窒素気流下でフェニルトリメトキシシラン13.10g (66.1mmol)、メチルトリメトキシシラン4.500g (33.0mmol)、1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ジビニルジシロキサン12.31g (66.1mmol)及びメチルイソブチルケトン(MIBK)6.16gを仕込み、混合物を70℃まで加熱した。上記混合物に、水5.74g (319mmol)及び5Nの塩酸0.32g(塩化水素として4.8mmol)を同時に滴下し、70℃で重縮合反応を行った。

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 mmHg、40℃の条件で上層液から溶媒を留去し、無色透明の固体状の生成物(20.52 g)を得た。上記生成物(シリル化反応後の生成物)の数平均分子量は720、重量平均分子量は840であった。

(工程2)

還流管を備えた100 mLフラスコに、工程1で得られた生成物20.00 g、3,3-ジフェニル-1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン17.95 g(47 mmol)、トルエン7.520 g、白金(2%)ージビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液0.0018 g [1.9×10^{-4} mmol (Pt換算)]を仕込み、60℃で攪拌、保持した。

冷却後、反応液からエバポレータにより溶媒を除去し、ガスクロマトグラフィー(島津製作所製、商品名「GC-2010」)でトルエンが検出されなくなるまで濃縮し、ビニルシリル基含有のポリオルガノシロキシシリアルキレンA34.85 gを得た。

粘度[25℃、せん断速度20(1/s)における]は1100 mPa·s、数平均分子量(Mn)は1072、重量平均分子量(Mw)は2676、分子量分布(Mw/Mn)は2.50であった。

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500 MHz、 CDCl_3)) δ : -0.3-0.3 ppm (br)、0.4 ppm (br)、3.0-4.0 ppm (br)、5.7-6.2 ppm (br)、7.1-7.9 ppm (br)

[0308] 製造例5

(工程1)

還流管を備えた100 mLフラスコに、窒素雰囲気下、3,3-ジフェニル-1,1,5,5-テトラメチルトリシロキサン6.653 g(20 mmol)、ヒドロシリル基:40 mmol)、トルエン7.520 g、白金(2%)ージビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液0.0018 g [1.9×10^{-4} mmol (Pt換算)]を仕込み、60℃で攪拌、保持し

た。

滴下ロートを用いて、1, 5-ジビニル-3, 3-ジフェニル-1, 1, 5, 5-テトラメチルトリシロキサン 6. 155 g (16 mmol、ビニルシリル基：32 mmol) を滴下した。

滴下終了後、60℃で保持して、両末端にヒドロシリル基を有する直鎖状ポリオルガノシロキシシルアルキレンを含む反応液を得た。その後、室温まで冷却した。

(工程2)

還流管を備えた100 mL フラスコに、窒素雰囲気下、トリス(ビニルジメチルシロキシ)フェニルシラン(エターナル社製) 2. 000 g (4. 8 mmol)、及び白金(0. 02%) -ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液 0. 0744 g [8×10^{-5} mmol (Pt 換算)] を仕込み、100℃に保持した。

滴下ロートを用いて、工程1で得られた反応液の全量を滴下した。その後、室温まで冷却した。

冷却後、反応液からエバポレータにより溶媒を除去し、ガスクロマトグラフィー(島津製作所製、商品名「GC-2010」)でトルエンが検出されなくなるまで濃縮し、ビニルシリル基含有のポリオルガノシロキシシルアルキレン B 14. 2 g を得た。

粘度[25℃、せん断速度20 (1/s)における]は3200 mPa・s、数平均分子量(Mn)は3329、重量平均分子量(Mw)は7327、分子量分布(Mw/Mn)は2. 20であった。

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500 MHz、 CDCl_3)) δ : -0. 3-0. 3 ppm (br)、0. 4 ppm (br)、3. 0-4. 0 ppm (br)、5. 7-6. 2 ppm (br)、7. 1-7. 9 ppm (br)

[0309] 製造例6

200 mL の4つ口フラスコにトリエトキシメチルシラン 42. 61 g (

238.98 mmol)、フェニルトリエトキシシラン6.76 g (28.12 mmol)、及びメチルイソブチルケトン17.69 gを仕込み、これらの混合物を10℃まで冷却した。上記混合物に水4.33 g及び5 Nの塩酸0.48 g (塩化水素として2.4 mmol)を同時に滴下した。滴下後、これらの混合物を10℃で保持した。その後、メチルイソブチルケトン80.0 g添加して、反応溶液を希釈した。

次に、反応容器の温度を70℃まで昇温し、70℃になった時点で水10.91 gを添加し、同温度で重縮合反応を行った。さらに、ビニルトリエトキシシラン2.08 g (10.93 mmol)を添加し、同温度で反応(熟成)を行った。

続いて、得られた反応溶液にヘキサメチルジシロキサン15.0 g (92.38 mmol)を添加して、シリル化反応を70℃で行った。その後、反応溶液を冷却し、下層液が中性になるまで水洗を行い、その後、上層液を分取した。次に、当該上層液から、1 mmHg、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19.0 g得た。

重量平均分子量(Mw): 2700、フェニル基含有率: 4モル%、ビニル基含有率: 2モル%

$^1\text{H-NMR}$ (JEOL ECA500 (500 MHz, CDCl_3)) δ : -0.3-0.3 ppm (br)、5.7-6.2 ppm (br)、7.1-7.7 ppm (br)

[0310] (A) 成分としては、次の製品を使用した。

シリコーンレジンA: 製造例1で得られた生成物

シリコーンレジンB: 製造例2で得られた生成物

シリコーンレジンC: 製造例3で得られた生成物

[0311] (B) 成分としては、次の製品を使用した。

Si-HモノマーA: 1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジフェニルトリシロキサン (NANJING SiSiB Silicones 社製)

)

平均組成式： $\text{Ph}_{2/3}\text{Me}_{4/3}\text{H}_{2/3}\text{SiO}_{2/3}$ 平均単位式： $(\text{Ph}_2\text{SiO}_{2/2})_1(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

メチル基含有率：50モル%、フェニル基含有率：25モル%、ヒドロシリル基含有率：25モル%

Si-HモノマーB：3-フェニル-1, 1, 3, 5, 5-ペンタメチルトリシロキサン (Gelest社製)

平均組成式： $\text{Ph}_{1/3}\text{Me}_{5/3}\text{H}_{2/3}\text{SiO}_{2/3}$ 平均単位式： $(\text{MePhSiO}_{2/2})_1(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

メチル基含有率：62.5モル%、フェニル基含有率：12.5モル%、ヒドロシリル基含有率：25モル%

[0312] (C) 成分としては、次の製品を使用した。

Si-HモノマーC：商品名「DMS-H03」 (Gelest社製)

平均単位式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_4(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

粘度：2 mPa・s (25℃)

分子量：436

Si-HモノマーD：商品名「DMS-H11」 (Gelest社製)

平均単位式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{11}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

粘度：2 mPa・s (25℃)

分子量：1036

[0313] (B), (C) 成分以外のSi-Hシリコーンとしては、次の製品を使用した。

Si-HモノマーE：商品名「DMS-H25」 (Gelest社製)

平均単位式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{227}(\text{HMe}_2\text{SiO}_{1/2})_2$

粘度：3 mPa・s (25℃)

分子量：17161

HMS-501：商品名「HMS-501」 (Gelest社製)

平均単位式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_8(\text{MeHSiO}_{2/2})_6(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2$

粘度：2 m P a · s (25℃)

分子量：1102

HMS-301：商品名「HMS-301」(Gelest社製)

平均単位式： $(\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2})_{18}(\text{MeHSiO}_{2/2})_7(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2$

粘度：2 m P a · s (25℃)

分子量：1941

HMS-991：商品名「HMS-991」(Gelest社製)

平均単位式： $(\text{MeHSiO}_{2/2})_{25}(\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2})_2$

粘度：2 m P a · s (25℃)

分子量：1689

[0314] (D) 成分としては、次の製品を使用した。

付加反応触媒：商品名「Pt-VTS」、白金のジビニルテトラメチルジシロキサン錯体のキシレン溶液；白金として2.0wt%含有、エヌ・イーケムキャット社製

[0315] (E) 成分としては、次の製品を使用した。

ポリオルガノシロキシシルアルキレンA：製造例4で得られた生成物

ポリオルガノシロキシシルアルキレンB：製造例5で得られた生成物

[0316] (F) 成分としては、次の製品を使用した。

オクトープZn：商品名「オクトープZn」、2-エチルヘキサン酸亜鉛、ホープ製薬(株)製

[0317] (G) 成分としては、次の製品を使用した。

ラダー型ポリオルガノシルセスキオキサン：製造例6で得られた生成物

[0318] 比較例15、16の材料として、(A)～(G)成分に替えて次の製品を使用した。

(A剤)

GS5145A：商品名「ETERLED GS5145A」、長興材料工業製、Q単位を含まず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、ヒドロシリル化触媒を含む。メチル基含有率：53モル%、フェ

ニル基含有率：24モル%、ビニル基含有率：4モル%

OE-6630A：商品名「OE-6630A」、東レ・ダウコーニング（株）製、アルケニル基を有するMDTレジン、アルケニル基を有する直鎖ポリオルガノシロキサン、ヒドロシリル化触媒を含む。メチル基含有率：51モル%、フェニル基含有率：42モル%、ビニル基含有率：4モル%
(B剤)

GS5145B：商品名「ETERLED GS5145B」、長興材料工業製、アルケニル基を有するMTレジン、ヒドロシリル基を有する直鎖ポリオルガノシロキサンを含む。メチル基含有率：37モル%、フェニル基含有率：45モル%、ビニル基含有率：8モル%、SiH基含有率10モル%

OE-6630B：商品名「OE-6630B」、東レ・ダウコーニング（株）製、アルケニル基を有するMTレジン、ヒドロシリル基を有する直鎖ポリオルガノシロキサンを含む。メチル基含有率：40モル%、フェニル基含有率：41モル%、ビニル基含有率：8モル%、SiH基含有率10モル%

[0319] <実施例及び比較例>

実施例1～17、比較例1～14を、以下の手順に従って実施した。

表1（実施例1～17）及び表2（比較例1～14）に従って、（A）成分、（B）成分、（C）成分、（B），（C）成分以外のSi-Hシリコーン、（E）成分、（F）成分および（G）成分を所定重量比率で混合し、70℃で2時間攪拌した。その後、室温まで冷却した後、（D）成分を所定重量比率で加え、10分間攪拌し、均一な液体である硬化性樹脂組成物を得た。

比較例15、16では、（A）～（G）成分に替えて、表2に記載のA剤、B剤を、表2に記載の重量比率で混合したこと以外は、実施例1～17、比較例1～14と同じ操作で硬化性樹脂組成物を得た。

表1、2に実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物に含まれる（A）成分の a_1/a_2 を示す。（A）成分として、2種以上のシリコーンレジ

ンを使用した場合は、各シリコンレジン配合割合に応じた a_1 / a_2 の平均値とした。

また、表 1、2 に硬化性樹脂組成物中に含まれるビニル基 (SiV基) に対する (B) 成分と (C) 成分中に含まれるヒドロシリル基 (SiH基) の比 (SiH/SiV比) を示す。

[0320] 硬化性樹脂組成物について、以下の評価試験を行った。

なお、表 1、2 中、硬化性樹脂組成物の各成分の配合量は特に指定がない限り重量部を示し、付加反応触媒は、白金の重量単位 (ppm) で示す。

[0321] <評価>

[固体屈折率]

厚み 0.5 mm の PTFE 製の型枠に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で1時間、続いて150℃で4時間加熱することで、固体屈折率測定用の硬化性樹脂組成物の硬化物を製造した。

得られた硬化物をプリズムカブラ Model 2010/M (メトリコン社製) を用い、25℃の環境下で407.3 nm、632.8 nm、827.8 nm、1310.2 nm の値から589.0 nm の屈折率を算出した。結果を表 1、2 に示す。

[0322] [引張試験]

厚み 0.5 mm の PTFE 製の型枠に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で1時間、続いて150℃で4時間加熱することで、引張試験用の硬化性樹脂組成物の硬化物を製造した。

JIS K 6251 に準拠して、得られた硬化物の引張伸度、ヤング率を測定し、以下の基準で評価した。結果を表 1、2 に示す。

・引張伸度 [%]

◎ (とても良好である) : 引張伸度 [%] が 100% 以上

○ (良好である) : 引張伸度 [%] が 85% 以上 100% 未満

× (不良である) : 引張伸度 [%] が 85% 未満

測定不可 : タック (べたつき) が大きいために測定不能

・ヤング率 [MPa]

◎ (とても良好である) : ヤング率 [MPa] が 15 MPa 未満

○ (良好である) : ヤング率 [MPa] が 15 MPa 以上 30 MPa 未満

× (不良である) : ヤング率 [MPa] が 30 MPa 以上

測定不可 : タック (べたつき) が大きいために測定不能

[0323] [熱衝撃性試験]

図 1 に示す態様の LED パッケージ (InGaN 素子、5.0 mm × 5.0 mm) に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で1時間、続いて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。

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。尚、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。

上記試料について、熱衝撃試験機 (エスベック (株) 製、型番: TSB-21) を用いて、温度-40℃で5分間、続いて温度100℃で5分間曝露することを1サイクルとした熱衝撃付与を200サイクル実施し、その後、200サイクルの熱衝撃を付与した後の試料について、20mAの電流を通電し、点灯しなかった試料の数を計測し、以下の基準で評価した。結果を表 1、2 に示す。

◎ (とても良好である) : 不灯発生率が 0%

○ (良好である) : 不灯発生率が 10% から 20%

× (不良である) : 不灯発生率が 30% 以上

[0324] [エージング試験]

(硬化物の製造)

厚み 3 mm、幅 10 mm、長さ 50 mm の長方形の型に上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で1時間、続いて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 (厚み 3 mm) を製造した。

[0325] 上記で製造した硬化物について分光光度計（島津製作所製、UV-2450）を用いて450nmの光線透過率を測定した。その後、200℃の環境下に500時間曝露し、同様に光線透過率を測定した。

硬化直後の光線透過率を「初期透過率 [%]」、200℃の環境下で500時間曝露後の光線透過率を「200℃耐熱試験（500hr）後の透過率 [%]」とした。

[0326] この測定結果から下記式より透過率維持率を算出した。

200℃耐熱試験（500hr）後の透過率維持率 [%] = (200℃耐熱試験（500hr）後の透過率 [%] / 初期透過率 [%]) × 100

そして、「200℃耐熱試験（500hr）後の透過率維持率」を、以下の基準で評価した。結果を表1、2に示す。

- ◎（かなり良好である） : 透過率維持率が95%以上
- （良好である） : 透過率維持率が90%以上95%未満
- ×（不良である） : 透過率維持率が90%未満

[0327] [タック試験]

厚み0.5mmのPTFE製の型枠に、上記で得られた硬化性樹脂組成物を注入し、80℃で1時間、続いて150℃で4時間加熱することで、タック試験用の硬化性樹脂組成物の硬化物を製造した。硬化性樹脂膜の表面を指で触り、指に付くかどうかでタックを評価した。

そして、タックを、以下の基準で評価した。結果を表1、2に示す。

- （良好である） : 指にサンプルが付かない
- ×（不良である） : 指にサンプルが付く

[0328] [硫化水素試験]

（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、80℃で1時間、続いて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。

[0329] 上記で製造した各光半導体装置（硬化物）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、上記各試料を硫化水素濃度25ppm、温度50℃、湿度80%RHに調整したガス腐食試験機（スガ試験機（株）製、型番「GS-UV」）に入れ、48時間後に取出した。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（単位：lm）を測定した。48時間後の全光束を「48hr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。

48hr後の光度維持率 [%] = (48hr後の全光束 / 試験前の全光束) × 100

そして、硫化水素試験における48hr後の光度維持率を、以下の基準で評価した。

- ◎（かなり良好である） : 48hr後の光度維持率が95%以上
- （良好である） : 48hr後の光度維持率が70%以上95%未満
- ×（不良である） : 48hr後の光度維持率が70%未満

結果を表1、2の硫化水素試験の「48hr後の光度維持率の判定」の欄に示す。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、これらの平均値（N=10）を光度維持率とした。

[0330] [外観]

目視で観察し、透明なものを○、白濁しているものを×と評価した。

[0331] [総合判定]

引張試験結果、熱衝撃性試験結果、エージング試験結果、タック試験結果、硫化水素試験、及び外観結果から以下の基準で総合判定した。

- ◎（とても良好である） : 評価×が1つもない
- （良好である） : 評価×が1つ
- ×（不良である） : 評価×が2つ以上ある
- －（とても不良である） : 測定不可の評価項目がある

[0332]

[表1]

(表 1)		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
硬化性 樹脂 組成物	(A)成分	59	59	59	59	59	59	59	59	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	シリコーンレジンA																	
	シリコーンレジンB																	
	シリコーンレジンC																	
	SH-E/マ-ア	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	SH-E/マ-B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	SH-E/マ-C	1	3	5	9	3				1	3	5	5		1	3		
	SH-E/マ-D						1	5						1			1	3
	付加反応触媒	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm
	ポリオルガノシロキサン シリルアルキレンA	25	25	25	25	25	25	25										
硬化物 (半導体 装置)	(B)成分																	
	ポリオルガノシロキサン シリルアルキレンB									8	8	8	8	8	8	8	8	8
	(C)成分																	
	オクト-2-ン	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	(D)成分																	
	ラダー型ポリオルガノ シロキサン					4						0.5	1					
	(E)成分																	
	シリコーンレジンD/a/a2	3.86	3.86	3.86	3.85	3.86	3.86	3.86	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83	1.83
	SH/SIV	0.99	1.01	1.03	1.07	1.00	0.98	1.00	0.96	0.98	1.00	1.00	1.00	0.96	0.96	0.97	0.95	0.95
	固体屈折率	1.49	1.49	1.48	1.48	1.48	1.49	1.48	1.49	1.49	1.49	1.49	1.49	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
硬化物 (半導体 装置)	引張試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	引張強度 [MPa]	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	熱衝撃試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	200サイクル後の不良発生率	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	エーゼン試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	200℃耐熱試験(500hr)後の 透過率低下率の判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	タック試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	0.5mm厚樹脂のタック判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	酸化水素試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	48hr後の光度維持率の判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
硬化物 (半導体 装置)	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	総合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0333]

[表2]

(表 2)		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
硬化性樹脂組成物	(A)成分	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	12	12	12		
	シリコーンレジンA																
	(B)成分	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	16		
	シリコーンレジンB														63		
	シリコーンレジンC																
	SH-E/M-A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	SH-E/M-B																
	SH-E/M-C																
	SH-E/M-D			0.1	35												
	SH-E/M-E					5											
硬化性樹脂	(B)(C)成分						1	5									
	SH-K																
	SH-H								2	12							
	シリコーン																
硬化性樹脂	(D)成分	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm	1ppm		
	付加反応性基										0.5	3					
	ポリオキサロクロキン	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25			
	シリルアルキレンA																
硬化性樹脂	(E)成分																
	ポリオキサロクロキン																
	シリルアルキレンB																
	イソトープZn	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08		8	8		
硬化性樹脂	A剤															20	20
	GSF146A																
	OE-6630A																
	GSF146B																
硬化性樹脂	B剤															80	80
	OE-6630B																
	SH/SVI	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	3.86	1.83	1.83	1.03	0	0
	SH/SVI	0.98	0.98	0.98	1.12	0.98	0.99	1.06	0.99	1.09	0.99	1.08	0.95	0.95	0.94	0.95	1.06
硬化性樹脂組成物	引張強度 [N]	1.49	1.49	1.49	1.48	1.48	1.49	1.48	1.49	1.48	1.49	1.49	1.50	1.50	1.50	1.55	1.55
	引張強度 [MPa]	×	×	×	測定不可	測定不可	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	200℃サイクル後の不対称発生率	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	200℃衝撃試験(500Hz)後の	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	透過率(波長500nm)の測定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	0.5mm厚板の透過率の測定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	48hr後の光変色率の測定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	外観	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	総合判定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

産業上の利用可能性

[0334] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に光半導体装置における光半導体素子（ＬＥＤ素子）の封止材や光学レンズを形成するための材料（封止剤、レンズ形成用樹脂組成物）として好ましく使用することができる。

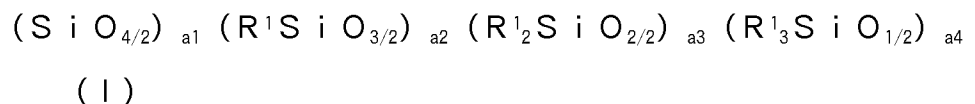
符号の説明

- [0335] 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
１０４：硬化物（封止材）

請求の範囲

[請求項1] 下記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、及び（Ｄ）成分を含むことを特徴とする硬化性樹脂組成物であって、
硬化性樹脂組成物の全量（１００重量％）に対する（Ｃ）成分の含有量（配合量）が０．３重量％以上２０重量％以下である硬化性樹脂組成物。

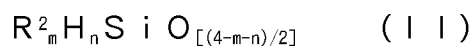
（Ａ）：下記平均単位式（Ⅰ）：



[式中、 R^1 は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～１４のアリール基、炭素数２～８のアルケニル基、炭素数１～１０のアルコキシ基、又は水酸基であり、 R^1 の全量（１００モル％）に対するアルキル基の割合を X モル％、アリール基の割合を Y モル％、アルケニル基の割合を Z モル％としたとき、 X は５０～９８モル％、 Y は１～５０モル％、 Z は１～３５モル％である。 $a1$ 、 $a2$ 、 $a3$ 、及び $a4$ は、 $a1 > 0$ 、 $a2 > 0$ 、 $a3 \geq 0$ 、 $a4 > 0$ 、 $0.5 \leq a1 / a2 \leq 10$ 、及び $a1 + a2 + a3 + a4 = 1$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

（Ｂ）：下記平均組成式（Ⅱ）：

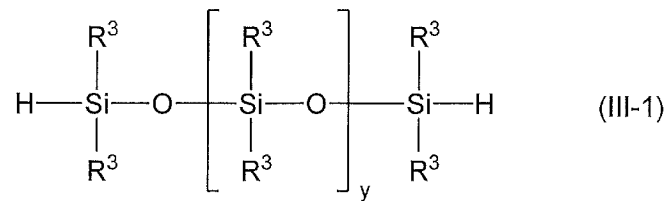


[式中、 R^2 は、同一又は異なって、炭素数１～１０のアルキル基、又は炭素数６～１４のアリール基であり、 R^2 の少なくとも１つはアリール基である。ケイ素原子に結合した水素原子を少なくとも２個有する。 m 及び n は、 $0.7 \leq m \leq 2.1$ 、 $0.001 \leq n \leq 1$ 、及び $0.8 \leq m + n \leq 3$ を満たす数である。]

で表されるポリオルガノシロキサン

（Ｃ）：下記一般式（Ⅲ－１）：

[化1]



[式中、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基を示す。 y は1以上100以下の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000 mPa・s以下の液体である

直鎖ポリオルガノシロキサン

(D) : ヒドロシリル化触媒

[請求項2]

(A) 成分が、

重量平均分子量がポリスチレン換算で500以上50000以下であり、

分子量分布が1以上4以下であり、

25℃での粘度が10 mPa・s以上の液体もしくは固体である

ポリオルガノシロキサンである、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3]

成分(A)において、XとYの割合(X/Y)が0.5～2.5である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4]

さらに、下記の(E)成分を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(E) : 分子内に1個以上の脂肪族炭素－炭素不飽和結合を含む基を有するポリオルガノシロキシシルアルキレン

[請求項5]

さらに、下記の(F)成分を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

(F) : カルボン酸亜鉛、及び亜鉛βジケトン錯体からなる群から選ばれる少なくとも1種の亜鉛化合物

[請求項6] 前記（F）成分の含有量が、硬化性樹脂組成物の全量（100重量％）に対して、0.01～1重量％である、請求項5に記載の硬化性樹脂組成物。

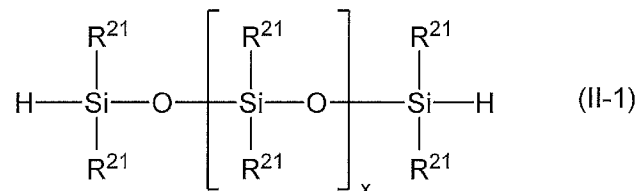
[請求項7] さらに、下記の（G）成分を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

（G）：分子内に1個以上のアルケニル基及び1個以上のアリー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

[請求項8] （B）成分が、 $(R^{2'}_2HSiO_{1/2})$ で表される構成単位（ $R^{2'}$ は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基である）を少なくとも2個有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] （B）成分が、下記式（II-1）：

[化2]



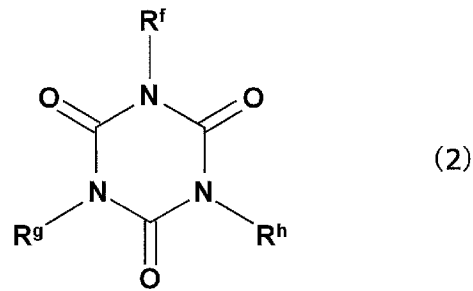
[式中、 R^{21} は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数6～14のアリール基を示し、 R^{21} の少なくとも1つはアリール基であり、 x は、0～1000の整数を示す。]

で表され、

25℃での粘度が10000mPa・s以下の液体である（B1）成分を1重量％以上99重量％以下含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

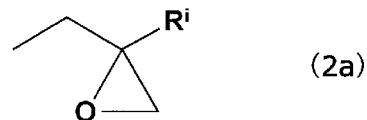
[請求項10] さらに、下記式（2）

[化3]



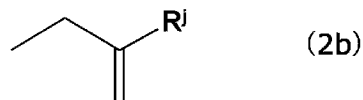
[式(2)中、 R^f 、 R^g 、及び R^h は、同一又は異なって、式(2a)で表される基、又は式(2b)で表される基を示す。但し、 R^f 、 R^g 、及び R^h のうち少なくとも1個は、式(2b)で表される基である。

[化4]



[式(2a)中、 R^i は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基を示す]

[化5]



[式(2b)中、 R^j は、水素原子、又は直鎖若しくは分岐鎖状の C_{1-8} アルキル基を示す]

で表されるイソシアヌレート化合物(H)を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項11] さらに、シランカップリング剤(I)を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。

[請求項13] 589nmにおける屈折率が1.46以上1.54以下であること

を特徴とする、請求項 1 2 に記載の硬化物。

[請求項14] 封止剤である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項15] レンズ形成用樹脂組成物である、請求項 1 ～ 1 1 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項16] 半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材とを有する半導体装置であって、前記封止材が、請求項 1 4 に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

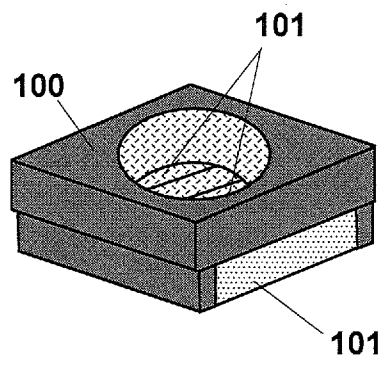
[請求項17] 半導体素子とレンズとを有する半導体装置であって、前記レンズが、請求項 1 5 に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

[請求項18] 半導体素子と、該半導体素子を封止する封止材と、レンズとを有する半導体装置であって、前記封止材が、請求項 1 4 に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であり、前記レンズが、請求項 1 5 に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物であることを特徴とする半導体装置。

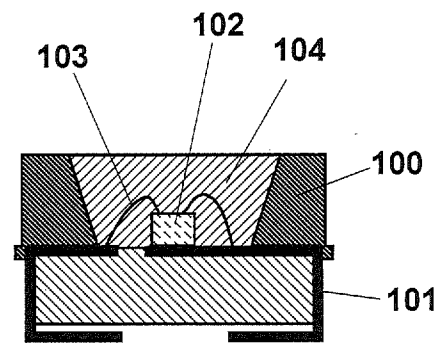
[請求項19] 硬化物の 5 8 9 n m における屈折率が、1. 4 6 以上 1. 5 4 以下である、請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

[請求項20] 光半導体装置である請求項 1 6 ～ 1 9 のいずれか 1 項に記載の半導体装置。

[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/011570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L83/07(2006.01)i, C08K5/07(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L83/07, C08K5/07, C08K5/098, C08K5/3477, C08K5/54, C08L83/04, C08L83/05, G02B1/04, H01L23/29, H01L23/31

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-74751 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 20 April 2015 (20.04.2015), claims 1 to 12 (Family: none)	1-20
A	WO 2015/099934 A1 (DOW CORNING CORP.), 02 July 2015 (02.07.2015), claims 1 to 19 & JP 2017-500420 A & US 2016/0289388 A1 & EP 3087121 A1 & CN 105793325 A & KR 10-2016-0103047 A	1-20

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 April 2017 (10.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

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/JP2017/011570

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/094625 A1 (Daicel Corp.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims 1 to 10 & US 2014/0332987 A1 claims 21 to 50 & EP 2796510 A1 & KR 10-2014-0108691 A & CN 104245847 A & TW 201335283 A	1-20
A	WO 2015/178475 A1 (Daicel Corp.), 26 November 2015 (26.11.2015), claims 1 to 18 & TW 201602174 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07(2006.01)i, C08K5/07(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/3477(2006.01)i,
C08K5/54(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C08L83/05(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i,
H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L83/07, C08K5/07, C08K5/098, C08K5/3477, C08K5/54, C08L83/04, C08L83/05, G02B1/04, H01L23/29,
H01L23/31

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-74751 A (信越化学工業株式会社) 2015.04.20, [請求項1]-[請求項12] (ファミリーなし)	1-20
A	WO 2015/099934 A1 (DOW CORNING CORPORATION) 2015.07.02, 請求項1-19 & JP 2017-500420 A & US 2016/0289388 A1 & EP 3087121 A1 & CN 105793325 A & KR 10-2016-0103047 A	1-20

☒ 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

10.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

小森 勇

4 J

4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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	WO 2013/094625 A1 (株式会社ダイセル) 2013. 06. 27, [請求項 1]-[請求項 10] & US 2014/0332987 A1, 請求項 21-50 & EP 2796510 A1 & KR 10-2014- 0108691 A & CN 104245847 A & TW 201335283 A	1-20
A	WO 2015/178475 A1 (株式会社ダイセル) 2015. 11. 26, [請求項 1]-[請求項 18] & TW 201602174 A	1-20