



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I678387 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：104126796 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08G77/04 (2006.01) C08G77/06 (2006.01)
 C08K3/36 (2006.01) C08K5/5419 (2006.01)
 C09J183/04 (2006.01) H01L33/56 (2010.01)

(30)優先權：2014/08/26 日本 2014-171417

(71)申請人：日商琳得科股份有限公司(日本) LINTEC CORPORATION (JP)
 日本

(72)發明人：中山秀一 NAKAYAMA, HIDEKAZU (JP)；松井優美 MATSUI, MASAMI (JP)；櫻
 尾幹広 KASHIO, MIKIHIRO (JP)

(74)代理人：洪澄文

(56)參考文獻：
 TW 201430017A WO 2013/186689A1

審查人員：李宜儒

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 58 頁

(54)名稱

硬化性組合物、硬化性組合物之製造方法、硬化物、硬化性組合物之使用方法以及光裝置

(57)摘要

本發明係一種含有下述(A)~(C)成分之硬化性組合物，(A)成分與(B)成分以質量比計，為[(A)成分：(B)成分]=100：0.3~100：50 的比例之硬化性組合物及其製造方法、將前述硬化性組合物硬化而成之硬化物、將前述硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用之方法、及光裝置。

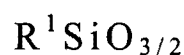
(A)成分：具有式(a-1)： $R^1SiO_{3/2}$ (式中， R^1 係表示具有取代基或不具有取代基之碳數 1~10 的烷基、或是具有取代基或不具有取代基之芳基)所示之重複單元之硬化性聚倍半矽氧烷化合物

(B)成分：平均一次粒徑為 5~40nm 的微粒子

(C)成分：分子內具有酸酐結構之矽烷偶合劑

根據本發明，提供可提供接著性、耐剝離性、耐熱性優良之硬化物、且在塗佈步驟的作業性優良之硬化性組合物及其製造方法、將前述硬化性組合物硬化而成之硬化物、將前述硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用之方法、及光裝置。

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 (中文/英文)

硬化性組合物、硬化性組合物之製造方法、硬化物、硬化性組合物之使用方法以及光裝置

【技術領域】

【0001】本發明係關於提供接著性、耐剝離性、耐熱性優良之硬化物、且在塗佈步驟的作業性優良之硬化性組合物及其製造方法、將前述硬化性組合物硬化而成之硬化物、將前述硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用之方法、及光裝置。

【先前技術】

【0002】先前，硬化性組合物係按照用途而進行各式各樣的改良，在產業上逐漸廣泛地被利用作為光學部件和成形體的原料、接著劑、塗佈劑等。

又，在製造光元件封裝體時，硬化性組合物亦作為光元件用接著劑、光元件用封裝材料等的光元件固定材用組合物而逐漸地受到關注。

【0003】光元件有半導體雷射(LD)等的各種雷射、發光二極體(LED)等的發光元件、受光元件、複合光元件、光積體電路等。

近年來，已開發發光尖峰波長較短波長之藍色光和白色光的光元件且逐漸地廣泛地被使用。此種發光尖峰波長較短的發光元件的高亮度化係飛躍地進展、隨著此種情形，光元件的發

熱量有逐漸進一步變大之傾向。

【0004】隨著近年來光元件的高亮度化，光元件固定材用組合物的硬化物係被長時間暴露在從較高能量的光和光元件所產生之較高溫的熱量，而產生劣化且剝離、接著力低落之問題。

【0005】為了解決該問題，在專利文獻 1~3，係提案揭示一種以聚倍半矽氧烷化合物作為主成分之光元件固定材用組合物，在專利文獻 4，係提案揭示一種使用矽烷化合物的水解·聚縮合物之半導體發光裝置用構件等。

但是，即便在專利文獻 1~4 所記載之組合物、構件等的硬化物，亦有在保持充分的接著力之同時，難以得到耐剝離性、耐熱性之情形。

【0006】又，在塗佈硬化性組合物用以將光元件等固定時，通常是利用如在專利文獻 5 所記載之具有吐出管(Needle)之塗佈裝置。在具有此種吐出管之塗佈裝置，例如吐出管係垂直下降而接近被塗佈物，將預定量的硬化性組合物從其前端部吐出之後，在吐出管上升而從被塗佈物離開之同時，被塗佈物係在橫向移動。而且，藉由重複該操作而能夠連續且效率良好地塗佈硬化性組合物。

【0007】但是，在使用黏性高的硬化性組合物之情況等，在吐出管上升時，一旦被吐出的硬化性組合物，其一部分有不中斷地且絲狀地被拉升(拉絲)之情形。而且，在被拉升後的硬化性組合物為不中斷的狀態下且被塗佈物在橫向移動時，有硬化性組合物附著在原本預定塗佈的位置以外的位置(樹脂飛濺)

且污染周圍之情形。

該問題亦能夠藉由降低硬化性組合物的黏性來消除。但是，因為此時被吐出的硬化性組合物容易擴大，基於如此的原因而有引起周圍產生污染之情形。

【0008】因而，渴望開發一種硬化性組合物，能夠提供接著性、耐剝離性、耐熱性優良之硬化物，而且不會引起周圍產生污染且能夠連續地塗佈(在本發明，將該性質稱為「在塗佈步驟的作業性優良」)。

先前技術文獻

專利文獻

【0009】

[專利文獻 1] 日本特開 2004-359933 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2005-263869 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2006-328231 號公報

[專利文獻 4] 日本特開 2007-112975 號公報(US2009008673A1)

[專利文獻 5] 日本特開 2002-009232 號公報

【發明內容】

發明欲解決之課題

【0010】本發明係鑒於上述先前技術的實際情形而進行，其目的係提供接著性、耐剝離性、耐熱性優良之硬化物、且在塗佈步驟的作業性優良之硬化性組合物及其製造方法、將前述硬化性組合物硬化而成之硬化物、將前述硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用之方法、及光裝置。

【用以解決課題之手段】

【0011】 本發明者等為了解決上述課題而專心研討。結果發現含有特定的硬化性聚倍半矽氧烷、具有特定平均一次粒徑之微粒子、及特定的矽烷偶合劑，且前述硬化性聚倍半矽氧烷化合物與微粒子的含量比在特定範圍內之硬化性組成物，提供接著性、耐剝離性、及耐熱性優良之硬化物，而且在塗佈步驟的作業性優良，而完成了本發明。

【0012】 如此依照本發明，能夠提供下述[1]~[8]之硬化性組合物、[9]之硬化性組合物之製造方法、[10]、[11]之硬化物、[12]、[13]之使用硬化性組合物之方法、及[14]之光裝置。

[1] 一種硬化性組合物，係含有下述(A)~(C)成分之硬化性組合物，其特徵在於：(A)成分與(B)成分，以(A)成分與(B)成分的質量比為[(A)成分：(B)成分]=100：0.3~100：50的比例，

(A)成分：具有下述式(a-1)所示之重複單元的硬化性聚倍半矽氧烷化合物

【0013】



【0014】 (式中， R^1 係表示具有取代基或不具有取代基之碳數 1~10 的烷基、或是具有取代基或不具有取代基之芳基)，

(B)成分：平均一次粒徑為 5~40nm 的微粒子，

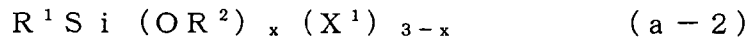
(C)成分：分子內具有酸酐結構之矽烷偶合劑。

[2] 如[1]所述之硬化性組合物，其中前述(A)成分之硬化性聚倍半矽氧烷化合物的質量平均分子量(Mw)為 800~30,000。

[3] 如[1]所述之硬化性組合物，其中前述(A)成分之硬化

性聚倍半矽氧烷化合物係使下述式(a-2)所示之化合物的至少 1 種在聚縮合觸媒的存在下聚縮合而成者，

【0015】



【0016】 (式中， R^1 與前述相同， R^2 係表示碳數 1~10 的烷基， X^1 係表示鹵素原子， x 係表示 0~3 的整數，複數個 R^2 及複數個 X^1 各自可互相相同亦可不同)。

[4] 如[1]所述之硬化性組合物，其中前述(B)成分係選自由氧化矽、金屬氧化物、及礦物所組成群組之至少 1 種微粒子。

[5] 如[1]所述之硬化性組合物，其中前述(C)成分，以(A)成分與(C)成分的質量比為[(A)成分：(C)成分]=100：0.1~100：30 的比例。

[6] 如[1]所述之硬化性組合物，其更含有稀釋劑。

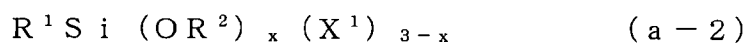
[7] 如[6]所述之硬化性組合物，其中前述(A)成分、(B)成分及(C)成分的合計量，相對於去除硬化性組合物之稀釋劑後的成分全體，為 50~100 質量%。

[8] 如[6]所述之硬化性組合物，其中前述硬化性組合物的固體成分濃度為 50 質量%以上、小於 100 質量%。

[9] 一種如[1]所述之硬化性組合物之製造方法，具有下述步驟(I)及步驟(II)，

步驟(I)：使下述式(a-2)所示之化合物的至少 1 種在聚縮合觸媒的存在下聚縮合而得到硬化性聚倍半矽氧烷化合物之步驟，

【0017】



【0018】(式中， R^1 與前述相同， R^2 係表示碳數 1~10 的烷基， X^1 表示鹵素原子， x 係表示 0~3 的整數，複數個 R^2 及複數個 X^1 係各自可互相相同亦可不同)；

步驟(II)：將步驟(I)所得到的硬化性聚倍半矽氧烷化合物、與前述(B)成分及(C)成分混合之步驟。

[10] 一種硬化物，係使前述[1]所述之硬化性組合物硬化而得到。

[11] 如[10]所述之硬化物，其係元件固定材。

[12] 一種使用如前述[1]所述之硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑之方法。

[13] 一種使用如前述[1]所述之硬化性組合物作為光元件固定材用封裝材料之方法。

[14] 一種光裝置，係將如前述[1]所述之硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用而成。

【發明效果】

【0019】依照本發明之硬化性組合物，能夠得到提供接著性、耐剝離性、及耐熱性良好之硬化物，且在塗佈步驟的作業性優良之硬化性組合物。

本發明之硬化性組合物，可適合作為光元件固定材用接著劑、及光元件固定材用封裝材料使用。

本發明的硬化物係耐熱性優良且具有高接著力。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0020】以下，分項為 1)硬化性組合物及其製造方法、2)硬化物、3)硬化性組合物之使用方法、及 4)光裝置而詳細地說明本發明。

【0021】 1)硬化性組合物

本發明之硬化性組合物，其特徵在於：(A)成分與(B)成分，以(A)成分與(B)成分的質量比為[(A)成分：(B)成分]=100：0.3~100：50的比例，

(A)成分：具有下述式(a-1)所示之重複單元的硬化性聚倍半矽氧烷化合物，

【0022】



(式中，R¹係表示具有取代基或不具有取代基之碳數 1~10 的烷基、或是具有取代基或不具有取代基之芳基)，

(B)成分：平均一次粒徑為 5~40nm 的微粒子，

(C)成分：分子內具有酸酐結構之矽烷偶合劑。

【0023】 (A)成分

構成本發明的硬化性組合物之(A)成分，係具有前述式(a-1)所示之重複單元的硬化性聚倍半矽氧烷化合物(以下，有稱為「矽氧烷化合物聚合物(A)」之情形)。

【0024】前述式(a-1)中，R¹係表示具有取代基或不具有取代基之碳數 1~10 的烷基、或是具有取代基或不具有取代基之

芳基。

【0025】為 R^1 之碳數 1~10 的烷基，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正辛基、正壬基等。該等之中，係碳數 1~6 的烷基為佳，以碳數 1~3 的烷基為較佳。

【0026】作為 R^1 之具有取代基之碳數 1~10 的烷基之取代基，可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等的鹵素原子；氰基；或式：OG 所示之基。

G 係表示羥基的保護基。作為羥基的保護基，係沒有別限制，可舉出作為羥基的保護基之已知的習知保護基。例如，可舉出醯基系的保護基；三甲基矽烷基、三乙基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、第三丁基二苯基矽烷基等矽烷基系的保護基；甲氧基甲基、甲氧基乙氧基甲基、1-乙氧基乙基、四氫呋喃-2-基、四氫呋喃-2-基等縮醛系的保護基；第三丁氧基羰基等烷氧基羰基系的保護基；甲基、乙基、第三丁基、辛基、烯丙基、三苯基甲基、苄基、對甲氧基苄基、苄基、三苯甲基、二苯甲基等醚系的保護基等。該等之中，作為 G，係以醯基系的保護基為佳。

【0027】醯基系的保護基，具體而言係式： $-C(=O)R$ 所示之基。式中，R 係表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基等的碳數 1~6 的烷基；或是具有取代基或不具有取代基之苯基。

【0028】作為 R 所示之具有取代基之苯基的取代基，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、

第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基等的烷基；氟原子、氯原子、溴原子等的鹵素原子；甲氧基、乙氧基等的烷氧基。

【0029】作為 R^1 之芳基，可舉出苯基、1-萘基、2-萘基等。

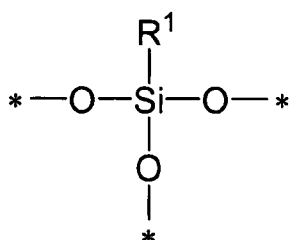
作為 R^1 之具有取代基之芳基的取代基，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、異辛基等的烷基；氟原子、氯原子、溴原子等的鹵素原子；甲氧基、乙氧基等的烷氧基。

【0030】該等之中，作為 R^1 ，作為 R^1 ，從容易得到提供耐熱性及接著性更優良的硬化物之硬化性組合物，以具有取代基或不具有取代基之碳數 1~10 的烷基為佳，較佳為碳數 1~6 的烷基，更佳為碳數 1~3 的烷基。

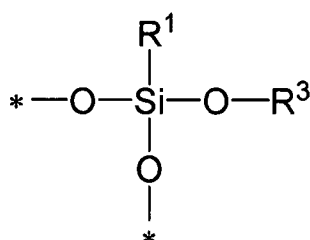
【0031】前述式(a-1)所示之重複單元，係通常被總稱為 T-位置(T-site)者，其具有以下的結構：在矽原子鍵結 3 個氧原子且鍵結有 1 個此以外鍵的基(R^1)。

作為 T-位置(T-site)的結構，具體而言可舉出下述式(a-3)~(a-5)所示者。

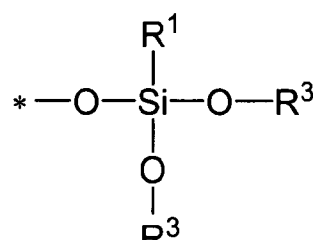
【0032】



(a-3)



(a-4)



(a-5)

【0033】式(a-3)~式(a-5)中， R^1 係表示與前述相同意思。

R^3 係表示氫原子或碳數 1~10 的烷基。作為 R^3 之碳數 1~10 的烷基，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基等。複數個 R^3 之間，係可全部相同亦可不同。又，上述式 (a-3)~(a-5) 中，* 係 Si 原子鍵結。

【0034】因為矽烷化合物聚合物(A)可溶於丙酮等的酮系溶劑；苯等的芳香族烴系溶劑；二甲基亞砷等的含硫系溶劑；四氫呋喃等的醚系溶劑；乙酸乙酯等的酯系溶劑；氯仿等的含鹵素系溶劑；及由該等 2 種以上所構成之混合溶劑等的各種有機溶劑，所以能夠使用該等溶劑而測定矽烷化合物聚合物(A)在溶液狀態下的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 。

【0035】測定矽烷化合物聚合物(A)在溶液狀態下的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 時，例如 R^1 為甲基時，源自前述式 (a-3) 所示之結構中的矽原子之尖峰(T3)，係能夠在 -70ppm 以上且小於 -61ppm 的區域觀測到，源自式 (a-4) 所示之結構中的矽原子之尖峰(T2)，係能夠在 -60ppm 以上且小於 -54ppm 的區域觀測到，源自前述式 (a-5) 所示之結構中的矽原子之尖峰(T1)，係能夠在 -53ppm 以上且小於 -45ppm 的區域觀測到。

相對於 T1、T2、及 T3 的積分值之合計值，矽烷化合物聚合物(A)之 T3 的積分值係以 60~90% 為佳。

【0036】矽烷化合物聚合物(A)中之前述式 (a-1) 所示之重複單元的含有比例，係相對於總重複單元，以 40 質量% 以上為佳，以 70 質量% 以上為較佳，以 90 質量% 以上為更佳，以 100 質量% 為特佳。

矽烷化合物聚合物(A)中之前述式 (a-1) 所示之重複單元的

含有比例，例如能夠藉由測定矽烷化合物聚合物(A)的 $^{29}\text{Si-NMR}$ 來求取。

【0037】矽烷化合物聚合物(A)，係可以是具有1種 R^1 者(同元聚合物)，亦可以是具有2種以上的 R^1 者(共聚物)。

【0038】矽烷化合物聚合物(A)為共聚物時，矽烷化合物聚合物(A)係可以是無規共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物、交替共聚物等的任一種共聚物，從製造容易性等的觀點而言，以無規共聚物為佳。

又，矽烷化合物聚合物(A)的結構係可以是梯型結構、雙層結構型結構、籠型結構、部分開裂籠型結構、環狀型結構、無規型結構的任一種結構。

【0039】矽烷化合物聚合物(A)的質量平均分子量(M_w)，係通常為800~30,000，以1,000~20,000為佳，較佳為1,200~10,000的範圍。藉由使用質量平均分子量(M_w)在上述範圍內之矽烷化合物聚合物(A)，容易得到提供接著性、耐剝離性、耐熱性優良之硬化物，且在塗佈步驟的作業性優良之硬化性組合物。

【0040】矽烷化合物聚合物(A)的分子量分布(M_w/M_n)沒有特別限制，通常為1.0~10.0，以1.1~6.0的範圍為佳。藉由使用分子量分布(M_w/M_n)為上述範圍內之矽烷化合物聚合物(A)，容易得到提供接著性、耐熱性更優良之硬化物。

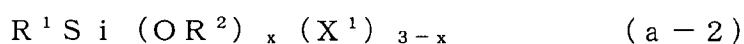
質量平均分子量(M_w)及數量平均分子量(M_n)，係能夠藉由例如以四氫呋喃(THF)作為溶劑之凝膠滲透層析法(GPC)且以標準聚苯乙烯換算值之方式求取。

【0041】在本發明，矽烷化合物聚合物(A)能夠單獨1種、

或組合 2 種以上使用。

【0042】矽烷化合物聚合物(A)之製造方法沒有特別限定。例如，能夠藉由使下述式(a-2)所示之矽烷化合物(1)的至少 1 種聚縮合來製造矽烷化合物聚合物(A)，

【0043】



【0044】(式中， R^1 係表示與前述相同意思。 R^2 係表示碳數 1~10 的烷基， X^1 係表示鹵素原子， x 係表示 0~3 的整數。複數個 R^2 及複數個 X^1 各自可互相相同亦可不同)。

作為 R^2 之碳數 1~10 的烷基，可舉出已例示作為 R^3 之碳數 1~10 的烷基相同物。

作為 X^1 的鹵素原子，可舉出氯原子、及溴原子等。

【0045】作為矽烷化合物(1)的具體例，可舉出甲基三甲氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、乙基三甲氧基矽烷、乙基三乙氧基矽烷、乙基三丙氧基矽烷、正丙基三甲氧基矽烷、正丙基三乙氧基矽烷、正丙基三丙氧基矽烷、正丙基三丁氧基矽烷、正丁基三甲氧基矽烷、異丁基三甲氧基矽烷、正戊基三甲氧基矽烷、正己基三甲氧基矽烷、異辛基三乙氧基矽烷等的烷基三烷氧基矽烷化合物類；

【0046】甲基氯二甲氧基矽烷、甲基氯二乙氧基矽烷、甲基二氯甲氧基矽烷、甲基溴二甲氧基矽烷、乙基氯二甲氧基矽烷、乙基氯二乙氧基矽烷、乙基二氯甲氧基矽烷、乙基溴二甲氧基矽烷、正丙基氯二甲氧基矽烷、正丙基二氯甲氧基矽烷、正丁基氯二甲氧基矽烷、正丁基二氯甲氧基矽烷等的烷基鹵烷

氧基矽烷化合物類；

【0047】 甲基三氯矽烷、甲基三溴矽烷、乙基三氯矽烷、乙基三溴矽烷、正丙基三氯矽烷、正丙基三溴矽烷、正丁基三氯矽烷、異丁基三氯矽烷、正戊基三氯矽烷、正己基三氯矽烷、異辛基三氯矽烷等的烷基三鹵矽烷化合物類等。

該等之中，作為矽烷化合物(1)，從能夠提供接著性更優良之硬化物之硬化性組合物，以烷基三烷氧基矽烷化合物類為佳。

矽烷化合物(1)能夠單獨 1 種、或組合 2 種以上使用。

【0048】 作為使前述矽烷化合物(1)聚縮合之方法，沒有特別限定。例如可舉出在溶劑中、或無溶劑，在矽烷化合物(1)添加預定量的聚縮合觸媒且於預定溫度攪拌之方法。更具體地，可舉出：(a)在矽烷化合物(1)添加預定量的酸觸媒且於預定溫度攪拌之方法；(b)在矽烷化合物(1)添加預定量的鹼觸媒且於預定溫度攪拌之方法；及(c)在矽烷化合物(1)添加預定量的酸觸媒且於預定溫度攪拌之後，添加過剩量的鹼觸媒使反應系統成為鹼性且於預定溫度攪拌之方法等。這些之中，從效率良好地能夠得到目標矽烷化合物聚合物(A)，以(a)或(c)的方法為佳。

【0049】 所使用的聚縮合觸媒，可以是酸觸媒及鹼觸媒的任一種。又，亦可組合 2 種以上的聚縮合觸媒而使用，以至少使用酸觸媒為佳。

作為酸觸媒，可舉出磷酸、鹽酸、硼酸、硫酸、硝酸等的無機酸；檸檬酸、乙酸、甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸、苯磺酸、

對甲苯磺酸等的有機酸等。該等之中，以選自由磷酸、鹽酸、硼酸、硫酸、檸檬酸、乙酸、及甲磺酸之至少 1 種為佳。

【0050】作為鹼觸媒，可舉出氨水；三甲基胺、三乙基胺、二異丙基醯胺鋰、雙(三甲基矽烷基)醯胺鋰、吡啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、苯胺、甲吡啶、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷、咪唑等的有機鹼；氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙胺等的氫氧化有機鹽；甲氧化鈉、乙氧化鈉、第三丁氧化鈉、第三丁氧化鉀等的烷氧化金屬；氫化鈉、氫化鈣等的氫化金屬；氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等的氫氧化金屬；碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鎂等的碳酸金屬鹽；碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等的碳酸氫金屬鹽等。

【0051】相對於矽烷化合物(1)的總莫耳量，聚縮合觸媒的使用量係通常為 0.05~10mol%，較佳為 0.1~5mol%的範圍。

【0052】使用溶劑時，所使用的溶劑可按照矽烷化合物(1)的種類等而適當地選擇。例如可舉出水；苯、甲苯、二甲苯等的芳香族烴類；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸甲酯等的酯類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等的酮類；甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第二丁醇、第三丁基醇類等的醇類等。該等溶劑能夠單獨 1 種、或組合 2 種以上使用。又，採用上述(c)的方法時，可以在酸觸媒的存在下，藉由水系進行聚縮合反應之後，在反應液添加有機溶劑及過剩量的鹼觸媒(氨水等)且在鹼性條件下，進一步使其進行聚縮合反應。

【0053】溶劑的使用量為，矽烷化合物(1)的總莫耳量每

1mol，溶為 0.1~10 升，較佳為 0.1~2 升。

【0054】使矽烷化合物(1)聚縮合時之溫度，通常是從 0℃ 至所使用的溶劑之沸點為止的溫度範圍，較佳為 20~100℃ 的範圍。反應溫度太低時，有聚縮合反應的進行變為不充分之情形。另一方面，反應溫度太高時，抑制凝膠化係變為困難。反應係通常是從 30 分鐘至 20 小時完成。

【0055】反應結束後，使用酸觸媒時，係藉由在反應溶液添加碳酸氫鈉等的鹼水溶液，使用鹼觸媒時，係藉由在反應溶液添加鹽酸等的酸來進行中和，將此時所產生的鹽藉由過濾分開或水洗等而除去，能夠得到目標矽烷化合物聚合物(A)。

【0056】藉由上述方法製造矽烷化合物聚合物(A)時，矽烷化合物(1)的 OR^2 或 X^1 之中，未產生脫醇類等之部分，係殘留在矽烷化合物聚合物(A)中。因此，在矽烷化合物聚合物(A)中，除了前述式(a-3)所示之重複單元以外，亦含有前述式(a-4)、式(a-5)所示之重複單元。

【0057】(B)成分

構成本發明的硬化性組合物之(B)成分，係平均一次粒徑為 5~40nm 的微粒子。

含有(B)成分之硬化性組合物，在塗佈步驟的作業性優良。

微粒子的平均一次粒徑，係以 5~30nm 為佳，較佳為 5~20nm。藉由平均一次粒徑為上述範圍內，能夠得到在塗佈步驟的作業性更優良之硬化性組合物。

【0058】平均一次粒徑，係能夠藉由使用透射型電子顯微鏡觀察微粒子的形狀而求取。

【0059】(B)成分的微粒子的比表面積，係以 $10\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 為佳，較佳為 $20\sim 300\text{m}^2/\text{g}$ 。藉由比表面積為上述範圍內，容易得到在塗佈步驟的作業性更優良之硬化性組合物。

比表面積能夠藉由 BET 多點法來求取。

【0060】微粒子的形狀，可為球狀、鏈狀、針狀、板狀、片狀、棒狀、纖維狀等的任一種，以球狀為佳。在此，所謂球狀係意味著除了正球狀以外，亦包含能夠近似旋轉橢圓體、卵形、糖球狀、繭狀等球體的多面體形狀之大略球狀。

【0061】作為微粒子的構成成分，沒有別限制，可舉出金屬；金屬氧化物；礦物；碳酸鈣、碳酸鎂等的碳酸金屬鹽；硫酸鈣、硫酸鋇等的金屬硫酸鹽；氫氧化鋁等的氫氧化金屬；矽酸鋁、矽酸鈣、矽酸鎂等的金屬矽酸鹽；氧化矽等的無機成分；聚矽氧；丙烯酸系聚合物等的有機成分等。

又，所使用的微粒子亦可以是表面經改性者。

【0062】所謂金屬，係指屬於周期表之第 1 族(除了 H 以外)、第 2~11 族、第 12 族(除了 Hg 以外)、第 13 族(除了 B 以外)、第 14 族(除了 C 及 Si 以外)、第 15 族(除了 N、P、As 及 Sb 以外)、或第 16 族(除了 O、S、Se、Te 及 Po 以外)之元素。

【0063】作為氧化矽，可舉出乾式氧化矽、濕式氧化矽等。

【0064】作為金屬氧化物，例如可舉出氧化鈦、氧化鋁、水鋁礦(boehmite)、氧化鉻、氧化鎳、氧化銅、氧化鈦、氧化鋇、氧化銻、氧化鋅、及該等複合氧化物等。金屬氧化物的微粒子，亦包含由該等金屬氧化物所構成之溶膠(sol)粒子。

【0065】作為礦物，可舉出膨潤石(smectite)、膨土等。

作為膨潤石，例如可舉出蒙脫石、貝得石(*beidellite*)、鋰蒙脫石、皂石(*saponite*)、矽鎂石(*stevensite*)、矽鐵石(*nontronite*)、鋅蒙脫石(*sauconite*)等。

在本發明，可將該等微粒子單獨使用一種、或組合二種以上使用。

【0066】該等之中，在本發明，從容易得到透明性優良之硬化物，以氧化矽、金屬氧化物、礦物為佳，以氧化矽為較佳。

氧化矽之中，從容易得到在塗佈步驟的作業性更優良之硬化性組合物，以表面經改性之氧化矽為佳，以疏水性的表面改性氧化矽為較佳。

作為疏水性的表面改性氧化矽，可舉出使表面鍵結三甲基矽烷基等三碳數 1~20 的烷基矽烷基；二甲基矽烷基等二碳數 1~20 的烷基矽烷基；辛基矽烷基等碳數 1~20 的烷基矽烷基之氧化矽；使用聚矽氧油處理表面之氧化矽等。

【0067】(B)成分的使用量，係以(A)成分與(B)成分的質量比[(A)成分：(B)成分]計，前述(A)成分與(B)成分的使用比例為 100：0.3~100：50，以 100：0.5~100：40 為佳，較佳是成為 100：0.8~100：30 之量。(B)成分的使用量小於上述範圍時，不容易得到目標耐剝離性之效果，大於上述範圍時接著力低落而不佳。

【0068】構成本發明的硬化性組合物之(C)成分，係在分子內具有酸酐結構之矽烷偶合劑(以下，有稱為「矽烷偶合劑(C)」之情形)。

含有(C)成分之硬化性組合物，提供在塗佈步驟的作業性

優良，而且提供接著性、耐剝離性、及耐熱性優良之硬化物。

【0069】矽烷偶合劑(C)係在一分子中兼具酸酐結構的基(Q)、及水解性基(R^b)的兩者之有機矽化合物。具體而言，係下述式(c-1)所示之化合物。

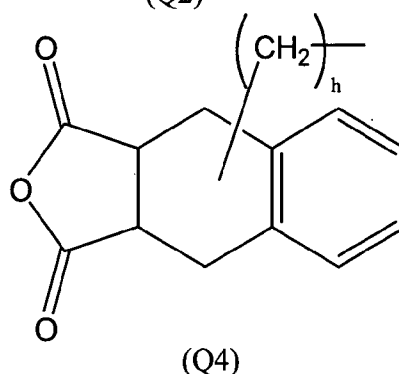
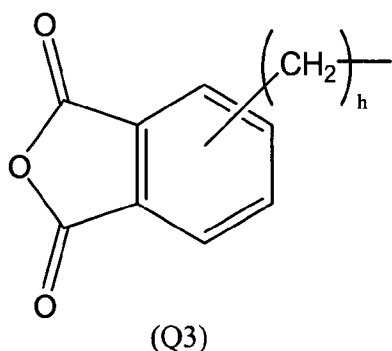
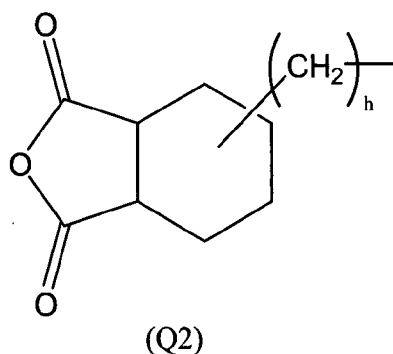
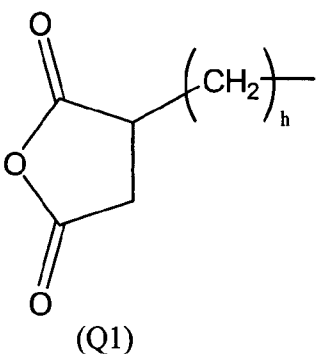
【0070】



【0071】式中，Q係表示酸酐結構，R^a係表示碳數1~6的烷基、或是具有取代基或不具有取代基之苯基，R^b係表示碳數1~6的烷氧基或鹵素原子，i、k係表示1~3的整數，j係表示0~2的整數，i+j+k=4。j為2時，R^a之間係可相同亦可不同。k為2或3時，複數個R^b彼此可相同亦可不同。i為2或3時，複數個Q彼此可相同亦可不同。

作為Q，可舉出下述式表示之基：

【0072】



【0073】(式中， h 係表示 0~10 的整數)等，以(Q1)所示之基為特佳。

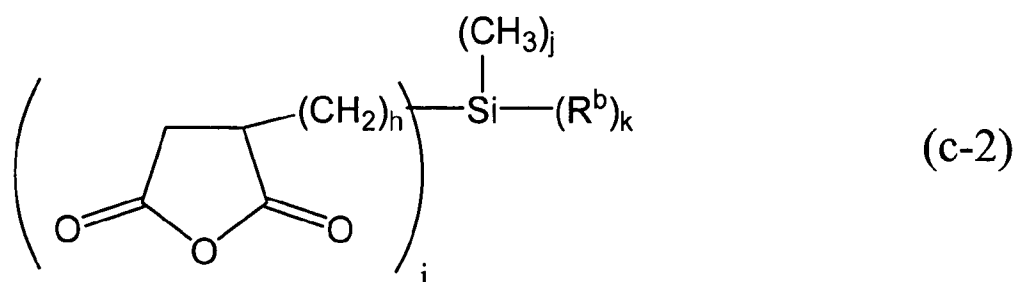
式(c-1)中，作為 R^a 之碳數 1~6 的烷基，可舉出與作為前述 R^1 所表示之碳數 1~6 的烷基所例示者相同之基，作為具有取代基或不具有取代基之苯基，可舉出與作為前述 R 所例示者相同之基。

作為 R^b 之碳數 1~6 的烷氧基，可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、第三丁氧基等。

作為 R^b 的鹵素原子，可舉出氯原子、溴原子等。

【0074】該等之中，作為式(c-1)所示之化合物，係以下述式(c-2)所示之化合物為佳，

【0075】



【0076】(式中， R^b 、 h 、 i 、 j 、 k 係與前述相同)。式中， h 係以 2~8 為佳，以 2 或 3 為較佳，以 3 為特佳。

【0077】作為前述式(c-2)所示之矽烷偶合劑的具體例，可舉出 2-(三甲氧基矽烷基)乙基琥珀酸酐、2-(三乙氧基矽烷基)乙基琥珀酸酐、3-(三甲氧基矽烷基)丙基琥珀酸酐、3-(三乙氧基矽烷基)丙基琥珀酸酐等的三(碳數 1~6)烷氧基矽烷基(碳數 2~8)烷基琥珀酸酐；

2-(二甲氧基甲基矽烷基)乙基琥珀酸酐等的二(碳數 1~6)

烷氧基甲基矽烷基(碳數 2~8)烷基琥珀酸酐；

2-(甲氧基二甲基矽烷基)乙基琥珀酸酐等的(碳數 1~6)烷
氧基二甲基矽烷基(碳數 2~8)烷基琥珀酸酐；

【0078】 2-(三氯矽烷基)乙基琥珀酸酐、2-(三溴矽烷基)乙
基琥珀酸酐等的三鹵矽烷基(碳數 2~8)烷基琥珀酸酐；

2-(二氯甲基矽烷基)乙基琥珀酸酐等的二鹵甲基矽烷基
(碳數 2~8)烷基琥珀酸酐；

2-(氯二甲基矽烷基)乙基琥珀酸酐等的鹵二甲基矽烷基
(碳數 2~8)烷基琥珀酸酐等。

矽烷偶合劑(C)能夠單獨 1 種或組合 2 種以上使用。

【0079】 該等之中，作為矽烷偶合劑(C)，係以三(碳數 1~6)
烷氧基矽烷基(碳數 2~8)烷基琥珀酸酐為佳，以 3-(三甲氧基矽
烷基)丙基琥珀酸酐、3-(三乙氧基矽烷基)丙基琥珀酸酐為特
佳。

【0080】 (C)成分的使用量，係前述(A)成分與(C)成分的使用
比例以(A)成分與(C)成分的質量比[(A)成分：(C)成分]計，
以 100：0.01~100：30 為佳，較佳為 100：0.1~100：10。

以此比例使用(A)成分及(C)成分，本發明的硬化性組合物的
硬化物成為耐熱性及接著性更優良者。

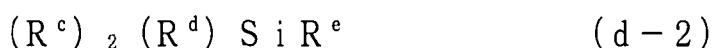
【0081】 本發明的硬化性組合物，亦可含有在分子內具有
氮原子之矽烷偶合劑(以下，有稱為「矽烷偶合劑(D)」之情形)
作為(D)成分。

含有(D)成分之硬化性組合物，係在塗佈步驟的作業性更
優良，而且提供給接著性、耐剝離性、及耐熱性更優良之硬化

物。

【0082】作為矽烷偶合劑(D)，只要在分子內具有氮原子之矽烷偶合劑，就沒有特別限制。例如，可舉出下述式(d-1)所示之三烷氧基矽烷化合物、式(d-2)所示之二烷氧基烷基矽烷化合物或二烷氧基芳基矽烷化合物等。

【0083】



【0084】上述式中， R^c 係表示甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第三丁氧基等碳數 1~6 的烷氧基。複數個 R^c 彼此可相同亦可不同。

R^d 係表示甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第三丁基等的碳數 1~6 的烷基；或苯基、4-氯苯基、4-甲基苯基等具有取代基或不具有取代基之芳基。

【0085】 R^e 係表示具有氮原子之碳數 1~10 的有機基。又， R^e 亦可進一步與含有其他矽原子之基鍵結。

作為 R^e 之碳數 1~10 的有機基的具體例，可舉出 N-2-(胺乙基)-3-胺丙基、3-胺丙基、N-(1,3-二甲基-亞丁基)胺丙基、3-脲丙基、N-苯基-胺丙基等。

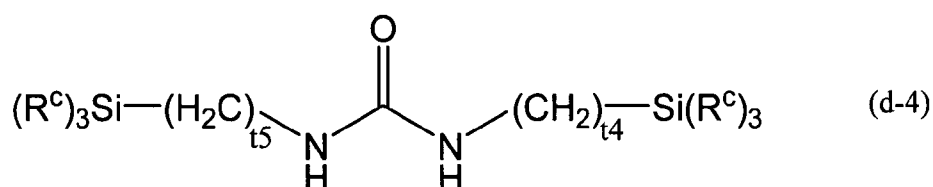
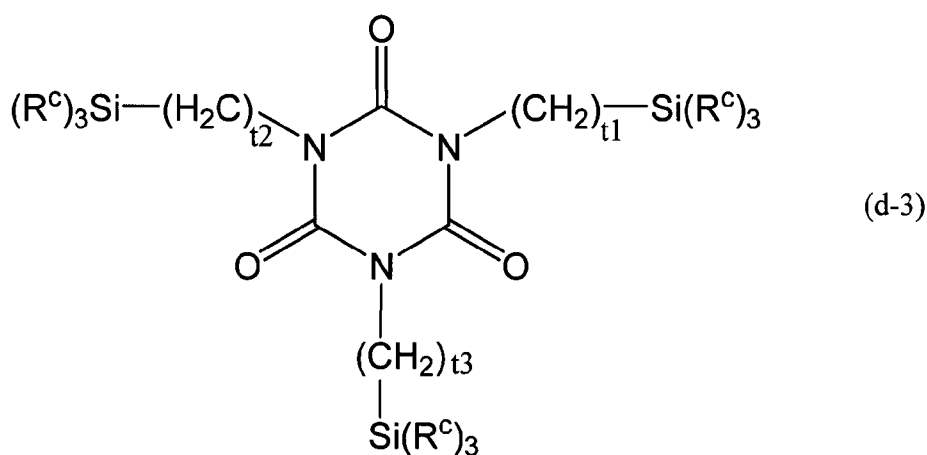
【0086】前述式(d-1)或(d-2)所示之化合物之中，作為 R^e 與含有其他矽原子之基鍵結時之有機基時的化合物，可舉出透過異氰脲酸酯(isocyanurate)骨架與其他矽原子鍵結而構成異氰脲酸酯系矽烷偶合劑者；及透過脲(urea)骨架與其他矽原子鍵結而構成脲系矽烷偶合劑者。

【0087】該等之中，從容易得到具有更高的接著力之硬化物，作為矽烷偶合劑(D)，係以異氰脲酸酯系矽烷偶合劑、及脲系矽烷偶合劑為佳，而且，以在分子內具有4個以上鍵結在矽原子之烷氧基者為佳。

所謂具有4個以上鍵結在矽原子之烷氧基，係意味者鍵結在相同的矽原子之烷氧基、及鍵結在不同的矽原子之烷氧基之總合計數為4以上。

【0088】作為具有4個以上鍵結在矽原子的烷氧基之異氰脲酸酯系矽烷偶合劑，係下述式(d-3)所示之化合物，作為具有4個以上鍵結在矽原子的烷氧基之脲系矽烷偶合劑，可舉出下述式(d-4)所示之化合物。

【0089】



【0090】式中， R^c 係表示與前述相同意思。

$t_1 \sim t_5$ 係各自獨立且表示1~10的整數，以1~6的整數為佳，以3為特佳。

【0091】作為以式(d-3)所示之化合物的具體例，可舉出1,3,5-N-參(3-三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-三乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-三異丙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-三丁氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯等的1,3,5-N-參[(三(碳數1~6)烷氧基)矽烷基(碳數1~10)烷基]異氰脲酸酯；

1,3,5,-N-參(3-二甲氧基甲基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二甲氧基乙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二甲氧基異丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二甲氧基正丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二甲氧基苯基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二乙氧基乙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二乙氧基異丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二乙氧基正丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二乙氧基苯基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二異丙氧基甲基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二異丙氧基乙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二異丙氧基異丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二異丙氧基正丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二異丙氧基苯基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二丁氧基甲基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二丁氧基乙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二丁氧基異丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二丁氧基正丙基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5,-N-參(3-二丁氧基苯

基矽烷基丙基)異氰脲酸酯等的 1,3,5-N-參[(二(碳數 1~6)烷氧基)矽烷基(碳數 1~10)烷基]異氰脲酸酯等。

【0092】作為式(d-4)所示之化合物的具體例，可舉出 N,N'-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(3-三丙氧基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(3-三丁氧基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(2-三甲氧基矽烷基乙基)脲等的 N,N'-雙[(三(碳數 1~6)烷氧基矽烷基)(碳數 1~10)烷基]脲；

N,N'-雙(3-二甲氧基甲基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(3-二甲氧基乙基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(3-二乙氧基甲基矽烷基丙基)脲等的 N,N'-雙[(二(碳數 1~6)烷氧基(碳數 1~6)烷基矽烷基(碳數 1~10)烷基)脲；

N,N'-雙(3-二甲氧基苯基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(3-二乙氧基苯基矽烷基丙基)脲等的 N,N'-雙[(二(碳數 1~6)烷氧基(碳數 6~20)芳基矽烷基(碳數 1~10)烷基)脲等。

【0093】該等之中，矽烷偶合劑(D)，係以使用 1,3,5-N-參(3-三甲氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯、1,3,5-N-參(3-三乙氧基矽烷基丙基)異氰脲酸酯(以下，稱為「異氰脲酸酯化合物」、N,N'-雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)脲、N,N'-雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)脲(以下，稱為「脲化合物」、及前述異氰脲酸酯化合物與脲化合物的組合為佳。

【0094】將前述異氰脲酸酯化合物與脲化合物組合而使用時，兩者的使用比例係以(異氰脲酸酯化合物)與(脲化合物)的質量比計，以 100 : 1~100 : 200 為佳，以 100 : 10~100 : 110 為較佳。藉由以此種比例將異氰脲酸酯化合物與脲化合物組合

而使用，能夠得到提供耐熱性及接著性更優良之硬化物之硬化性組合物。

矽烷偶合劑(D)能夠單獨 1 種或組合 2 種以上使用。

【0095】本發明的硬化性組合物含有(D)成分時，(D)成分的含量沒有特別限定，以前述(A)成分與(D)成分的質量比[(A)成分:(D)成分]計，以 100:0.3~100:40 為佳，較佳為 100:1~100:30，更佳是成為 100:3~100:25 之量。

以此種比例含有(A)成分及(D)成分之硬化性組合物之硬化物，係成為耐熱性及接著性更優良者。

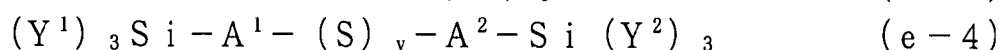
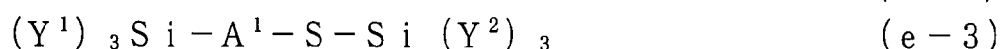
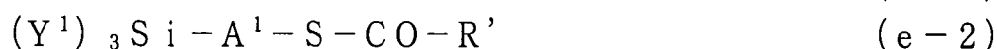
【0096】本發明的硬化性組合物，亦可在分子內含有具有含硫原子的官能基之矽烷偶合劑(以下，有稱為「矽烷偶合劑(E)」之情形)作為(E)成分。

含有(E)成分之硬化性組合物，在塗佈步驟的作業性良好，且提供接著性、耐剝離性、及耐熱性優良之硬化物。

作為含硫原子的官能基，可舉出硫醇基(-SH)；醯硫基(-S-CO-R')；硫醚基(-S-)；二硫醚基(-S-S-)、四硫醚基(-S-S-S-S-)等的多硫醚基[-(S)_n-]等。

【0097】作為矽烷偶合劑(E)，可舉出下述式(e-1)~式(e-4)的任一者所示之矽烷偶合劑、具有含硫原子的官能基之其他矽烷偶合劑、及該等的寡聚物等。

【0098】



【0099】 [式中， Y^1 、 Y^2 係各自獨立地表示碳數 1~10 的烷氧基， A^1 、 A^2 係各自獨立地表示具有取代基或不具有取代基之碳數 1~20 的二價烴基， R' 係表示碳數 1~20 的一價有機基。 v 係表示 1~4 的整數。 Y^1 彼此、 Y^2 彼此互相可相同亦可不同]。

【0100】 作為 Y^1 、 Y^2 之碳數 1~10 的烷氧基，可舉出甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、第二丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基等。

作為 Y^1 、 Y^2 ，係以碳數 1~6 的烷氧基為較佳。

【0101】 作為 A^1 、 A^2 之具有取代基或不具有取代基之碳數 1~20 的二價烴基，可舉出碳數 1~20 的伸烷基、碳數 2~20 的伸烯基、碳數 2~20 的伸炔基、碳數 6~20 的伸芳基、由(伸烷基、伸烯基、或伸炔基)與伸芳基的組合所構成之碳數 7~20 的二價基等。

【0102】 作為碳數 1~20 的伸烷基，可舉出亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基等。

作為碳數 2~20 的伸烯基，可舉出伸乙烯基、伸丙烯基、伸丁烯基、伸戊烯基等。

作為碳數 2~20 的伸炔基，可舉出伸乙炔基、伸丙炔基等。

作為碳數 6~20 的伸芳基，可舉出鄰伸苯基、間伸苯基、對伸苯基、2,6-伸萘基等。

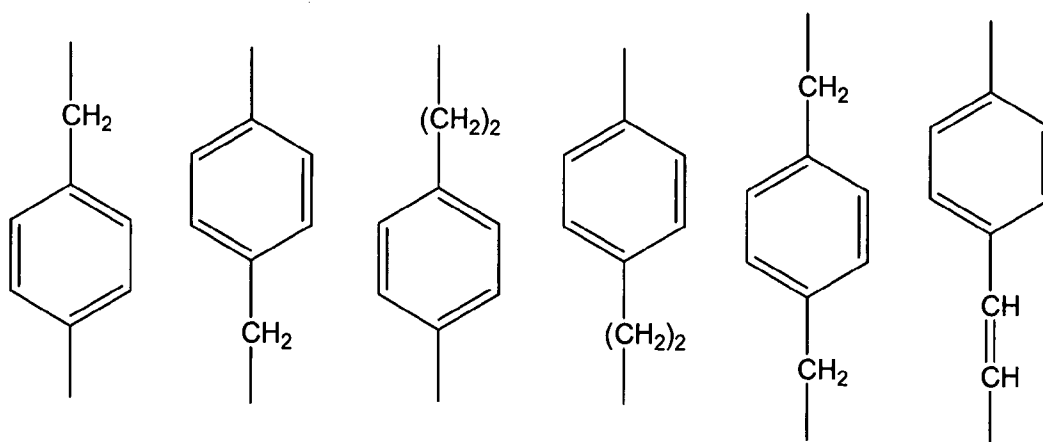
【0103】 作為該等碳數 1~20 的伸烷基、碳數 2~20 的伸烯基、及碳數 2~20 的伸炔基亦可具有的取代基，可舉出氟原子、氯原子等的鹵素原子；甲氧基、乙氧基等的烷氧基；甲氧基羰基、乙氧基羰基等的烷氧基羰基等。

【0104】作為前述碳數 6~20 的伸芳基的取代基，可舉出氘基；硝基；氟原子、氯原子、溴原子等的鹵素原子；甲基、乙基等的烷基；甲氧基、乙氧基等的烷氧基等。

該等取代基，可鍵結在伸烷基、伸烯基、伸炔基及伸芳基等的基之任意位置，亦可鍵結相同或不同的複數個。

【0105】作為由具有取代基或不具有取代基之(伸烷基、伸烯基、或伸炔基)、與具有取代基或不具有取代基之伸芳基的組合所構成之二價基，可舉出前述具有取代基或不具有取代基之(伸烷基、伸烯基、或伸炔基)的至少一種、與前述具有取代基或不具有取代基之伸芳基的至少一種串聯地鍵結而成之基等。具體而言可舉出下述式所示之基等。

【0106】



【0107】該等之中，作為 A^1 、 A^2 ，係以亞甲基、伸乙基、伸丙基、三亞甲基、四亞甲基等碳數 1~4 的伸烷基為佳。

【0108】作為 R' ，只要 $-CO-R'$ 能夠作為保護基之功能者，就沒有特別限制。例如，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一基、正十二基等的烷

基；具有取代基或不具有取代基之苯基等。

作為 R' 的具有取代基之苯基的取代基，可舉出甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、正戊基、正己基等的烷基；氟原子、氯原子、溴原子等的鹵素原子；甲氧基、乙氧基等的烷氧基。

作為 R'，係以碳數 1~20 的烷基為佳，以碳數 1~10 的烷基為較佳。

v 係表示 1~4 的整數，以 1、2 或 4 為佳，以 2 或 4 為較佳。

【0109】 作為式 (e-1) 所示之矽烷偶合劑，可舉出氫硫基甲基三甲氧基矽烷、氫硫基甲基三乙氧基矽烷、氫硫基甲基三丙氧基矽烷、2-氫硫基乙基三甲氧基矽烷、2-氫硫基乙基三乙氧基矽烷、2-氫硫基乙基三丙氧基矽烷、3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、3-氫硫基丙基三乙氧基矽烷、3-氫硫基丙基三丙氧基矽烷等的氫硫基烷基三烷氧基矽烷類。

【0110】 作為式 (e-2) 所示之矽烷偶合劑，可舉出 2-己醯硫基乙基三甲氧基矽烷、2-己醯硫基乙基三乙氧基矽烷、2-辛醯基硫基乙基三甲氧基矽烷、2-辛醯基硫基乙基三乙氧基矽烷、2-癸醯基硫基乙基三甲氧基矽烷、2-癸醯基硫基乙基三乙氧基矽烷、3-己醯硫基丙基三甲氧基矽烷、3-己醯硫基丙基三乙氧基矽烷、3-辛醯基硫基丙基三甲氧基矽烷、3-辛醯基硫基丙基三乙氧基矽烷、3-癸醯基硫基丙基三甲氧基矽烷、3-癸醯基硫基丙基三乙氧基矽烷等的烷醯基硫基烷基三烷氧基矽烷化合物類。

【0111】作為式(e-3)所示之矽烷偶合劑，可舉出 2-三甲氧基矽烷基乙基磺醯基三甲氧基矽烷、2-三甲氧基矽烷基乙基磺醯基三乙氧基矽烷、2-三乙氧基矽烷基乙基磺醯基三甲氧基矽烷、2-三乙氧基矽烷基乙基磺醯基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基磺醯基三甲氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基磺醯基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基丙基磺醯基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基丙基磺醯基三乙氧基矽烷等。

【0112】作為式(e-4)所示之矽烷偶合劑，可舉出雙(2-三甲氧基矽烷基乙基)二硫醚、雙(2-三乙氧基矽烷基乙基)二硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)二硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)二硫醚、雙(4-三甲氧基矽烷基丁基)二硫醚、雙(4-三乙氧基矽烷基丁基)二硫醚等的二硫醚化合物；雙(2-三乙氧基矽烷基乙基)四硫醚、雙(3-三甲氧基矽烷基丙基)四硫醚、雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)四硫醚等的四硫醚化合物等。

【0113】作為具有含硫原子的官能基之其他矽烷偶合劑，可舉出 3-三甲氧基矽烷基丙基-N,N-二甲硫基胺基甲醯基四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基-N,N-二甲硫基胺基甲醯基四硫醚、2-三乙氧基矽烷基乙基-N,N-二甲硫基胺基甲醯基四硫醚、2-三甲氧基矽烷基乙基-N,N-二甲硫基胺基甲醯基四硫醚等含硫基胺基甲醯基的矽烷偶合劑；3-三甲氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫醚、3-三乙氧基矽烷基丙基苯并噻唑基四硫醚等含苯并噻唑基的矽烷偶合劑；3-三乙氧基矽烷基丙基(甲基)丙烯酸酯一硫醚、3-三甲氧基矽烷基丙基(甲基)丙烯酸酯一硫醚等含(甲基)丙烯酸酯基的矽烷偶合劑[所謂「(甲基)丙烯酸酯」，係意

味著丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯]；雙(3-三乙氧基矽烷基丙基)多硫醚、雙(2-三乙氧基矽烷基丙基)多硫醚、雙(4-三乙氧基矽烷基丁基)多硫醚等含多硫醚基的有矽烷偶合劑等。

【0114】該等之中，作為(E)成分，係以前述式(e-1)或式(e-3)所示之矽烷偶合劑、及該等寡聚物為佳，以 2-氫硫基乙基三甲氧基矽烷、2-氫硫基乙基三乙氧基矽烷、2-氫硫基乙基三丙氧基矽烷、3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、3-氫硫基丙基三乙氧基矽烷、3-氫硫基丙基三丙氧基矽烷等式(e-1)中， Y^1 為碳數 1~10 的烷氧基之矽烷偶合劑；2-三甲氧基矽烷基乙基磺醯基三甲氧基矽烷、2-三甲氧基矽烷基乙基磺醯基三乙氧基矽烷、2-三乙氧基矽烷基乙基磺醯基三甲氧基矽烷、2-三乙氧基矽烷基乙基磺醯基三乙氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基磺醯基三甲氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基磺醯基三乙氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基丙基磺醯基三甲氧基矽烷、3-三乙氧基矽烷基丙基磺醯基三乙氧基矽烷等式(e-3)中， Y^1 及 Y^2 為碳數 1~10 的烷氧基之矽烷偶合劑；及該等寡聚物為較佳，以 3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷、3-三甲氧基矽烷基丙基磺醯基三乙氧基矽烷、及該等寡聚物為更佳。

矽烷偶合劑(E)能夠單獨 1 種或組合 2 種以上使用。

【0115】本發明的硬化性組合物含有(E)成分時，(E)成分的含量沒有特別限定，以前述(A)成分與(E)成分的質量比[(A)成分:(E)成分]計，以 100:0.1~100:50 為佳，較佳為 100:0.3~100:30，更佳為 100:0.4~100:25。

以此種比例含有(A)成分及(E)成分之硬化性組合物的硬化

物，成爲耐熱性及接著性更優良者。

【0116】(F)稀釋劑

本發明的硬化性組合物亦可含有稀釋劑。

稀釋劑係爲了使本發明的硬化性組合物具有流動性之目的而使用。

作爲稀釋劑，例如可舉出二乙二醇一丁醚乙酸酯、甘油二環氧丙基醚、丁二醇二環氧丙基醚、二環氧丙基苯胺、新戊二醇環氧丙基醚、環己烷二甲醇二環氧丙基醚、伸烷基二環氧丙基醚、聚二醇二環氧丙基醚、聚丙二醇二環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚、一氧化 4-乙炔基環己烯、二氧化乙炔基環己烯、甲基化二氧化乙炔基環己烯等。

該等稀釋劑係能夠單獨 1 種、或組合 2 種以上而使用。

稀釋劑的使用量，係以本發明的硬化性組合物的固體成分濃度成爲 50~100 質量%之量爲佳，以成爲 60~90 質量%之量爲較佳，以成爲 70~85 質量%之量爲更佳。

又，本發明的硬化性組合物係\含有稀釋劑時，相對於除去硬化性組合物的稀釋劑的成分全體，(A)成分、(B)成分及(C)成分的合計量係以 50~100 質量%爲佳，以 60~100 質量%爲較佳。藉由(A)成分、(B)成分及(C)成分的合計量爲上述範圍內，本發明的硬化性組合物之硬化物成爲耐熱性及接著性更優良者。

【0117】(G)其他成分

本發明的硬化性組合物在不阻礙本發明的目的之範圍，亦可在上述成分進一步含有其他成分。

作為其他成分，可舉出抗氧化劑、紫外線吸收劑、光安定劑等。

【0118】 抗氧化劑係為了防止加熱時產生氧化劣化而添加。作為抗氧化劑，可舉出磷系抗氧化劑、酚系抗氧化劑、硫系抗氧化劑等。

【0119】 作為磷系抗氧化劑，可舉出亞磷酸酯類、氧雜磷雜菲氧化物類等。作為酚系抗氧化劑，可舉出單酚類、雙酚類、高分子型酚類等。作為硫系抗氧化劑，可舉出二月桂基-3,3'-硫二丙酸酯、二肉豆蔻基-3,3'-硫二丙酸酯、二硬脂醯基-3,3'-硫二丙酸酯等。

【0120】 該等抗氧化劑，係能夠單獨一種、或組合二種以上而使用。抗氧化劑的使用量係相對於(A)成分，通常為 10 質量%以下。

【0121】 紫外線吸收劑係為了使所得到的硬化物之耐光性提升之目的而添加。

作為紫外線吸收劑，可舉出柳酸類、二苯基酮類、苯并三唑類、受阻胺類等。

紫外線吸收劑係能夠單獨一種、或組合二種以上而使用。相對於(A)成分，紫外線吸收劑的使用量係通常為 10 質量%以下。

【0122】 光安定劑係為了使所得到的硬化物之耐光性提升之目的而添加。

作為光安定劑，例如可舉出聚[{{6-(1,1,3,3,-四甲基丁基)胺基-1,3,5-三嗪-2,4-二基}}{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)亞胺基}六

亞甲基{(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶)亞胺基}]等的受阻胺類等。

該等光安定劑能夠單獨一種、或組合二種以上而使用。

相對於(A)成分，該等其他成分的總使用量通常為 20 質量 % 以下。

【0123】 本發明的硬化性組合物，係例如能夠藉由將前述 (A)成分、(B)成分、(C)成分、及依照需要之其他成分以預定比例混合且脫泡來調製。

混合方法、脫泡方法沒有特別限定，能夠利用習知的方法。

【0124】 如上述，本發明的硬化性組合物係含有(A)成分~(C)成分，而且以質量比計，採用[(A)成分：(B)成分]=100：0.3~100：50 的比例含有 A)成分與(B)成分。

如此之本發明的硬化性組合物，在塗佈步驟的作業性優良者。

亦即，將本發明的硬化性組合物從吐出管吐出，其次將吐出管拉升時，拉絲量為較少或立刻中斷。因而，使用本發明的硬化性組合物時，不會有因樹脂飛濺致使周圍被污染之情形。

又，本發明的硬化性組合物，亦不會有因液滴在塗佈後擴大致使周圍被污染之情形。

【0125】 從在塗佈步驟的作業性更優良的觀點而言，硬化性組合物的黏度係使用 E 型黏度計測定在 25℃、200s⁻¹ 時，以 2~10Pa·s 為佳，以 4~8Pa·s 為較佳。

【0126】 又，藉由使用本發明的硬化性組合物，能夠得到接著性、耐剝離性、及耐熱性優良之硬化物。

因此，本發明的硬化性組合物能夠適合作為光學部件和成

形體的原料、接著劑、塗佈劑等使用。特別是因為能夠解決有關於隨著光元件的高亮度化，光元件固定材產生劣化之問題，所以本發明的硬化性組合物能夠適合作為光元件固定用組合物使用。

【0127】 2)硬化物

本發明的硬化物，係使本發明的硬化性組合物硬化而得到者。

作為使本發明的硬化性組合物硬化之方法，可舉出加熱硬化。使其硬化時的加熱溫度，通常為 100~200℃，加熱時間係通常為 10 分鐘至 20 小時，較佳為 30 分鐘至 10 小時。

【0128】 本發明的硬化物的接著性、耐剝離性、耐熱性優良。

因此，本發明的硬化物，能夠適合作為可解決有關於隨著光元件的高亮度化而產生劣化的問題之光元件固定材使用。

【0129】 本發明的硬化物的耐剝離性優良，例如能夠如以下進行確認。亦即，將硬化性組合物塗佈在 LED 引線框之後，將藍寶石晶片進行壓黏且於 170℃ 加熱處理 2 小時使其硬化之後，將封裝材料流入杯子內於 150℃ 加熱處理 1 小時而得到硬化物試片。將該試片在 85℃、85%RH 的環境下暴露 168 小時之後，以預熱溫度 160℃ 且最高溫度成為 260℃ 進行加熱時間 1 分鐘的 IR 回流處理，其次，藉由熱循環試驗機且將在 -40℃ 及 +100℃ 各放置 30 分鐘之試驗設作 1 循環，而實施 300 循環。隨後，將封裝材料除去且調查在此時元件是否一起剝落。在本發明的硬化物，剝離的概率係通常 45% 以下，較佳為 25% 以下。

【0130】本發明的硬化物的接著性及耐熱性優良，例如能夠如以下進行確認。亦即，將本發明的硬化性組合物塗佈在矽晶片的鏡面上，將塗佈面載置在被接著物上且壓黏，而且進行加熱處理使其硬化。將其放置在經預先加熱至預定溫度(例如 23℃、100℃)後之黏結強度試驗機(bond tester)的測定載物台上 30 秒鐘，從被接著物起算 50 μ m 的高度之位置，對接著面在水平方向(剪切方向)施加應力，來測定試片與被接著物之接著力。

硬化物的接著力，在 23℃ 係以 60N/2mm \square 以上為佳，以 80N/2mm \square 以上為較佳，以 100N/2mm \square 以上為特佳。又，硬化物的接著力，在 100℃ 係以 40N/2mm \square 以上為佳，以 50N/2mm \square 以上為較佳，以 60N/2mm \square 以上為特佳。

【0131】 3)硬化性組合物之使用方法

本發明的方法，係將本發明的硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件用固定材用封裝材料使用之方法。

作為光元件，可舉出 LED、LD 等的發光元件、受光元件、複合光元件、光積體電路等。

【0132】 <光元件固定材用接著劑>

本發明的硬化性組合物，係能夠適合作為光元件固定材用接著劑使用。

作為將本發明的硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑使用之方法，可舉出以下的方法：將該組合物塗佈在接著對象材料(光元件及其基板等)的一方或雙方的接著面且壓黏之後，使其加熱硬化且使接著對象材料之間堅固地接著之方法。

【0133】作為用以將光元件接著之基板材料，可舉出鹼石

灰玻璃、耐熱性硬質玻璃等的玻璃類；陶瓷；藍寶石；鐵、銅、鋁、金、銀、鉑、鉻、鈦及該等金屬的合金、不鏽鋼(SUS302、SUS304、SUS304L、SUS309 等)等的金屬類；聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基戊烯、聚砒、聚醚醚酮、聚醚砒、聚苯硫(polyphenylene sulfide)、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、聚醯胺、丙烯酸樹脂、降莖烯系樹脂、環烯烴樹脂、玻璃環氧樹脂等的合成樹脂等。

【0134】使其加熱硬化時之加熱溫度，亦取決於所使用的硬化性組合物等，通常為 100~200℃。加熱時間係通常從 10 分鐘至 20 小時，較佳是從 30 分鐘至 10 小時。

【0135】 <光元件固定材用封裝材料>

本發明的硬化性組合物係能夠適合使用作為光元件固定材用封裝材料。

作為將本發明的硬化性組合物作為光元件固定材用封裝材料使用之方法，例如可舉出：藉由將該組合物成形為所需要的形狀而得到內包有光元件的成形體之後，使其本身加熱硬化來製造光元件封裝體之方法等。

作為將本發明的硬化性組合物成形為所需要的形狀之方法，沒有特別限定，能夠採用通常的轉移成形法、澆鑄法等習知的鑄模法。

【0136】使其加熱硬化時之加熱溫度，亦取決於所使用的硬化性組合物等，通常為 100~200℃。加熱時間係通常從 10 分鐘至 20 小時，較佳是從 30 分鐘至 10 小時。

【0137】因為所得到的光元件封裝體系使用本發明的硬化性組合物，所以耐剝離性、耐熱性優良且具有高的接著力。

【0138】4)光裝置

本發明的光裝置，係將本發明的硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用。

作為光元件，可舉出 LED、LD 等的發光元件、受光元件、複合光元件、光積體電路等。

本發明的光裝置，係將本發明的硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料且將光元件固定而得到者。因此，光元件係成為被高接著力固定之耐久性優良者。

[實施例]

【0139】其次，藉由實施例及比較例而更詳細地說明本發明，但是本發明係不被下述的實施例限定。又，除了特別限定外，「%」、「份」係質量基準。

【0140】(平均分子量測定)

製造例 1 所得到的矽烷化合物聚合物之質量平均分子量(Mw)及數量平均分子量(Mn)，係以標準聚苯乙烯換算值之方式在以下的裝置及條件下進行測定。

裝置名：HLC-8220GPC、TOSOH 公司製

管柱：依次將 TSKgelGMHXL、TSKgelGMHXL、及 TSKgel2000HXL 連結而成者

溶劑：四氫呋喃

注入量：80 μ l

測定溫度：40°C

流速：1ml/分鐘

檢測器：差示折射計

【0141】 (IR 光譜的測定)

製造例 1 所得到的矽烷化合物聚合物之 IR 光譜，係使用傅立葉變換紅外分光光度計(Perkinelmer 公司製、Spectrum100)而測定。

【0142】 (製造例 1)

在 300ml 的茄型燒瓶，添加甲基三乙氧基矽烷(信越化學工業公司製、製品名：KBE-13)71.37g(400mmol)之後，在蒸餾水 21.6ml 邊攪拌邊添加溶解 35%鹽酸 0.10g(相對於矽烷化合物的合計量為 0.25mol%)而成的水溶液，將全部內容物於 30°C 攪拌 2 小時，其次，升溫至 70°C 而攪拌 5 小時之後，添加 140g 乙酸丙酯。在此，將全部內容物邊攪拌邊添加 28%氨水 0.12g(相對於矽烷化合物的合計量為 0.5mol%)，升溫至 70°C 且進一步攪拌 3 小時。在反應液添加純水且分液，重複該該操作至水層的 pH 成爲 7 爲止。藉由使用蒸發器將有機層濃縮而將濃縮物真空乾燥，來得到 55.7g 矽烷化合物聚合物(A1)。該物的質量平均分子量(MW)爲 7800，分子量分布(Mw/Mn)爲 4.52。

將矽烷化合物聚合物(A1)的 IR 光譜數據顯示在以下。

Si-CH₃：1272cm⁻¹,1409cm⁻¹,Si-O：1132cm⁻¹

【0143】 將在實施例及比較例所使用的化合物等顯示在以下。

(A 成分)

矽烷化合物聚合物(A1)：製造例 1 所得到的硬化性聚倍半矽氧烷化合物

(B 成分)

微粒子(B1)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL 200、平均一次粒徑：12nm、比表面積：200m²/g)

微粒子(B2)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL 300、平均一次粒徑：7nm、比表面積：300m²/g)

微粒子(B3)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL NX90、平均一次粒徑：20nm、比表面積：65m²/g)

微粒子(B4)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL RX200、平均一次粒徑：12nm、比表面積：140m²/g)

微粒子(B5)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL RX300、平均一次粒徑：7nm、比表面積：210m²/g)

微粒子(B6)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL RY300、平均一次粒徑：7nm、比表面積：125m²/g)

微粒子(B7)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL R974、平均一次粒徑：12nm、比表面積：170m²/g)

微粒子(B8)：氧化矽微粒子(日本 AEROSIL 公司製、製品名：AEROSIL R805、平均一次粒徑：12nm、比表面積：150m²/g)

微粒子(B9)：氧化矽微粒子(Tokuyama 公司製、製品名：Silfil NSS-5N、平均一次粒徑 70nm)

【0144】(C 成分)

矽烷偶合劑(C1)：3-(三甲氧基矽烷基)丙基琥珀酸酐(信越化學公司製、製品名：X-12-967C)

(D 成分)

矽烷偶合劑(D1)：1,3,5-N-參[3-(三甲氧基矽烷基)丙基]異氰脲酸酯(信越化學公司製、製品名：KBM-9659)

(E 成分)

矽烷偶合劑(E1)：3-氫硫基丙基三甲氧基矽烷(信越化學公司製、製品名：KBM-803)

矽烷偶合劑(E2)：3-三甲氧基矽烷基丙基磺醯基三乙氧基矽烷(信越化學公司製、製品名：X-12-1056ES)

矽烷偶合劑(E3)：甲氧基含有寡聚物(氫硫基當量：450g/mol)(信越化學公司製、製品名：X-41-1810)

【0145】(實施例 1)

在矽烷化合物聚合物(A1)100份，添加微粒子(B1)15份、矽烷偶合劑(C1)1份，而且使用 E 型黏度計且在 25°C、200s⁻¹的條件下所測得的黏度成爲 4.3Pa·s 之方式添加二乙二醇一丁醚乙酸酯，藉由將全部內容物充分地混合、脫泡，來得到硬化性組合物。

【0146】(實施例 2~110、比較例 1~8、參考例 1~3)

除了變更成爲在表 1~表 4 所記載的組成及黏度以外，係與實施例 1 同樣地進行而得到硬化性組合物。

【0147】 [表 1]

第1表

	矽烷化合物 聚合物(A1)	微粒子			矽烷偶合劑 調配量(份)					硬化性 樹脂組合物 黏度(200s ⁻¹)
		調配量(份)	種類	平均一次 粒徑(nm)	調配量(份)	(C1)	(D1)	(E1)	(E2)	
實施例 1	100	(B1)	12	15	1	-	-	-	-	4.3
實施例 2	100			15	3	-	-	-	-	4.8
實施例 3	100			15	5	-	-	-	-	3.9
實施例 4	100			15	10	-	-	-	-	5.8
實施例 5	100	(B2)	7	15	1	-	-	-	-	5.6
實施例 6	100			15	3	-	-	-	-	6.2
實施例 7	100			15	5	-	-	-	-	7.1
實施例 8	100			15	10	-	-	-	-	6.3
實施例 9	100	(B3)	20	15	1	-	-	-	-	8.1
實施例 10	100			15	3	-	-	-	-	6.7
實施例 11	100			15	5	-	-	-	-	8.4
實施例 12	100			15	10	-	-	-	-	6.6
實施例 13	100	(B4)	12	15	1	-	-	-	-	5.9
實施例 14	100			15	3	-	-	-	-	4.2
實施例 15	100			15	5	-	-	-	-	6.8
實施例 16	100			15	10	-	-	-	-	5.5
實施例 17	100	(B5)	7	5	1	-	-	-	-	4.3
實施例 18	100			5	3	-	-	-	-	8.2
實施例 19	100			5	5	-	-	-	-	7.6
實施例 20	100			5	10	-	-	-	-	7.9
實施例 21	100			10	1	-	-	-	-	6.2
實施例 22	100			10	3	-	-	-	-	8.3
實施例 23	100			10	5	-	-	-	-	8.8
實施例 24	100			10	10	-	-	-	-	7.1
實施例 25	100			15	1	-	-	-	-	5.4
實施例 26	100			15	3	-	-	-	-	6.6
實施例 27	100			15	5	-	-	-	-	3.9
實施例 28	100			15	10	-	-	-	-	4.7
實施例 29	100			15	40	-	-	-	-	5.4
實施例 30	100			20	1	-	-	-	-	7
實施例 31	100			20	3	-	-	-	-	6.1
實施例 32	100			20	5	-	-	-	-	5.8
實施例 33	100			20	10	-	-	-	-	6.9
實施例 34	100			25	1	-	-	-	-	8.6
實施例 35	100			25	3	-	-	-	-	7.4
實施例 36	100			25	5	-	-	-	-	6.6
實施例 37	100	25	10	-	-	-	-	8.2		

【0148】 [表 2]

第2表

	矽烷化合物 聚合物(A1)	微粒子			矽烷偶合劑 調配量(份)					硬化性 樹脂組合物 黏度(200s ⁻¹)
		調配量(份)	種類	平均一次 粒徑(nm)	調配量(份)	(C1)	(D1)	(E1)	(E2)	
實施例 38	100	(B6)	7	15	1	-	-	-	-	5.9
實施例 39	100			15	3	-	-	-	-	3.7
實施例 40	100			15	5	-	-	-	-	4.1
實施例 41	100			15	10	-	-	-	-	6.2
實施例 42	100	(B7)	12	15	1	-	-	-	-	5.1
實施例 43	100			15	3	-	-	-	-	6
實施例 44	100			15	5	-	-	-	-	8.4
實施例 45	100			15	10	-	-	-	-	6.6
實施例 46	100	(B8)	12	15	1	-	-	-	-	5.7
實施例 47	100			15	3	-	-	-	-	8.1
實施例 48	100			15	5	-	-	-	-	6.9
實施例 49	100			15	10	-	-	-	-	4.8
實施例 50	100	(B5)	7	15	3	1	-	-	-	5.6
實施例 51	100			15	3	5	-	-	-	6.3
實施例 52	100			15	3	10	-	-	-	4.8
實施例 53	100			15	3	15	-	-	-	4.9
實施例 54	100			15	3	-	1	-	-	5.2
實施例 55	100			15	3	-	3	-	-	6.3
實施例 56	100			15	3	-	5	-	-	7.7
實施例 57	100			15	3	-	-	1	-	8.2
實施例 58	100			15	3	-	-	3	-	8.4
實施例 59	100			15	3	-	-	5	-	6.3
實施例 60	100			15	3	-	-	-	1	7.1
實施例 61	100			15	3	-	-	-	3	5.9
實施例 62	100			15	3	-	-	-	5	8.4

【0149】 [表 3]

第3表

	矽烷化合物 聚合物(A1)	微粒子			矽烷偶合劑 調配量(份)					硬化性 樹脂組合物 黏度(200 g^{-1})
		調配量(份)	種類	平均一次 粒徑(nm)	調配量(份)	(C1)	(D1)	(E1)	(E2)	
實施例 63	100	(B1)	12	15	3	10	1	-	-	4.5
實施例 64	100			15	3	10	-	1	-	4.6
實施例 65	100			15	3	10	-	-	1	5.0
實施例 66	100	(B2)	7	15	3	10	1	-	-	4.7
實施例 67	100			15	3	10	-	1	-	4.3
實施例 68	100			15	3	10	-	-	1	4.4
實施例 69	100	(B3)	20	15	3	10	1	-	-	3.9
實施例 70	100			15	3	10	-	1	-	3.7
實施例 71	100			15	3	10	-	-	1	4.2
實施例 72	100	(B4)	12	15	3	10	1	-	-	5.4
實施例 73	100			15	3	10	-	1	-	6.1
實施例 74	100			15	3	10	-	-	1	4.2
實施例 75	100	(B5)	7	5	3	10	1	-	-	6.4
實施例 76	100			5	3	10	-	1	-	5.3
實施例 77	100			5	3	10	-	-	1	7.6
實施例 78	100			10	3	10	1	-	-	8.2
實施例 79	100			10	3	10	-	1	-	6.4
實施例 80	100			10	3	10	-	-	1	6.1
實施例 81	100			15	3	10	1	-	-	5.9
實施例 82	100			15	3	10	3	-	-	5.1
實施例 83	100			15	3	10	5	-	-	4.7
實施例 84	100			15	3	10	-	1	-	6.5
實施例 85	100			15	3	10	-	3	-	6.2
實施例 86	100			15	3	10	-	5	-	6.7
實施例 87	100			15	3	10	-	-	1	5.8
實施例 88	100			15	3	10	-	-	3	4.3
實施例 89	100			15	3	10	-	-	5	3.9
實施例 90	100			20	3	10	1	-	-	6.9
實施例 91	100			20	3	10	3	-	-	8.4
實施例 92	100			20	3	10	5	-	-	7.2
實施例 93	100			20	3	10	-	1	-	6.4
實施例 94	100			20	3	10	-	3	-	7.9
實施例 95	100			20	3	10	-	5	-	5.1
實施例 96	100			20	3	10	-	-	1	3.0
實施例 97	100			20	3	10	-	-	3	5.8
實施例 98	100			20	3	10	-	-	5	6.3
實施例 99	100			25	3	10	1	-	-	5.4
實施例 100	100			25	3	10	-	1	-	8.6
實施例 101	100			25	3	10	-	-	1	7.5

【0150】 [表 4]

第4表

	矽烷化合物 聚合物(A1)	微粒子			矽烷偶合劑 調配量(份)					硬化性 樹脂組合物 黏度(200s ⁻¹)
		調配量(份)	種類	平均一次 粒徑(nm)	調配量(份)	(C1)	(D1)	(E1)	(E2)	
實施例 102	100	(B6)	7	15	3	10	1	-	-	3.9
實施例 103	100			15	3	10	-	1	-	4.6
實施例 104	100			15	3	10	-	-	1	7.4
實施例 105	100	(B7)	12	15	3	10	1	-	-	4.7
實施例 106	100			15	3	10	-	1	-	6.5
實施例 107	100			15	3	10	-	-	1	8.2
實施例 108	100	(B8)	12	15	3	10	1	-	-	7.1
實施例 109	100			15	3	10	-	1	-	6.4
實施例 110	100			15	3	10	-	-	1	8.8
比較例 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	6.7
比較例 2	100	(B5)	7	0.1	-	-	-	-	-	7.2
比較例 3	100			5	-	-	-	-	-	8.4
比較例 4	100			10	-	-	-	-	-	6.7
比較例 5	100			15	-	-	-	-	-	5.7
比較例 6	100			20	-	-	-	-	-	6.9
比較例 7	100			60	-	-	-	-	-	4.8
比較例 8	100			(B9)	70	15	3	-	-	-
參考例 1	100	-	-	-	3	10	-	-	-	5.2
參考例 2	100	-	-	-	3	10	-	-	-	7.1
參考例 3	100	-	-	-	3	10	-	-	-	30.4

【0151】 使用實施例、比較例、參考例所得到的硬化性組合物，而各自進行以下的試驗。將結果顯示在表 5~表 8。

【0152】 (接著強度)

將硬化性組合物以各自厚度成爲約 2 μ m 的方式塗佈在 2mm 四方的矽晶片之鏡面，將塗佈面載置被接著物(鍍銀銅板)上且壓黏。隨後，在 170 $^{\circ}$ C 加熱處理 2 小時使其硬化而得到附試片的被接著物。將該附試片的被接著物，放置在預先經加熱至預定溫度(23 $^{\circ}$ C、100 $^{\circ}$ C)之黏結強度試驗機(Dage 公司製、Series4000)的測定載物台上 30 秒鐘，從被接著物起算 50 μ m 的高度之位置，對接著面在水平方法(剪切方向)以速度 200 μ m/s 施加應力，來測定在 23 $^{\circ}$ C 及 100 $^{\circ}$ C 之試片與被接著物的接著強

度(N/2mm²)。

【0153】(耐剝離性試驗)

將硬化性組合物以 0.4mm ϕ 左右塗佈在 LED 引線框 (Enomoto 公司製、製品名：5050 D/G PKG LEADFRAME)之後，將 0.5mm 四方的藍寶石晶片進行壓黏。隨後，在 170℃ 加熱處理 2 小時使其硬化之後，將封裝材料(信越化學工業公司製、製品名：EG6301)流入杯子內，在 150℃ 加熱 1 小時而得到試片。

將該試片在 85℃、85%RH 的環境下暴露 168 小時之後，以預熱溫度 160℃ 且最高溫度成爲 260℃ 進行加熱時間 1 分鐘的 IR 回流(回流爐：相模理工公司製、製品名「WL-15-20DNX 型」)處理。隨後，藉由熱循環試驗機且將在 -40℃ 及 +100℃ 各放置 30 分鐘之試驗設作 1 循環，而實施 300 循環。隨後，進行將封裝材料除去之操作且調查在此時元件是否一起剝落。將該試驗，針對各硬化性組合物各自進行複數次(例如在實施例 1 係 12 次)。

在下述表中，顯示元件一起剝落之次數(NG 數)。又，算出剝離產生率[NG 率=(NG 數/總數) \times 100]，該剝離產生率爲 25% 以下時，評定爲「A」，大於 25% 且 50% 以下時，評定爲「B」，大於 50% 時，評定爲「C」。

【0154】(作業性評價 1：拉絲高度)

將硬化性組合物填充在注射器，進行脫泡之後，藉由分配器(Musashi Engineering 公司製、製品名：SHOTMASTER300)且使用吐出管外徑 0.56mm、吐出管內徑 0.31mm、吐出管長

8mm 之吐出管，在吐出壓 300kPa、吐出時間 150~400m 秒的條件下以 1mm ϕ 左右塗佈，且測定離開吐出管後之拉絲高度。

拉絲高度較高的硬化性組合物，有因樹脂飛濺引起周圍產生污染之可能性，另一方面，有塗佈液滴不易擴大之傾向。

【0155】 (作業性評價 2：塗佈液滴的角之容易消失性)

將硬化性組合物填充在注射器，進行脫泡之後，藉由分配器(Musashi Engineering 公司製、製品名：SHOTMASTER300)且使用吐出管外徑 0.56mm、吐出管內徑 0.31mm、吐出管長 8mm 之吐出管，在吐出壓 300kPa、吐出時間 150~400m 秒的條件下以 1mm ϕ 左右塗佈。

藉由數位顯微鏡(KEYENCE 公司製、製品名「數位顯微鏡 VHX-1000」)確認剛塗佈後與 30 分鐘後的塗佈液形狀有無變化，基於以下的基準進行評價硬化性組合物的角(塗佈液滴中央部之隆起部分)之容易消失性。

A：角為大致消失。

B：角為少許消失。

C：角為完全不消失。

角為不容易消失且拉絲高度較高的硬化性組合物，有容易產生樹脂飛濺之傾向。

【0156】 (作業性評價 3：樹脂飛濺)

將硬化性組合物填充在注射器且脫泡之後，藉由分配器(Musashi Engineering 公司製、製品名：SHOTMASTER300)且使用吐出管外徑 0.56mm、吐出管內徑 0.31mm、吐出管長 8mm 的吐出管，在吐出壓 300kPa、吐出時間 150~400m 秒的條件下

以 1mm ϕ 左右連續地塗佈。此時，基於以下的基準進行評價是否產生樹脂飛濺(硬化性組合物下垂至下一個塗佈地點為止之現象)且將周邊污染。

A：絲立刻斷裂而不將周邊污染。

B：絲在吐出管的移動中斷裂而不將周邊污染。

F：絲不斷裂且因樹脂飛濺而將周邊。

【0157】(作業性評價 4：塗佈液滴之浸潤不易擴大性)

將硬化性組合物填充在注射器且脫泡之後，藉由分配器(Musashi Engineering 公司製、製品名：SHOTMASTER300)且使用吐出管外徑 0.56mm、吐出管內徑 0.31mm、吐出管長 8mm 的吐出管，在吐出壓 300kPa、吐出時間 150~400m 秒的條件下以 0.4mm ϕ 左右連續地塗佈。使用數位顯微鏡(KEYENCE 公司製、製品名：數位顯微鏡 VHX-1000)觀察剛塗佈後與 30 分鐘後之塗佈液的液滴尺寸，基於以下的基準而進行評價硬化性組合物之浸潤不易擴大性。

A：液滴尺寸係幾乎未變化。

F：浸潤擴大且液滴尺寸變大。

【0158】 [表 5]

第5表

	接著強度 (N/2mm□)		耐剝離性試驗				作業性評價			
	23℃	100℃	NG率	總數	NG率 (%)	評價	拉絲高度 (mm)	塗布液滴的角 的容易消失性	樹脂飛濺	塗布液滴的 浸潤不易擴大性
實施例 1	118.4	89.3	5	12	42	B	5.0	B	B	A
實施例 2	123.5	92.4	4	12	33	B	5.0	B	B	A
實施例 3	126.7	95.6	2	12	17	A	5.0	B	B	A
實施例 4	134.1	99.7	2	12	17	A	5.0	B	B	A
實施例 5	124.6	91.3	4	12	33	B	5.0	B	B	A
實施例 6	135.4	93.8	5	12	42	B	5.0	B	B	A
實施例 7	138.2	96.7	3	12	25	A	5.0	B	B	A
實施例 8	139.5	100.5	1	12	8	A	5.0	B	B	A
實施例 9	132.7	112.4	4	12	33	B	4.3	B	A	A
實施例 10	139.2	118.3	4	12	33	B	4.6	B	A	A
實施例 11	143.6	116.7	3	12	25	A	4.1	B	A	A
實施例 12	146.8	120.6	2	12	17	A	4.5	B	A	A
實施例 13	130.4	107.3	4	12	33	B	4.2	B	A	A
實施例 14	135.7	111.6	2	12	17	A	4.0	B	A	A
實施例 15	139.2	110.9	1	12	8	A	4.5	B	A	A
實施例 16	143.0	115.8	0	12	0	A	3.9	B	A	A
實施例 17	134.6	102.7	5	12	42	B	5.0	B	B	A
實施例 18	146.5	108.4	3	12	25	A	5.0	B	B	A
實施例 19	155.4	113.5	2	12	17	A	5.0	B	B	A
實施例 20	156.2	120.2	2	12	17	A	5.0	B	B	A
實施例 21	142.9	109.5	4	12	33	B	4.8	B	A	A
實施例 22	146.3	114.2	3	12	25	A	4.9	B	A	A
實施例 23	151.4	119.8	1	12	8	A	4.7	B	A	A
實施例 24	155.7	124.1	1	12	8	A	4.4	B	A	A
實施例 25	149.3	113.7	5	12	42	B	3.5	B	A	A
實施例 26	149.5	119.5	2	12	17	A	3.2	B	A	A
實施例 27	152.7	126.4	1	12	8	A	3.1	B	A	A
實施例 28	156.9	129.1	1	12	8	A	2.9	B	A	A
實施例 29	138.40	98.30	4	12	33	B	3.3	B	A	A
實施例 30	143.5	118.6	4	12	33	B	2.9	B	A	A
實施例 31	151.0	131.8	2	20	10	A	2.4	B	A	A
實施例 32	156.7	132.7	1	12	8	A	2.7	B	A	A
實施例 33	161.3	138.9	2	12	17	A	2.6	B	A	A
實施例 34	138.4	109.4	5	12	42	B	1.8	C	A	A
實施例 35	142.9	113.7	3	12	25	A	1.6	C	A	A
實施例 36	146.7	119.6	3	12	25	A	2.0	C	A	A
實施例 37	152.2	124.1	1	12	8	A	1.4	C	A	A

【0159】 [表 6]

第6表

	接著強度 (N/2mm口)		耐剝離性試驗				作業性評價			
	23°C	100°C	NG率	總數	NG率 (%)	評價	拉絲高度 (mm)	塗布液滴的角 的容易消失性	樹脂飛濺	塗布液滴的 浸潤不易擴大性
實施例 38	146.2	113.5	4	12	33	B	4.1	B	A	A
實施例 39	151.6	119.2	3	12	25	A	4.3	B	A	A
實施例 40	153.4	124.4	2	12	17	A	3.8	B	A	A
實施例 41	159.7	128.6	2	12	17	A	3.5	B	A	A
實施例 42	140.4	117.3	5	12	42	B	3.3	B	A	A
實施例 43	146.2	121.4	2	12	17	A	3.6	B	A	A
實施例 44	152.6	126.9	3	12	25	A	3.9	B	A	A
實施例 45	155.7	133.8	2	12	17	A	3.4	B	A	A
實施例 46	136.9	110.4	5	12	42	B	4.0	B	A	A
實施例 47	142.1	116.5	1	12	8	A	3.7	B	A	A
實施例 48	145.7	121.7	3	12	25	A	3.5	B	A	A
實施例 49	153.3	129.2	1	12	8	A	3.9	B	A	A
實施例 50	136.5	115.1	2	12	17	A	3.3	B	A	A
實施例 51	122.3	100.4	2	12	17	A	3.6	B	A	A
實施例 52	100.3	69.6	9	40	23	A	3.7	B	A	A
實施例 53	98.9	62.2	1	12	8	A	3.5	B	A	A
實施例 54	121.5	91.3	3	12	25	A	2.9	B	A	A
實施例 55	129.6	96.7	2	12	17	A	3.4	B	A	A
實施例 56	134.2	102.4	2	12	17	A	3.1	B	A	A
實施例 57	126.4	89.4	2	12	17	A	3.7	B	A	A
實施例 58	127.2	93.6	3	12	25	A	3.6	B	A	A
實施例 59	135.9	99.8	2	12	17	A	3.1	B	A	A
實施例 60	128.8	91.2	1	12	8	A	3.3	B	A	A
實施例 61	132.4	98.8	2	12	17	A	2.9	B	A	A
實施例 62	136.7	106.5	2	12	17	A	2.6	B	A	A

【0160】 [表 7]

第7表

	接著強度 (N/2mm \square)		耐剝離性試驗				作業性評價			
	23 $^{\circ}$ C	100 $^{\circ}$ C	NG率	總數	NG率 (%)	評價	拉絲高度 (mm)	塗布液滴的角 的容易消失性	樹脂飛濺	塗布液滴的 浸潤不易擴大性
實施例 63	150.4	86.2	5	12	42	B	5.0	B	B	A
實施例 64	155.7	89.1	4	12	33	B	5.0	B	B	A
實施例 65	152.8	87.8	4	12	33	B	4.8	B	B	A
實施例 66	139.6	90.3	5	12	42	B	4.8	B	B	A
實施例 67	143.2	89.1	5	12	42	B	4.9	B	B	A
實施例 68	140.4	89.4	4	12	33	B	5.0	B	B	A
實施例 69	167.3	86.2	3	12	25	A	4.6	B	A	A
實施例 70	165.9	84.3	2	12	17	A	4.2	B	A	A
實施例 71	162.5	85.7	3	12	25	A	4.5	B	A	A
實施例 72	157.4	90.5	4	12	33	B	3.2	B	A	A
實施例 73	163.5	89.4	3	12	25	A	2.7	B	A	A
實施例 74	159.3	91.3	3	12	25	A	2.9	B	A	A
實施例 75	179.1	110.5	2	12	17	A	5.0	B	B	A
實施例 76	180.6	108.6	1	12	8	A	4.9	B	B	A
實施例 77	183.3	108.5	2	12	17	A	5.0	B	B	A
實施例 78	167.5	116.3	3	12	25	A	5.0	B	A	A
實施例 79	173.2	113.7	2	12	17	A	5.0	B	A	A
實施例 80	168.6	119.6	3	12	25	A	4.7	B	A	A
實施例 81	178.5	116.9	3	12	25	A	3.4	B	A	A
實施例 82	169.5	119.2	2	12	17	A	3.1	B	A	A
實施例 83	172.6	117.0	2	12	17	A	3.5	B	A	A
實施例 84	180.3	120.4	3	12	25	A	2.7	B	A	A
實施例 85	182.3	118.7	1	12	8	A	2.9	B	A	A
實施例 86	184.0	119.8	2	12	17	A	3.1	B	A	A
實施例 87	174.1	120.7	2	12	17	A	2.6	B	A	A
實施例 88	173.6	121.4	2	12	17	A	2.4	B	A	A
實施例 89	175.7	119.4	2	12	17	A	2.6	B	A	A
實施例 90	172.6	110.0	4	20	20	A	1.5	B	A	A
實施例 91	146.0	99.5	3	20	15	A	1.9	B	A	A
實施例 92	170.4	95.1	0	20	0	A	2.0	B	A	A
實施例 93	177.7	117.2	1	20	5	A	1.7	B	A	A
實施例 94	164.0	107.5	2	20	10	A	1.4	B	A	A
實施例 95	181.0	108.3	1	20	5	A	1.6	B	A	A
實施例 96	173.5	107.5	1	20	5	A	1.5	B	A	A
實施例 97	169.9	102.4	0	20	0	A	1.9	B	A	A
實施例 98	162.0	87.3	0	20	0	A	2.2	B	A	A
實施例 99	152.6	75.6	3	12	25	A	1.2	C	A	A
實施例 100	147.3	80.5	3	12	25	A	1.1	C	A	A
實施例 101	146.9	81.6	3	12	25	A	1.3	C	A	A

【0161】 [表 8]

第8表

	接著強度 (N/2mm \square)		耐剝離性試驗				作業性評價			
	23 $^{\circ}$ C	100 $^{\circ}$ C	NG率	總數	NG率 (%)	評價	拉絲高度 (mm)	塗布液滴的角 的容易消失性	樹脂飛濺	塗布液滴的 浸潤不易擴大性
實施例 102	164.1	99.2	3	12	25	A	3.4	B	A	A
實施例 103	157.1	97.1	2	12	17	A	3.8	B	A	A
實施例 104	159.5	95.0	3	12	25	A	3.6	B	A	A
實施例 105	171.5	90.4	3	12	25	A	3.2	B	A	A
實施例 106	168.1	95.3	1	12	8	A	3.1	B	A	A
實施例 107	169.5	97.7	1	12	8	A	3.8	B	A	A
實施例 108	169.9	88.5	3	12	25	A	3.9	B	A	A
實施例 109	164.8	91.7	0	12	0	A	4.1	B	A	A
實施例 110	163.5	93.7	1	12	8	A	3.5	B	A	A
比較例 1	40.0	33.7	12	12	100	C	0.0	A	B	F
比較例 2	40.4	35.6	11	12	92	C	0.0	A	F	F
比較例 3	38.8	33.9	12	12	100	C	5.0	B	B	A
比較例 4	39.1	32.2	11	12	92	C	4.7	B	A	A
比較例 5	41.3	29.9	11	12	92	C	3.6	B	A	A
比較例 6	42.9	30.7	12	12	100	C	1.8	B	A	A
比較例 7	37.9	31.7	12	12	100	C	1.3	B	A	A
比較例 8	43.8	38.3	2	12	16.7	A	5.0	A	F	F
參考例 1	130.5	96.6	1	12	8	A	0.0	A	A	F
參考例 2	135.4	96.7	2	12	17	A	3.4	A	B	F
參考例 3	137.4	99.1	1	12	8	A	5.0	B	F	A

【0162】 從表 5~表 8，得知以下的情形。

實施例 1~110 的硬化性組合物，在塗佈時的作業性優良，而且提供接著性、耐剝離性、耐熱性優良之硬化物。

另一方面，不含有微粒子之比較例 1 的硬化性組合物，在塗佈時的作業性差，又，所得到的硬化物，接著性、耐剝離性、耐熱性差。

又，含有平均一次粒徑較大的微粒子之比較例 8 的硬化性組合物，塗佈時的作業性差。

而且，使用不含有(C)成分之比較例 2~7 的硬化性組合物而得到的硬化物，接著性、耐剝離性、耐熱性差。

【符號說明】

無。

I678387

發明摘要

※ 申請案號：104126796

※ 申請日：104年8月18日

※IPC 分類：

C08G 77/04 (2006.01)
C08G 77/06 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/5419 (2006.01)
C09J 183/04 (2006.01)
H01L 33/56 (2010.01)

【發明名稱】（中文/英文）

硬化性組合物、硬化性組合物之製造方法、硬化物、硬化性組合物之使用方法以及光裝置

【中文】

本發明係一種含有下述(A)~(C)成分之硬化性組合物，(A)成分與(B)成分以質量比計，為[(A)成分：(B)成分]=100：0.3~100：50 的比例之硬化性組合物及其製造方法、將前述硬化性組合物硬化而成之硬化物、將前述硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用之方法、及光裝置。

(A)成分：具有式(a-1)： $R^1SiO_{3/2}$ (式中， R^1 係表示具有取代基或不具有取代基之碳數 1~10 的烷基、或是具有取代基或不具有取代基之芳基)所示之重複單元之硬化性聚倍半矽氧烷化合物

(B)成分：平均一次粒徑為 5~40nm 的微粒子

(C)成分：分子內具有酸酐結構之矽烷偶合劑

根據本發明，提供可提供接著性、耐剝離性、耐熱性優良之硬化物、且在塗佈步驟的作業性優良之硬化性組合物及其製造方法、將前述硬化性組合物硬化而成之硬化物、將前述硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用之方法、及光裝置。

【英文】

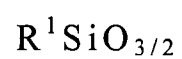
無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



圖式

無

申請專利範圍

1. 一種硬化性組合物，係含有下述(A)成分、(B)成分、及(C)成分之硬化性組合物，(A)成分與(B)成分，以(A)成分與(B)成分的質量比為[(A)成分：(B)成分]=100：0.3~100：50 的比例含有，

(A)成分：具有下述式(a-1)所示之重複單元的硬化性聚倍半矽氧烷化合物，



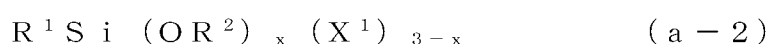
(式中， R^1 係表示具有選自鹵素原子、氰基及以 OG 所示之基(G 係表示羥基的保護基)的取代基或不具有取代基之碳數 1~10 的烷基、或是具有選自烷基、鹵素原子及烷氧基的取代基或不具有取代基之芳基)，

(B)成分：平均一次粒徑為 5~40nm 的微粒子，

(C)成分：分子內具有酸酐結構之矽烷偶合劑。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物，其中前述(A)成分之硬化性聚倍半矽氧烷化合物的質量平均分子量(Mw)為 800~30,000。

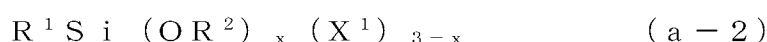
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物，其中前述(A)成分之硬化性聚倍半矽氧烷化合物係使下述式(a-2)所示之化合物的至少 1 種在聚縮合觸媒的存在下聚縮合而成者，



(式中， R^1 與前述相同， R^2 係表示碳數 1~10 的烷基， X^1 係表示鹵素原子，x 係表示 0~3 的整數，複數個 R^2 及複數個 X^1 各自可互相相同亦可不同)。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物，其中前述(B)成分係選自由氧化矽、金屬氧化物、及礦物所組成群組之至少 1 種微粒子。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物，其中前述(C)成分，以(A)成分與(C)成分的質量比為[(A)成分：(C)成分]=100：0.01~100：30 的比例含有。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物，其更含有稀釋劑。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之硬化性組合物，其中前述(A)成分、(B)成分及(C)成分的合計量，相對於去除硬化性組合物之稀釋劑後的成分全體，為 50~100 質量%。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之硬化性組合物，其中前述硬化性組合物的固體成分濃度為 50 質量%以上、小於 100 質量%。
9. 一種如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物之製造方法，具有下述步驟(I)及步驟(II)，

步驟(I)：使下述式(a-2)所示之化合物的至少 1 種在聚縮合觸媒的存在下聚縮合而得到硬化性聚倍半矽氧烷化合物之步驟，



(式中， R^1 與前述相同， R^2 係表示碳數 1~10 的烷基， X^1 表示鹵素原子， x 係表示 0~3 的整數，複數個 R^2 及複數個 X^1 各自可互相相同亦可不同)；

步驟(II)：將步驟(I)所得到的硬化性聚倍半矽氧烷化合物、

與前述(B)成分及(C)成分混合之步驟。

10. 一種硬化物，係使如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物硬化而得到。
11. 如申請專利範圍第 10 項所述之硬化物，其係光元件固定材。
12. 一種使用如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑之方法。
13. 一種使用如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物作為光元件固定材用封裝材料之方法。
14. 一種光裝置，係將如申請專利範圍第 1 項所述之硬化性組合物作為光元件固定材用接著劑或光元件固定材用封裝材料使用而成。