

明 細 書

発明の名称：硬化性エポキシ樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性エポキシ樹脂組成物、該硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物、該硬化性エポキシ樹脂組成物からなる光半導体封止用樹脂組成物、ならびに該光半導体封止用樹脂組成物を用いて光半導体素子を封止した光半導体装置に関する。

背景技術

[0002] LED等の光半導体素子を光源とする光半導体装置は、現在、各種の屋内又は屋外表示板、画像読み取り用光源、交通信号、大型ディスプレイ用ユニット等の様々な用途に使用されている。このような光半導体装置は、一般に、光半導体素子が樹脂（封止樹脂）により封止された構造を有している。上記封止樹脂は、光半導体素子を水分や衝撃等から保護するための役割を担っている。

[0003] 近年、このような光半導体装置の高出力化や短波長化が進んでおり、例えば、青色・白色光半導体装置においては、光半導体素子から発せられる光及び熱による封止樹脂の黄変が問題となっている。このように黄変した封止樹脂は、光半導体素子から発せられた光を吸収するため、光半導体装置から出力される光の光度が経時で低下してしまう。

[0004] 従来、耐熱性に優れた光半導体用の封止樹脂として、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートとビスフェノールA型エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物の硬化物が知られている（特許文献1参照）。しかしながら、上記硬化物を高出力の青色・白色光半導体装置の封止樹脂として用いた場合には、光半導体素子から発せられる光及び熱によって着色が進行してしまい、本来出力されるべき光が吸収され、その結果、光半導体装置から出力される光の光度が経時で低下するという問題が生じていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-344867号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] より高い耐熱性及び耐光性を有し、着色（黄変）しにくい封止樹脂として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレートと ϵ -カプロラク톤の付加物、1,2,8,9-ジエポキシリモネンなどの脂環骨格を有する液状の脂環式エポキシ樹脂が知られている。しかし、これらの脂環式エポキシ樹脂の硬化物は各種応力に弱く、冷熱サイクル（加熱と冷却を繰り返すこと）のような熱衝撃が加えられた場合に、クラック（ひび割れ）が生じる等の問題を有していた。

[0007] このため、光半導体装置（特に、高出力、高輝度の光半導体素子を備えた光半導体装置）から出力される光の光度を経時で低下させない、優れた耐熱性、耐光性、及び耐クラック性を兼ね備えた透明な封止樹脂が求められているのが現状である。

[0008] 従って、本発明の目的は、優れた透明性、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性を兼ね備えた硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化してなる、優れた透明性、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性を兼ね備えた硬化物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、経時での光度低下が抑制された光半導体装置を得ることができる、上記硬化性エポキシ樹脂組成物からなる光半導体封止用樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記光半導体封止用樹脂組成物を用いて光半導体素子を封止することにより得られる、経時での光度低下が抑制された光

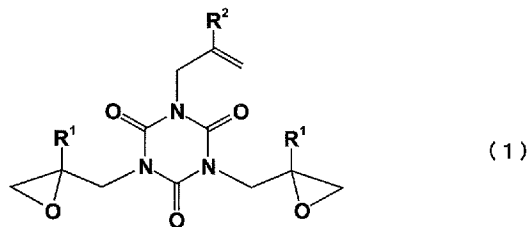
半導体装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、脂環式エポキシ化合物、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体、及び脂環式ポリエステル樹脂を必須成分として含み、さらに硬化剤及び硬化促進剤、又は、硬化触媒を含む硬化性エポキシ樹脂組成物が、優れた透明性、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性を兼ね備えた硬化物を与え、さらに、該硬化物にて光半導体素子を封止して得られる光半導体装置は、光の光度が経時で低下しにくいことを見出し、本発明を完成させた。

[0010] すなわち、本発明は、脂環式エポキシ化合物（A）と、下記式（1）

[化1]

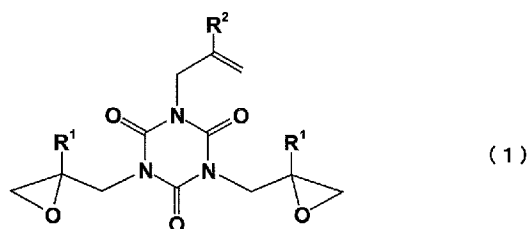


[式中、 R^1 及び R^2 は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す]

で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）と、脂環式ポリエステル樹脂（D）と、硬化剤（E）と、硬化促進剤（G）とを含むことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0011] また、本発明は、脂環式エポキシ化合物（A）と、下記式（1）

[化2]

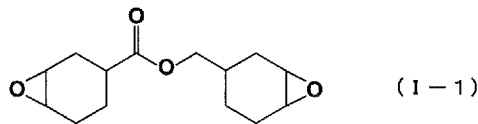


[式中、 R^1 及び R^2 は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す]
 で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(C)と、脂環式ポリエステル樹脂(D)と、硬化触媒(F)とを含むことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0012] さらに、前記脂環式エポキシ化合物(A)が、シクロヘキセンオキシド基を有する脂環式エポキシ化合物である前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0013] さらに、前記脂環式エポキシ化合物(A)が、下記式(1-1)

[化3]



で表される化合物である前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0014] さらに、前記脂環式ポリエステル樹脂(D)が、主鎖に脂環を有する脂環式ポリエステル樹脂である前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0015] さらに、ゴム粒子を含む前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0016] さらに、シリコーン系レベリング剤及びフッ素系レベリング剤からなる群より選ばれた少なくとも1種のレベリング剤を含む前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0017] さらに、ポリオール化合物を含む前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0018] さらに、アクリルブロック共重合体を含む前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0019] また、本発明は、前記の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

[0020] また、本発明は、前記の硬化性エポキシ樹脂組成物からなる光半導体封止用樹脂組成物を提供する。

[0021] また、本発明は、前記の光半導体封止用樹脂組成物で光半導体素子を封止した光半導体装置を提供する。

発明の効果

[0022] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は上記構成を有するため、該樹脂組成物を硬化させることにより、優れた透明性、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性を兼ね備えた硬化物を得ることができる。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて光半導体素子を封止して得られる光半導体装置は、経時で光度が低下しにくく、優れた品質及び耐久性を発揮する。特に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、高出力、高輝度の光半導体素子を備えた光半導体装置の封止用樹脂（封止樹脂を形成するための樹脂）として用いた場合であっても、上記光半導体装置より発せられる光の光度低下を生じにくい。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]図1は、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物で素子（光半導体素子）を封止し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。

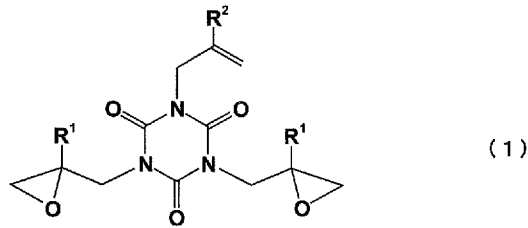
[図2]図2は、実施例のはんだ耐熱性試験における光半導体装置の表面温度プロファイル（リフロー炉内での二度の加熱のうち一方の加熱における温度プロファイル）の一例である。

発明を実施するための形態

[0024] <硬化性エポキシ樹脂組成物>

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物（A）と、下記式（1）

[化4]



[式中、R¹及びR²は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す]

で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体 (C) と、脂環式ポリエステル樹脂 (D) と、硬化剤 (E) と、硬化促進剤 (G) とを少なくとも含む樹脂組成物、又は、脂環式エポキシ化合物 (A) と、上記式 (1) で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体 (C) と、脂環式ポリエステル樹脂 (D) と、硬化触媒 (F) とを少なくとも含む樹脂組成物である。

[0025] [脂環式エポキシ化合物 (A)]

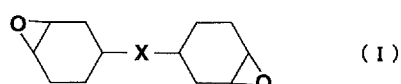
本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を構成する脂環式エポキシ化合物 (A) は、分子内 (1分子内) に脂環 (脂肪族環) 構造とエポキシ基とを少なくとも有する化合物である。より具体的には、脂環式エポキシ化合物 (A) には、例えば、(i) 脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基 (「脂環エポキシ基」と称する場合がある) を有する化合物、及び (ii) 脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物等が含まれる。但し、脂環式エポキシ化合物 (A) には、後述の分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体 (C) は含まれないものとする。

[0026] (i) 脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基 (脂環エポキシ基) を有する化合物としては、公知乃至慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。中でも、上記化合物は、シクロヘキサン環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成さ

れるエポキシ基を有すること、即ち、シクロヘキセンオキシド基を有する脂環式エポキシ化合物であることが好ましい。

[0027] (i) 脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基（脂環エポキシ基）を有する化合物としては、特に、透明性、耐熱性、耐光性の点で、下記式（1）で表される脂環式エポキシ化合物（脂環式エポキシ樹脂）が好ましい。

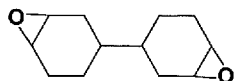
[化5]



式（1）中、Xは単結合又は連結基（1以上の原子を有する2価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、2価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル基（エーテル結合）、チオエーテル基（チオエーテル結合）、エステル基（エステル結合）、カーボネート基（カーボネート結合）、アミド基（アミド結合）、及びこれらが複数個連結した基等が挙げられる。

[0028] 式（1）中のXが単結合である脂環式エポキシ化合物としては、下記式で表される化合物が挙げられる。このような脂環式エポキシ化合物としては、例えば、商品名「セロキサイド8000」（（株）ダイセル製）などの市販品を用いることもできる。

[化6]



[0029] 上記2価の炭化水素基としては、炭素数が1～18の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が1～18の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、トリメチレン基等が挙げられる。2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

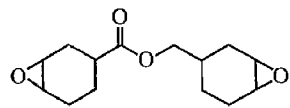
、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の2価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）などが挙げられる。

[0030] 上記連結基Xとしては、中でも、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、 $-CO-$ （カルボニル基）、 $-O-CO-O-$ （カーボネート基）、 $-COO-$ （エステル基）、 $-O-$ （エーテル基）、 $-CONH-$ （アミド基）、これらの基が複数個連結した基、これらの基の1又は2以上と2価の炭化水素基の1又は2以上とが連結した基などが挙げられる。2価の炭化水素基としては、例えば、上記で例示したものが挙げられる。

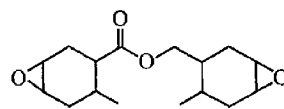
[0031] 上記式（1）で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式（1-1）～（1-10）で表される化合物などが挙げられる。例えば、商品名「セロキサイド2021P」、「セロキサイド2081」（（株）ダイセル製）等の市販品を使用することもできる。なお、下記式（1-5）、（1-7）中の l 、 m は、それぞれ1～30の整数を表す。下記式（1-5）中の R は炭素数1～8のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、 s -ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖状アルキレン基が好ましい。また、下記式（1-9）、（1-10）中の n_1 ～ n_6 は、それぞれ1～30の整数を示す。

[0032]

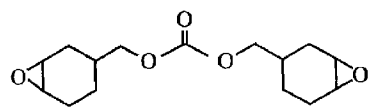
[化7]



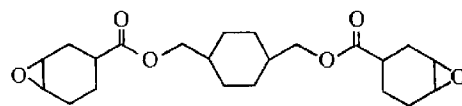
(I-1)



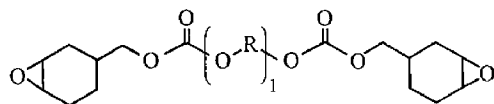
(I-2)



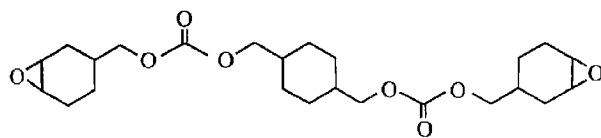
(I-3)



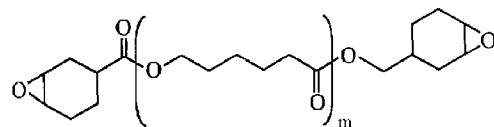
(I-4)



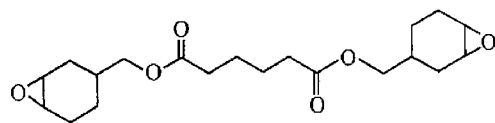
(I-5)



(I-6)



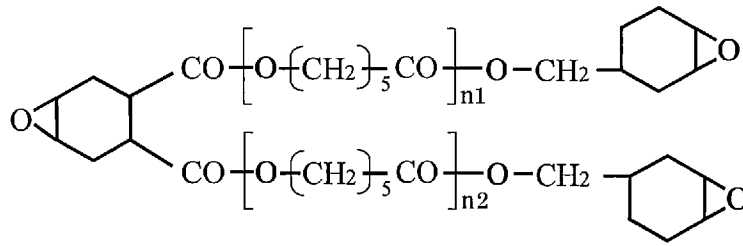
(I-7)



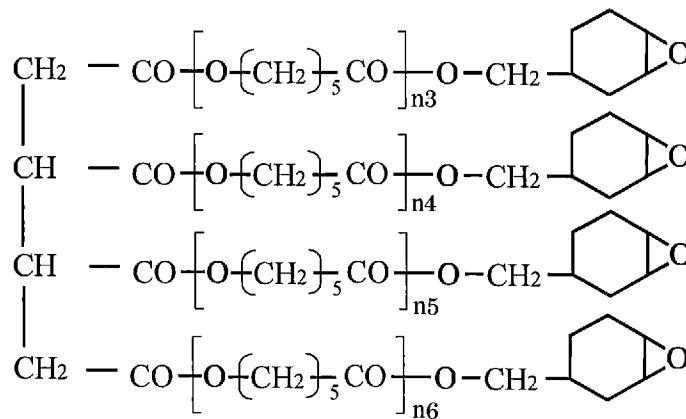
(I-8)

[0033]

[化8]



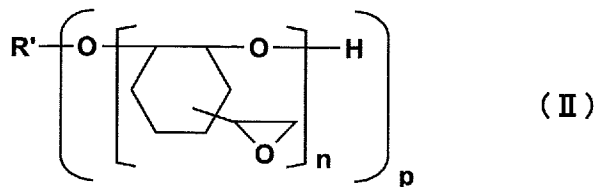
(I-9)



(I-10)

[0034] (i i) 脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば、下記式 (I 1) で表される化合物が挙げられる。

[化9]



式 (I 1) 中、R' は p 価のアルコールから p 個の -OH を除いた基であり、p、n はそれぞれ自然数を表す。p 価のアルコール [R' - (OH)_p] としては、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノール等の多価アルコールなど (炭素数 1 ~ 15 のアルコール等) が挙げられる。p は 1 ~ 6 が好

ましく、 n は1～30が好ましい。 p が2以上の場合、それぞれの()内(丸括弧内)の基における n は同一でもよく異なってもよい。上記化合物としては、具体的には、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物、商品名「EHPE 3150」((株)ダイセル製)などが挙げられる。

[0035] 脂環式エポキシ化合物(A)は単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。上記の中でも、脂環式エポキシ化合物(A)としては、上記式(1-1)で表される3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシ)シクロヘキサンカルボキシレート、商品名「セロキサイド2021P」が特に好ましい。

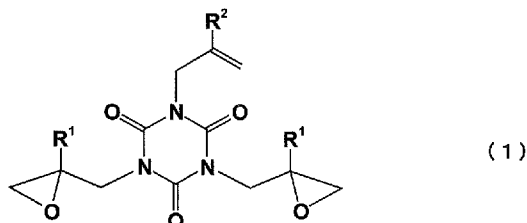
[0036] 脂環式エポキシ化合物(A)の使用量(含有量)は、特に限定されないが、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が硬化剤(E)を必須成分として含む場合には、硬化性エポキシ樹脂組成物(100重量%)に対して、10～90重量%が好ましく、より好ましくは15～80重量%、さらに好ましくは17～70重量%である。一方、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が硬化触媒(F)を必須成分として含む場合には、脂環式エポキシ化合物(A)の使用量(含有量)は、硬化性エポキシ樹脂組成物(100重量%)に対して、25～90重量%が好ましく、より好ましくは30～85重量%、さらに好ましくは35～80重量%である。

[0037] また、脂環式エポキシ化合物(A)とモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)との総量(100重量%)に対する、脂環式エポキシ化合物(A)の使用量(含有量)は、特に限定されないが、50～95重量%が好ましく、より好ましくは60～95重量%、さらに好ましくは70～95重量%である。脂環式エポキシ化合物(A)の使用量が50重量%未満では、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)の溶解性が十分でなく、室温に置くと析出しやすくなる場合がある。一方、脂環式エポキシ化合物(A)の使用量が95重量%を超えると、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。

[0038] [モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B)]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を構成するモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) は、下記の一般式 (1) で表される。

[化10]



上記式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1～8 のアルキル基を示す。

[0039] 炭素数 1～8 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、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、オクチル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。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炭素数 1～3 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。上記式 (1) 中の R^1 及び R^2 は、水素原子であることが特に好ましい。

[0040] モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) の代表的な例としては、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。なお、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) は単独で、又は 2 種以上を組み合わせ使用できる。

[0041] モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) は、上記脂環式エポキシ化合物 (A) に溶解する範囲で任意に混合でき、脂環式エポキシ化合物 (A) とモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) の割合は特に限定されないが、脂環式エポキシ化合物 (A) : モノアリルジグリシジ

ルイソシアヌレート化合物（B）が50：50～95：5（重量比）であることが好ましく、より好ましくは50：50～90：10（重量比）である。この範囲外では、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）の溶解性が得られにくくなったり、耐クラック性が低下する場合がある。

[0042] モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）は、アルコールや酸無水物など、エポキシ基と反応する化合物を加えてあらかじめ変性して用いても良い。

[0043] [分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を構成する分子内（一分子中）に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）は、シロキサン骨格を有し、なおかつ分子内に2以上のエポキシ基を有する化合物である。分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）は、硬化物の耐熱性、耐光性、耐クラック性を向上させ、光半導体装置の光度低下を抑制する役割を担う。

[0044] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）におけるシロキサン骨格としては、特に限定されないが、例えば、環状シロキサン骨格；直鎖状のシリコーンや、かご型やラダー型のポリシルセスキオキサンなどのポリシロキサン骨格などが挙げられる。中でも、上記シロキサン骨格としては、硬化物の耐熱性、耐光性を向上させて光度低下を抑制する観点で、環状シロキサン骨格、直鎖状シリコーン骨格が好ましい。即ち、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）としては、分子内に2以上のエポキシ基を有する環状シロキサン、分子内に2以上のエポキシ基を有する直鎖状シリコーンが好ましい。なお、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）は単独で、又は2種以上を組み合わせで使用できる。

[0045] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）が、2以上のエポキシ基を有する環状シロキサンである場合、シロキサン環を形成するSi-O単位の数（シロキサン環を形成するケイ素原子の数に等しい）は、

特に限定されないが、硬化物の耐熱性、耐光性を向上させる観点で、2～12が好ましく、より好ましくは4～8である。

[0046] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(C)の重量平均分子量は、特に限定されないが、硬化物の耐熱性、耐光性を向上させる観点で、100～3000が好ましく、より好ましくは180～2000である。

[0047] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(C)が有するエポキシ基の数(一分子中のエポキシ基の数)は、2個以上であれば特に限定されないが、硬化物の耐熱性、耐光性を向上させる観点で、2～4個が好ましい。

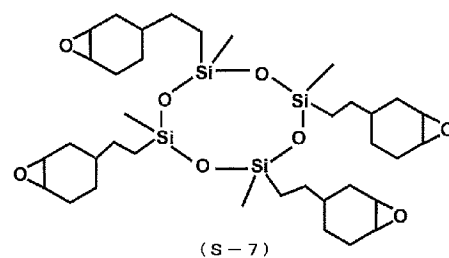
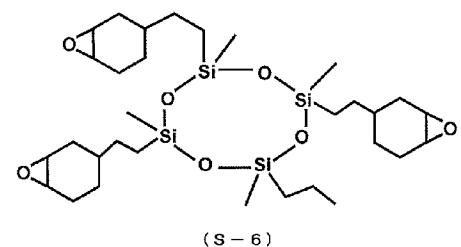
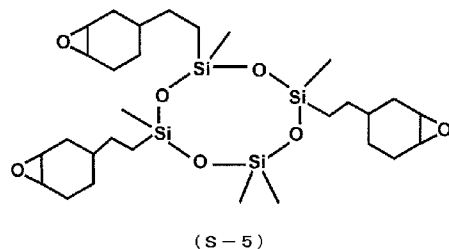
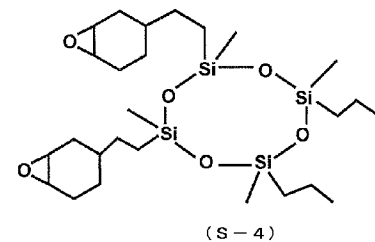
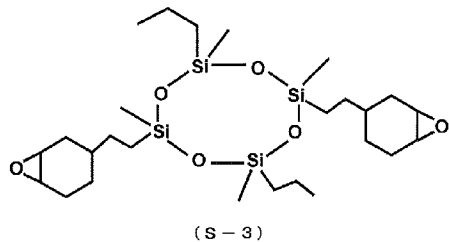
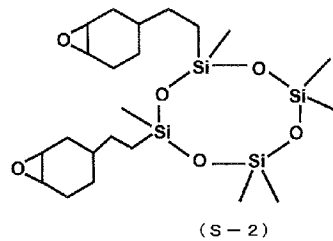
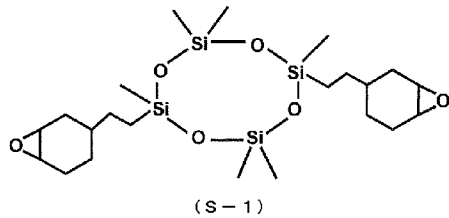
[0048] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(C)のエポキシ当量(JIS K7236に準拠)は、特に限定されないが、硬化物の耐熱性、耐光性を向上させる観点で、180～400が好ましく、より好ましくは240～400、さらに好ましくは240～350である。

[0049] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(C)におけるエポキシ基は、特に限定されないが、硬化物の耐熱性、耐光性を向上させる観点で、脂肪族環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基(脂環エポキシ基)であることが好ましく、中でも、シクロヘキセンオキシド基であることが特に好ましい。

[0050] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(C)としては、具体的には、例えば、2,4-ジ[2-(3-{オキサビシクロ[4.1.0]ヘプチル})エチル]-2,4,6,6,8,8-ヘキサメチルーシクロテトラシロキサン、4,8-ジ[2-(3-{オキサビシクロ[4.1.0]ヘプチル})エチル]-2,2,4,6,6,8-ヘキサメチルーシクロテトラシロキサン、2,4-ジ[2-(3-{オキサビシクロ[4.1.0]ヘプチル})エチル]-6,8-ジプロピル-2,4,6,8-テトラメチルーシクロテトラシロキサン、4,8-ジ[2-(3-{オキサビシクロ[4.1.0]ヘプチル})エチル]-2,6-ジプロピル-2,4,6

、 8-テトラメチル-シクロテトラシロキサン、 2, 4, 8-トリ [2- (3- {オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプチル}) エチル] - 2, 4, 6, 6, 8-ペンタメチル-シクロテトラシロキサン、 2, 4, 8-トリ [2- (3- {オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプチル}) エチル] - 6-プロピル- 2, 4, 6, 8-テトラメチル-シクロテトラシロキサン、 2, 4, 6, 8-テトラ [2- (3- {オキサビシクロ [4. 1. 0] ヘプチル}) エチル] - 2, 4, 6, 8-テトラメチル-シクロテトラシロキサン、 エポキシ基を有するシルセスキオキサン等が挙げられる。より具体的には、例えば、下記式 (S-1) ~ (S-7) で表される一分子中に 2 以上のエポキシ基を有する環状シロキサン等が挙げられる。

[化11]



- [0051] また、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）としては、例えば、特開2008-248169号公報に記載の脂環エポキシ基含有シリコン樹脂や、特開2008-19422号公報に記載の一分子中に少なくとも2個のエポキシ官能性基を有するオルガノポリシルセスキオキサン樹脂などを用いることもできる。
- [0052] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）としては、例えば、分子内に2以上のエポキシ基を有する環状シロキサンである、商品名「X-40-2678」（信越化学工業（株）製）、商品名「X-40-2670」（信越化学工業（株）製）、商品名「X-40-2720」（信越化学工業（株）製）などの市販品を用いることもできる。
- [0053] 分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）の使用量（含有量）は、特に限定されないが、成分（A）、成分（B）、及び成分（C）の合計量（100重量%）に対して、5～60重量%が好ましく、より好ましくは8～55重量%、さらに好ましくは10～50重量%、特に好ましくは15～40重量%である。分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）の使用量が5重量%未満であると、硬化物の耐熱性、耐光性が低下する場合がある。一方、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）の使用量が60重量%を超えると、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。
- [0054] エポキシ基を有する化合物（エポキシ樹脂）の総量（100重量%）に対する、脂環式エポキシ化合物（A）、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）、及び分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）の総量は、特に限定されないが、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性向上の観点で、30重量%以上（例えば、30～100重量%）が好ましく、40重量%以上が特に好ましい。
- [0055] [脂環式ポリエステル樹脂（D）]
- 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を構成する脂環式ポリエステル樹脂（D）は、脂環構造（脂肪族環構造）を少なくとも有するポリエステル樹脂で

ある。脂環式ポリエステル樹脂（D）は、硬化物の耐熱性、耐光性、耐クラック性を向上させ、光半導体装置の光度低下を抑制する役割を担う。特に、硬化物の耐熱性、耐光性、耐クラック性向上の観点で、脂環式ポリエステル樹脂（D）は、主鎖に脂環（脂環構造）を有する脂環式ポリエステル樹脂であることが好ましい。即ち、脂環式ポリエステル樹脂（D）は、脂環を構成する炭素原子の一部又は全部によりポリマー主鎖が構成されたポリエステル樹脂であることが好ましい。なお、脂環式ポリエステル樹脂（D）は単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0056] 脂環式ポリエステル樹脂（D）における脂環構造としては、特に限定されないが、例えば、単環炭化水素構造や橋かけ環炭化水素構造（例えば、二環系炭化水素等）などが挙げられ、特に、脂環（脂環を構成する炭素-炭素結合）が全て炭素-炭素単結合により構成された、飽和単環炭化水素構造や飽和橋かけ環炭化水素構造が好ましい。また、上記脂環式ポリエステル樹脂（D）における脂環構造は、ジカルボン酸由来の構成単位とジオール由来の構成単位のいずれか一方のみに導入されていてもよいし、両方共に導入されていてもよく、特に限定されない。

[0057] 脂環式ポリエステル樹脂（D）は、脂環構造を有するモノマー成分由来の構成単位を有する。上記脂環構造を有するモノマーとしては、公知乃至慣用の脂環構造を有するジオールやジカルボン酸が挙げられ、特に限定されないが、例えば、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、ハイミック酸、1, 4-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、1, 5-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、2, 6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、2, 7-デカヒドロナフタレンジカルボン酸などの脂環構造を有するジカルボン酸（酸無水物等の誘導体も含む）等；1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロペンタンジメタノール、1, 3-シクロペンタンジメタノール、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0] デカン等の

5員環ジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の6員環ジオール、水素添加ビスフェノールAなどの脂環構造を有するジオール(これらの誘導体も含む)等が挙げられる。

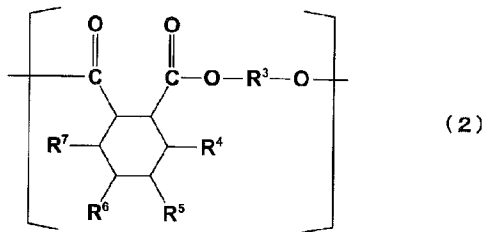
[0058] 脂環式ポリエステル樹脂(D)は、脂環構造を有しないモノマー成分に由来する構成単位を有していてもよい。上記脂環構造を有しないモノマー成分としては、特に限定されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸(酸無水物等の誘導体も含む)；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸(酸無水物等の誘導体も含む)；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、キシリレングリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などのジオール(これらの誘導体も含む)等が挙げられる。なお、上記脂環構造を有しないジカルボン酸やジオールに適宜な置換基(例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等)が結合したのも、脂環構造を有しないモノマー成分に含まれる。

[0059] 脂環式ポリエステル樹脂(D)を構成する全モノマー単位(全モノマー成分)(100モル%)に対する脂環を有するモノマー単位の割合は、特に限定されないが、10モル%以上(例えば、10~80モル%)が好ましく、より好ましくは25~70モル%、さらに好ましくは40~60モル%であ

る。脂環を有するモノマー単位の割合が10モル%未満であると、硬化物の耐熱性、耐光性、耐クラック性が低下する場合がある。

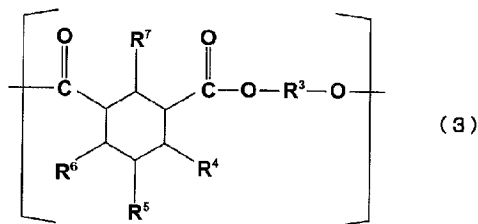
[0060] 脂環式ポリエステル樹脂(D)としては、特に、下記式(2)~(4)で表される構成単位を少なくとも一種以上含む脂環式ポリエステルが好ましい。

[0061] [化12]



(式中、R³は直鎖、分岐鎖、又は環状の炭素数2~15のアルキレン基を表す。また、R⁴~R⁷は、それぞれ独立に、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1~4のアルキル基を表し、R⁴~R⁷から選ばれる二つが結合して環を形成していてもよい。)

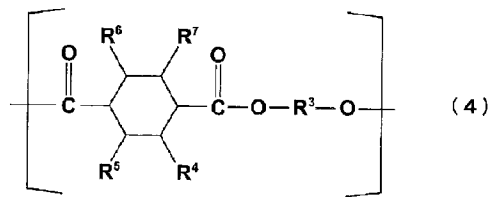
[0062] [化13]



(式中、R³は直鎖、分岐鎖、又は環状の炭素数2~15のアルキレン基を表す。また、R⁴~R⁷は、それぞれ独立に、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1~4のアルキル基を表し、R⁴~R⁷から選ばれる二つが結合した環を形成していてもよい。)

[0063]

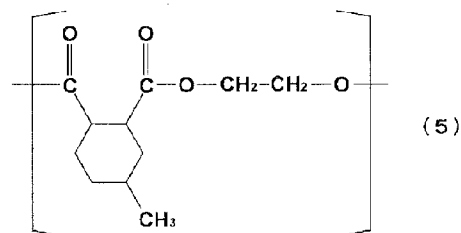
[化14]



(式中、 R^3 は直鎖、分岐鎖、又は環状の炭素数2～15のアルキレン基を表す。また、 R^4 ～ R^7 は、それぞれ独立に、水素原子又は直鎖若しくは分岐鎖状の炭素数1～4のアルキル基を表し、 R^4 ～ R^7 から選ばれる二つが結合した環を形成していてもよい。)

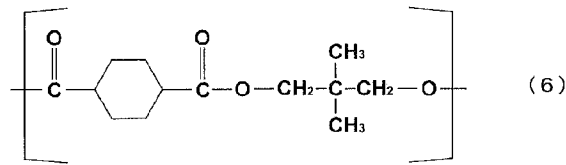
[0064] 上記式(2)～(4)で表される構成単位の好ましい具体例としては、例えば、下記式(5)で表される4-メチル-1,2-シクロヘキサジカルボン酸及びエチレングリコール由来の構成単位が挙げられる。当該構成単位を有する脂環式ポリエステル樹脂(D)は、例えば、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸とエチレングリコールとを重縮合することにより得られる。

[化15]



[0065] また、上記式(2)～(4)で表される構成単位の他の好ましい具体例としては、例えば、下記式(6)で表される1,4-シクロヘキサジカルボン酸及びネオペンチルグリコール由来の構成単位が挙げられる。当該構成単位を有する脂環式ポリエステル樹脂(D)は、例えば、1,4-シクロヘキサジカルボン酸とネオペンチルグリコールとを重縮合することにより得られる。

[化16]



[0066] なお、脂環式ポリエステル樹脂（D）の末端構造は、特に限定されず、水酸基、カルボキシル基であってもよいし、これら水酸基やカルボキシル基が適宜変性された構造（例えば、末端の水酸基がモノカルボン酸や酸無水物によりエステル化された構造や、末端のカルボキシル基がアルコールによりエステル化された構造など）であってもよい。

[0067] 脂環式ポリエステル樹脂（D）が上記式（2）～（4）で表される構成単位を有する場合、該構成単位の含有量の合計量（合計含有量；該構成単位を構成する全モノマー単位）は、特に限定されないが、脂環式ポリエステル樹脂（D）の全構成単位（100モル%；脂環式ポリエステル樹脂（D）を構成する全モノマー単位）に対し、20モル%以上（例えば、20～100モル%）が好ましく、より好ましくは50～100モル%、さらに好ましくは80～100モル%である。上記式（2）～（4）で表される構成単位の含有量が20モル%未満であると、硬化物の耐熱性、耐光性、耐クラック性が低下する場合がある。

[0068] 脂環式ポリエステル樹脂（D）の数平均分子量は、特に限定されないが、300～100000が好ましく、より好ましくは300～30000である。脂環式ポリエステル樹脂（D）の数平均分子量が300未満であると、硬化物の強靱性が十分でなく、耐クラック性が低下する場合がある。一方、脂環式ポリエステル樹脂（D）の数平均分子量が100000を超えると、他の成分（例えば、硬化剤（E））との相溶性が低下し、硬化物の透明性が低下する場合がある。なお、脂環式ポリエステル樹脂（D）の数平均分子量は、例えば、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により、標準ポリスチレン換算の値として測定することができる。

[0069] 脂環式ポリエステル樹脂（D）は、特に限定されず、公知乃至慣用の方法により製造することができる。より詳しくは、例えば、脂環式ポリエステル樹脂（D）を、上述のジカルボン酸とジオールとを常法により重縮合させることにより得てもよいし、上述のジカルボン酸の誘導体（酸無水物、エステル、酸ハロゲン化物等）とジオールとを常法により重縮合させることにより得てもよい。

[0070] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において、脂環式ポリエステル樹脂（D）の配合量（含有量）は、特に限定されないが、硬化剤（E）を必須成分とする場合、脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化剤（E）の合計量（100重量%）に対して、1～60重量%が好ましく、より好ましくは5～30重量%である。脂環式ポリエステル樹脂（D）の配合量が1重量%未満であると、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。一方、脂環式ポリエステル樹脂（D）の配合量が60重量%を超えると、硬化物の透明性や耐熱性が低下する場合がある。

[0071] 一方、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が硬化触媒（F）を必須成分とする場合、脂環式ポリエステル樹脂（D）の配合量（含有量）は、特に限定されないが、脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化触媒（F）の合計量（100重量%）に対して、50～99重量%が好ましく、より好ましくは65～99重量%である。脂環式ポリエステル樹脂（D）の配合量が50重量%未満であると、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。一方、脂環式ポリエステル樹脂（D）の配合量が99重量%を超えると、硬化物の透明性や耐熱性が低下する場合がある。

[0072] [硬化剤（E）]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を構成する硬化剤（E）は、エポキシ基を有する化合物を硬化させる役割を担う。硬化剤（E）としては、エポキシ樹脂用硬化剤として公知乃至慣用の硬化剤を使用することができる。中でも、硬化剤（E）としては、25℃で液状の酸無水物が好ましく、より具体的には、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無

水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。また、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキサジカルボン酸無水物などの常温（約25℃）で固体状の酸無水物についても、常温（約25℃）で液状の酸無水物に溶解させて液状の混合物とすることで、硬化剤（E）として好ましく使用することができる。硬化剤（E）は単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。中でも、硬化剤（E）としては、耐熱性、耐光性、耐クラック性の観点で、特に、飽和単環炭化水素ジカルボン酸の無水物（環にアルキル基等の置換基が結合したものも含む）が好ましい。

[0073] また、本発明においては、硬化剤（E）として、商品名「リカシッド M H-700」（新日本理化（株）製）、商品名「HN-5500」（日立化成工業（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0074] 硬化剤（E）の使用量（含有量）は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量（100重量部）に対して、50～200重量部が好ましく、より好ましくは100～145重量部である。より具体的には、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有する全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5当量となる割合で使用することが好ましい。硬化剤（E）の使用量が50重量部を下回ると、硬化が不十分となり、硬化物の強靱性が低下する傾向がある。一方、硬化剤（E）の使用量が200重量部を上回ると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。

[0075] [硬化促進剤（G）]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において硬化促進剤（G）は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤（E）により硬化する際に、硬化速度を促進する機能を有する化合物である。硬化促進剤（G）としては、公知乃至慣用の硬化促進剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）、及びその塩（例

例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩)；1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5 (DBN)、及びその塩(例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩)；ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミンなどの3級アミン；2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；リン酸エステル、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラ(p-トリル)ボレートなどのホスホニウム化合物；オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛などの有機金属塩；金属キレートなどが挙げられる。硬化促進剤(G)は単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。

[0076] また、本発明においては、硬化促進剤(G)として、商品名「U-CAT SA 506」、「U-CAT SA 102」、「U-CAT 5003」、「U-CAT 18X」、「12XD(開発品)」(いずれもサンアプロ(株)製)、商品名「TPP-K」、「TPP-MK」(いずれも北興化学工業(株)製)、商品名「PX-4ET」(日本化学工業(株)製)等の市販品を使用することもできる。

[0077] 硬化促進剤(G)の使用量(含有量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量(100重量部)に対して、0.05~5重量部が好ましく、より好ましくは0.1~3重量部、さらに好ましくは0.2~3重量部、特に好ましくは0.25~2.5重量部である。硬化促進剤(G)の使用量が0.05重量部を下回ると、硬化促進効果が不十分となる場合がある。一方、硬化促進剤(G)の使用量が5重量部を上回ると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。

[0078] [硬化触媒(F)]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述の硬化剤(E)の代わりに、硬化触媒(F)を含んでいてもよい。硬化剤(E)を用いた場合と同様に、

硬化触媒（F）を用いることにより、エポキシ基を有する化合物の硬化反応を進行させ、硬化物を得ることができる。上記硬化触媒（F）としては、特に限定されないが、例えば、紫外線照射又は加熱処理を施すことによりカチオン種を発生して、重合を開始させるカチオン触媒（カチオン重合開始剤）を用いることができる。

[0079] 紫外線照射によりカチオン種を発生するカチオン触媒としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアнтиモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルゼネート塩などが挙げられる。これらのカチオン触媒は単独で、又は2種以上を組み合わせ使用できる。上記カチオン触媒としては、例えば、商品名「UVACURE 1590」（ダイセル・サイテック（株）製）、商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」（以上、米国サートマー製）、商品名「イルガキュア264」（チバ・ジャパン（株）製）、商品名「CIT-1682」（日本曹達（株）製）等の市販品を好ましく使用することもできる。

[0080] 加熱処理を施すことによりカチオン種を発生するカチオン触媒としては、例えば、アリアルジアゾニウム塩、アリアルヨードニウム塩、アリアルスルホニウム塩、アレンーイオン錯体などが挙げられる。これらのカチオン触媒は単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。上記カチオン触媒としては、例えば、商品名「PP-33」、「CP-66」、「CP-77」（以上、（株）ADEKA製）、商品名「FC-509」（スリーエム製）、商品名「UVE1014」（G. E. 製）、商品名「サンエイド SI-60L」、「サンエイド SI-80L」、「サンエイド SI-100L」、「サンエイド SI-110L」、「サンエイド SI-150L」（以上、三新化学工業（株）製）、商品名「CG-24-61」（チバ・ジャパン（株）製）等の市販品を好ましく使用することができる。上記カチオン触媒としては、さらに、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とトリフェニルシラノール等の

シラノールとの化合物、又は、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とビスフェノールS等のフェノール類との化合物などを用いることもできる。

[0081] 硬化触媒（F）の使用量（含有量）は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量（100重量部）に対して、0.01～15重量部が好ましく、より好ましくは0.01～12重量部、さらに好ましくは0.05～10重量部、特に好ましくは0.1～10重量部である。硬化触媒（F）を上記範囲内で使用することにより、耐熱性、耐光性、透明性に優れた硬化物を得ることができる。

[0082] [レベリング剤]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに、シリコーン系レベリング剤（ポリシロキサン系レベリング剤）及びフッ素系レベリング剤からなる群から選ばれた少なくとも1種のレベリング剤を含むことが好ましい。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記レベリング剤を含むことにより、より高度な耐熱性及び耐クラック性を示す硬化物を形成でき、該硬化物を用いて作製した光半導体装置は、経時での光度低下が生じにくい。

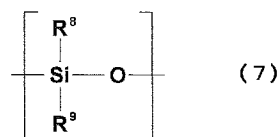
[0083] (シリコーン系レベリング剤)

上記シリコーン系レベリング剤とは、ポリシロキサン骨格を有する化合物を含むレベリング剤である。上記シリコーン系レベリング剤としては、公知乃至慣用のシリコーン系レベリング剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、商品名「BYK-300」、「BYK-301/302」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-310」、「BYK-315」、「BYK-313」、「BYK-320」、「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-325」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-345/346」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-UV3

500]、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-3550」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」（以上、ビックケミー・ジャパン（株）製）、商品名「ACFS180」、「ACFS360」、「ACS20」（以上、Algin Chemie製）、商品名「ポリフロ-400X」、「ポリフロ-400HF」、「ポリフロ-401」、「ポリフロ-402」、「ポリフロ-403」、「ポリフロ-404」（以上、共栄社化学（株）製）、商品名「KP-323」、「KP-326」、「KP-341」、「KP-104」、「KP-110」、「KP-112」（以上、信越化学工業（株）製）、商品名「LP-7001」、「LP-7002」、「8032 ADDITIVE」、「57 ADDITIVE」、「L-7604」、「FZ-2110」、「FZ-2105」、「67 ADDITIVE」、「8618 ADDITIVE」、「3 ADDITIVE」、「56 ADDITIVE」（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）などの市販品を使用することができる。シリコーン系レベリング剤は単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0084] 上記ポリシロキサン骨格を有する化合物としては、特に、下記式（7）で表される構造単位（繰り返し構造単位）を少なくとも有するシリコーン系重合体（但し、成分（C）を除く）が好ましい。即ち、上記シリコーン系レベリング剤は、上記シリコーン系重合体を少なくとも含むレベリング剤であることが好ましい。

[化17]



[0085] 上記式（7）中のR⁸は、置換基を有していてもよい直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。上記直鎖又は分岐鎖状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（n-ブチル基

）、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基などの炭素数 1～30 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0086] 上記 R⁸において、直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、保護基で保護されていてもよいヒドロキシル基 [例えば、ヒドロキシル基、置換オキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等の炭素数 1～4 のアルコキシ基）等]、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基 [例えば、-COOR^a基等：R^aは、水素原子又はアルキル基を示し、該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、*t*-ブチル基、ヘキシル基等の炭素数 1～6 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる]、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、プロペニル基、エポキシ基、グリシジル基などが挙げられる。

[0087] 上記式（7）中の R⁹は、置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基、置換基を有していてもよいアラルキル基、ポリエーテル鎖を含む有機基、又はポリエステル鎖を含む有機基を示す。上記 R⁹における直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基としては、特に限定されないが、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（*n*-ブチル基）、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基などの炭素数 1～30 の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。また、上記アラルキル基としては、特に限定されないが、例えば、ベンジル基、メチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

[0088] 上記 R⁹において、直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が有していてもよい置換基、アラルキル基が有していてもよい置換基としては、特に限定されないが、例えば、上述の R⁸において例示した置換基などが挙げられる。

[0089] 上記 R⁹におけるポリエーテル鎖を含む有機基とは、ポリエーテル構造を少なくとも含む一価の有機基である。上記ポリエーテル鎖を含む有機基におけ

るポリエーテル構造としては、エーテル結合を複数有する構造であればよく、特に限定されないが、例えば、ポリエチレングリコール構造（ポリエチレンオキサイド構造）、ポリプロピレングリコール構造（ポリプロピレンオキサイド構造）、ポリブチレングリコール（ポリテトラメチレングリコール）構造、複数種のアルキレングリコール（又はアルキレンオキサイド）に由来するポリエーテル構造（例えば、ポリ（プロピレングリコール／エチレングリコール）構造など）等のポリオキシアルキレン構造が挙げられる。なお、複数種のアルキレングリコールに由来するポリエーテル構造における、それぞれのアルキレングリコールの付加形態は、ブロック型（ブロック共重合型）であってもよいし、ランダム型（ランダム共重合型）であってもよい。

[0090] 上記ポリエーテル鎖を含む有機基は、上記ポリエーテル構造のみからなる有機基であってもよいし、上記ポリエーテル構造の1又は2以上と、1又は2以上の連結基（1以上の原子を有する二価の基）とが連結した構造を有する有機基であってもよい。上記ポリエーテル鎖を含む有機基における連結基としては、例えば、2価の炭化水素基（特に、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基）、チオエーテル基（ $-S-$ ）、エステル基（ $-COO-$ ）、アミド基（ $-CONH-$ ）、カルボニル基（ $-CO-$ ）、カーボネート基（ $-OCO-O-$ ）、これらが2以上結合した基などが挙げられる。

[0091] なお、上記ポリエーテル鎖を含む有機基は、上述の R^8 において例示した置換基（例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、プロペニル基など）を有していてもよく、例えば、このようなポリエーテル構造を含む有機基として、末端（式（7）におけるケイ素原子に対する反対側の端部）に上記置換基を有する有機基などが挙げられる。

[0092] 上記 R^9 におけるポリエステル鎖を含む有機基とは、ポリエステル構造を少なくとも含む一価の有機基である。上記ポリエステル鎖を含む有機基におけるポリエステル構造としては、エステル結合を複数有する構造であればよく、特に限定されないが、例えば、脂肪族ポリエステル構造、脂環族ポリエス

テル構造、芳香族ポリエステル構造などが挙げられる。

[0093] 上記ポリエステル構造としては、より具体的には、例えば、ポリカルボン酸（特に、ジカルボン酸）とポリオール（特に、ジオール）の重合により形成されるポリエステル構造が挙げられる。上記ポリカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸（酸無水物やエステル等の誘導体も含む）；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸（酸無水物やエステル等の誘導体も含む）；1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、4-メチル-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、ハイミック酸、1, 4-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、1, 5-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、2, 6-デカヒドロナフタレンジカルボン酸、2, 7-デカヒドロナフタレンジカルボン酸などの脂環構造を有するジカルボン酸（酸無水物やエステル等の誘導体も含む）等が挙げられる。上記ポリオールとしては、特に限定されないが、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール（テトラメチレングリコール）、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール（2-メチルペンタン-2, 4-ジオール）、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3, 5-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 12-ドデカンジオール、キシリレングリコール、1, 3-ジヒドロキシアセ

トン、ポリブタジエンジオール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物などのジオール（これらの誘導体も含む）；1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロペンタンジメタノール、1, 3-シクロペンタンジメタノール、ビス（ヒドロキシメチル）トリシクロ [5. 2. 1. 0] デカン等の5員環ジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール（1, 2-ジメチロールシクロヘキサン）、1, 3-シクロヘキサジメタノール（1, 3-ジメチロールシクロヘキサン）、1, 4-シクロヘキサジメタノール（1, 4-ジメチロールシクロヘキサン）、2, 2-ビス-（4-ヒドロキシシクロヘキシル）プロパン等の6員環ジオール、水素添加ビスフェノールAなどの脂環構造を有するジオール（これらの誘導体も含む）、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジトリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール等の3以上の水酸基を有するポリオール（これらの誘導体も含む）等が挙げられる。上記ポリエステル構造は、それぞれ単独のポリオール、ポリカルボン酸より形成されたものであってもよいし、それぞれ2種以上のポリオール、ポリカルボン酸より形成されたものであってもよい。

[0094] また、上記ポリエステル構造としては、例えば、ヒドロキシカルボン酸の重合により形成されるポリエステル構造、該ヒドロキシカルボン酸の環状エステルであるラクトンの重合（開環重合）により形成されるポリエステル構造なども挙げられる。上記ヒドロキシカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸（サリチル酸）、3-メトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸（バニリン酸）、4-メトキシ-3-ヒドロキシ安息香酸（イソバニリン酸）、3, 5-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸（シリング酸）、2, 6-ジメトキシ-4-ヒドロキシ安息香酸、3-メチル-4-ヒドロキシ安息

香酸、4-メチル-3-ヒドロキシ安息香酸、3-フェニル-4-ヒドロキシ安息香酸、4-フェニル-3-ヒドロキシ安息香酸、2-フェニル-4-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3,4-ジヒドロキシケイ皮酸(コーヒー酸)、(E)-3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロパン-2-エノール酸(フェルラ酸)、3-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロペノン酸(クマル酸)などのヒドロキシ芳香族カルボン酸;グリコール酸、乳酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシ脂肪族カルボン酸等が挙げられる。上記ラクトンとしては、特に限定されないが、例えば、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 ξ -エナントラクトン、 η -カプリロラクトン等が挙げられる。上記ポリエステル構造は、それぞれ単独のヒドロキシカルボン酸、ラクトンより形成されたものであってもよいし、それぞれ2種以上のヒドロキシカルボン酸、ラクトンより形成されたものであってもよい。

[0095] なお、上記ポリエステル構造は、上記例示の構造に限定されず、例えば、上述のポリカルボン酸とポリオールの重合により形成されるポリエステル構造、ヒドロキシカルボン酸の重合により形成されるポリエステル構造、ラクトンの重合により形成されるポリエステル構造の2種以上が組み合わされた構造であってもよい。

[0096] 上記ポリエステル鎖を含む有機基は、上記ポリエステル構造のみからなる有機基であってもよいし、上記ポリエステル構造の1又は2以上と、1又は2以上の連結基とが連結した構造を有する有機基であってもよい。上記ポリエステル鎖を含む有機基における連結基としては、例えば、2価の炭化水素基(特に、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基)、チオエーテル基(-S-)、エステル基(-COO-)、アミド基(-CONH-)、カルボニル基(-CO-)、カーボネート基(-OCOO-)、これらが2以上結合した基などが挙げられる。

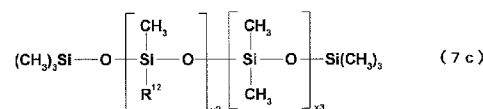
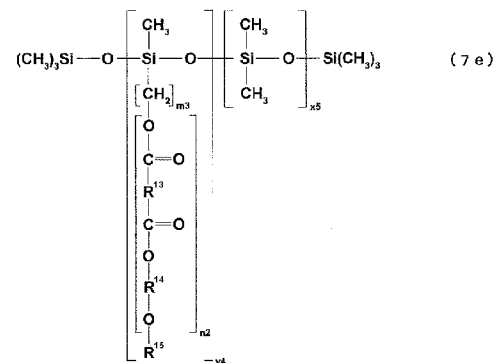
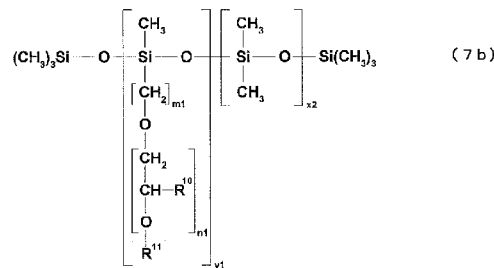
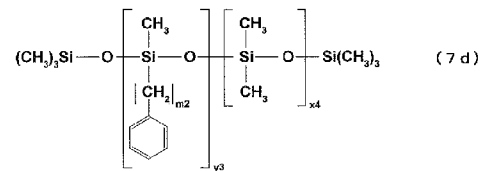
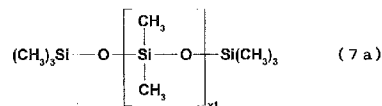
[0097] なお、上記ポリエステル鎖を含む有機基は、上述のR⁸において例示した置換基(例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アクリロイル基、メタク

リロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニル基、プロペニル基など)を有していてもよく、例えば、このようなポリエステル構造を含む有機基として、末端(式(7)におけるケイ素原子に対する反対側の端部)に上記置換基を有する有機基などが挙げられる。

[0098] 上記シリコン系重合体は、繰り返し構造単位として、式(7)で表される構造単位のみを有する重合体であってもよいし、式(7)で表される構造単位以外の構造単位を有する重合体であってもよい。上記シリコン系重合体における、式(7)で表される構造単位以外の構造単位は、特に限定されないが、例えば、ヒドロシリル基(Si-H)を有する構造単位などが挙げられる。また、上記シリコン系重合体は、式(7)で表される構造単位を1種のみ有する重合体であってもよいし、式(7)で表される構造単位を2種以上有する重合体であってもよい。また、式(7)で表される構造単位以外の構造単位を2種以上有する重合体であってもよい。

[0099] 上記シリコン系重合体の具体例としては、例えば、下記式(7a)~(7e)で表される重合体(ポリジメチルシロキサン又は変性ポリジメチルシロキサン)などが挙げられる。

[化18]



- [0100] 上記式(7a)で表されるシリコン系重合体は、ポリジメチルシロキサンである。式(7a)における x_1 (ジメチルシリルオキシ構造単位 $[-Si(CH_3)_2-O-]$ の繰り返し数)は、特に限定されないが、2~3000が好ましく、より好ましくは3~1500である。
- [0101] 上記式(7b)で表されるシリコン系重合体は、ポリジメチルシロキサンの側鎖にポリエーテル構造を導入した、ポリジメチルシロキサンのポリエーテル変性体である。式(7b)における R^{10} は、水素原子又はメチル基を示す。また、 R^{11} は、水素原子、又は置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。なお、 R^{11} における置換基としては、上述の R^8 において例示した置換基が挙げられる。式(7b)における m_1 (メチレン構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、例えば、1~30の範囲から適宜選択することができる。また、 n_1 (オキシエチレン構造単位又はオキシピロピレン構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、例えば、2~3000の範囲から適宜選択することができる。また、式(7b)における y_1 (ポリエーテル構造(ポリエーテル側鎖)を含む構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、1~3000が好ましく、より好ましくは3~1500である。さらに、 x_2 (ジメチルシリルオキシ構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、2~3000が好ましく、より好ましくは3~1500である。なお、式(7b)で表されるシリコン系重合体における、ポリエーテル構造を有する構造単位とジメチルシリルオキシ構造単位の付加形態は、ブロック型であってもよいし、ランダム型であってもよい。また、 y_1 が2以上の整数である場合、 y_1 が付された括弧で囲まれたポリエーテル構造を有する構造単位は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。
- [0102] 上記式(7c)で表されるシリコン系重合体は、ポリジメチルシロキサンの側鎖にメチル基よりも長鎖のアルキル基を導入した、ポリジメチルシロキサンの長鎖アルキル変性体(ポリメチルアルキルシロキサン)である。式(7c)における R^{12} は、炭素数2以上の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示

す。式(7c)における y_2 (メチルアルキルシリルオキシ構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、2~3000が好ましく、より好ましくは3~1500である。また、 x_3 (ジメチルシリルオキシ構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、0~3000が好ましく、より好ましくは2~1500である。なお、式(7c)で表されるシリコーン系重合体における、メチルアルキルシリルオキシ構造単位とジメチルシリルオキシ構造単位の付加形態は、ブロック型であってもよいし、ランダム型であってもよい。また、 y_2 が付された括弧で囲まれたメチルアルキルシリルオキシ構造単位は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0103] 上記式(7d)で表されるシリコーン系重合体は、ポリジメチルシロキサンの側鎖にアルキル基を導入した、ポリジメチルシロキサンのアルキル変性体である。式(7d)における m_2 (メチレン構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、例えば、1~30の範囲から適宜選択することができる。また、 y_3 (メチルアルキルシリルオキシ構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、2~3000が好ましく、より好ましくは3~1500である。また、 x_4 (ジメチルシリルオキシ構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、0~3000が好ましく、より好ましくは2~1500である。なお、式(7d)で表されるシリコーン系重合体における、メチルアルキルシリルオキシ構造単位とジメチルシリルオキシ構造単位の付加形態は、ブロック型であってもよいし、ランダム型であってもよい。また、 y_3 が付された括弧で囲まれたメチルアルキルシリルオキシ構造単位は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0104] 上記式(7e)で表されるシリコーン系重合体は、ポリジメチルシロキサンの側鎖にポリエステル構造を導入した、ポリジメチルシロキサンのポリエステル変性体である。式(7e)における R^{13} 及び R^{14} は、同一又は異なって、2価の有機基(例えば、2価の炭化水素基など)を示す。また、 R^{15} は、水素原子、又は置換基を有していてもよい直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を示す。なお、 R^{15} における置換基としては、上述の R^8 において例示した置換

基が挙げられる。式(7e)における m_3 (メチレン構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、例えば、1~30の範囲から適宜選択することができる。また、 n_2 (ポリオールとポリカルボン酸の縮合構造の繰り返し数)は、特に限定されないが、例えば、2~3000の範囲から適宜選択することができる。また、式(7e)における y_4 (ポリエステル構造(ポリエステル側鎖)を含む構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、1~3000が好ましく、より好ましくは3~1500である。さらに、 x_5 (ジメチルシリルオキシ構造単位の繰り返し数)は、特に限定されないが、2~3000が好ましく、より好ましくは3~1500である。なお、式(7e)で表されるシリコン系重合体における、ポリエステル構造を有する構造単位とジメチルシリルオキシ構造単位の付加形態は、ブロック型であってもよいし、ランダム型であってもよい。また、 y_4 が2以上の整数の場合、 y_4 が付された括弧で囲まれたポリエステル構造を含む構造単位は、それぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

[0105] 上記シリコン系重合体は、公知乃至慣用の製造方法により得ることができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、式(7)で表される構造単位に対応する構造を有するモノマーを重合させる方法や、側鎖に反応性基を有するシリコン系重合体(ポリジメチルシロキサン等)の該反応性基に対して、所定の構造を有する化合物(例えば、ポリエーテル構造やポリエステル構造を有する化合物)を反応させて結合させる方法などによって、製造することができる。また、上記シリコン系重合体としては、市販品を使用することもできる。

[0106] (フッ素系レベリング剤)

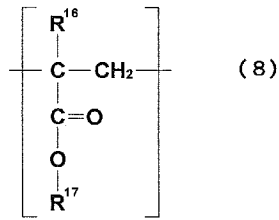
上記フッ素系レベリング剤とは、アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたフッ素化アルキル基を有する化合物を含むレベリング剤である。上記フッ素系レベリング剤としては、公知乃至慣用のフッ素系レベリング剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、商品名「BYK-340」(ビックケミー・ジャパン(株)製)、商品名「AC 110a」

、「AC 100a」（以上、Algin Chemie製）、商品名「メガファックF-114」、「メガファックF-410」、「メガファックF-444」、「メガファックEXP TP-2066」、「メガファックF-430」、「メガファックF-472SF」、「メガファックF-477」、「メガファックF-552」、「メガファックF-553」、「メガファックF-554」、「メガファックF-555」、「メガファックR-94」、「メガファックRS-72-K」、「メガファックRS-75」、「メガファックF-556」、「メガファックEXP TF-1367」、「メガファックEXP TF-1437」、「メガファックF-558」、「メガファックEXP TF-1537」（以上、DIC（株）製）、商品名「FC-4430」、「FC-4432」（以上、住友スリーエム（株）製）、商品名「フタージェント 100」、「フタージェント 100C」、「フタージェント 110」、「フタージェント 150」、「フタージェント 150CH」、「フタージェント A-K」、「フタージェント 501」、「フタージェント 250」、「フタージェント 251」、「フタージェント 222F」、「フタージェント 208G」、「フタージェント 300」、「フタージェント 310」、「フタージェント 400SW」（以上、（株）ネオス製）、商品名「PF-136A」、「PF-156A」、「PF-151N」、「PF-636」、「PF-6320」、「PF-656」、「PF-6520」、「PF-651」、「PF-652」（以上、北村化学産業（株）製）などの市販品を使用することもできる。フッ素系レベリング剤は単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

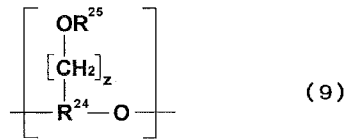
[0107] 上記フッ素化アルキル基を有する化合物としては、特に、下記式（8）で表される構造単位（繰り返し構造単位）を少なくとも有する含フッ素アクリル系重合体、下記式（9）で表される構造単位（繰り返し構造単位）を少なくとも有する含フッ素ポリエーテル系重合体が好ましい。即ち、上記フッ素系レベリング剤は、上記含フッ素アクリル系重合体を少なくとも含むレベリ

ング剤、又は、上記含フッ素ポリエーテル系重合体を少なくとも含むレベリング剤であることが好ましい。

[化19]



[化20]



[0108] 上記式(8)中の R^{16} は、水素原子、フッ素原子、又は水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。上記炭素数1~4の直鎖又は分岐鎖状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、s-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

[0109] 上記式(8)中の R^{17} は、フッ素化アルキル基(水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキル基)を示す。上記フッ素化アルキル基としては、特に限定されないが、例えば、ジフルオロメチル基、2,2-ジフルオロエチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、パーフルオロエチルメチル基、2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル基、2-(パーフルオロプロピル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4-ヘキサフルオロブチル基、1,1-ジメチル-2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-デカフルオロヘ

キシル基、パーフルオロペンチルメチル基、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、1, 1-ジメチル-2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル基、2-(パーフルオロペンチル)エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル基、パーフルオロヘキシルメチル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8-テトラデカフルオロオクチル基、パーフルオロヘプチルメチル基、2-(パーフルオロヘプチル)エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノニル基、パーフルオロオクチルメチル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10-オクタデカフルオロデシル基、パーフルオロノニルメチル基、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリドデカフルオロオクチル基などの水素原子の一部がフッ素原子で置換された炭素数1~30の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基；トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロイソブチル基、ノナフルオロ-s-ブチル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基などの炭素数1~30の直鎖又は分岐鎖状のパーフルオロアルキル基などが挙げられる。中でも、上記R¹⁷としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

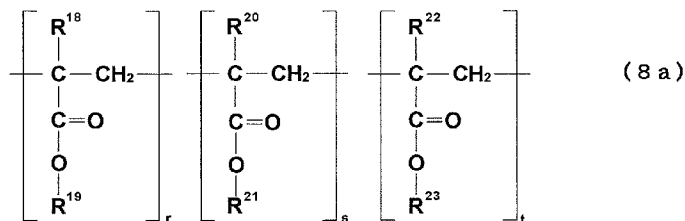
[0110] なお、上記含フッ素アクリル系重合体は、繰り返し構造単位として、式(8)で表される構造単位のみを有する重合体であってもよいし、式(8)で表される構造単位以外の構造単位を有する重合体であってもよい。また、上

記含フッ素アクリル系重合体は、式（８）で表される構造単位を１種のみ有する重合体であってもよいし、式（８）で表される構造単位を２種以上有する重合体であってもよい。また、式（８）で表される構造単位以外の構造単位を２種以上有する重合体であってもよい。

[0111] 上記含フッ素アクリル系重合体が有していてもよい、式（８）で表される構造単位以外の構造単位としては、特に限定されず、アクリル系重合体のモノマー成分（単量体成分）として公知乃至慣用のモノマーに由来する構造単位などが挙げられる。上記モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ペンチル等のアクリル酸エステル類（水酸基やカルボキシル基等の官能基を有するものも含む）；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸エステル類（水酸基やカルボキシル基等の官能基を有するものも含む）；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド等のアクリルアミド類；メタクリルアミド等のメタクリルアミド類；アリル化合物；芳香族ビニル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類などのビニル化合物などが挙げられる。また、ポリアルキレングリコールエーテルとアクリル酸又はメタクリル酸とのエステルなども上記モノマーとして使用できる。

[0112] 上記含フッ素アクリル系重合体の具体例としては、例えば、下記式（８ a）で表される含フッ素アクリル系重合体などが挙げられる。

[化21]



[0113] 式（８ a）におけるR¹⁸は、水素原子又はメチル基を示す。また、R¹⁹は、直鎖又は分岐鎖状のアルキル基を示す。上記直鎖又は分岐鎖状のアルキル基としては、特に限定されないが、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（*n*-ブチル基）、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基などの炭素数1～30の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。

[0114] 式(8a)における R^{20} は、水素原子又はメチル基を示す。また、 R^{21} は、パーフルオロアルキル基を示す。上記パーフルオロアルキル基としては、特に限定されないが、例えば、上記式(8)における R^{17} として例示したパーフルオロアルキル基等が挙げられる。

[0115] 式(8a)における R^{22} は、水素原子又はメチル基を示す。また、 R^{23} は、ポリエーテル鎖を含む有機基を示す。上記ポリエーテル鎖を有する有機基としては、特に限定されないが、例えば、上記式(7)における R^9 として例示したもの等が挙げられる。

[0116] 式(8a)における r 、 s 、及び t は、それぞれ、1～3000の整数を示す。

[0117] 上記含フッ素アクリル系重合体は、公知乃至慣用の製造方法により得ることができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、重合することにより式(8)で表される構造単位を与えるモノマー（例えば、パーフルオロアルキルアクリレートやパーフルオロアルキルメタクリレートなど）を重合させる方法などによって製造することができる。また、上記含フッ素アクリル系重合体としては、市販品を使用することもできる。

[0118] 上記式(9)における R^{24} は、3価の直鎖又は分岐鎖状の炭化水素基を示す。上記3価の直鎖又は分岐鎖状の炭化水素基としては、例えば、メタン、エタン、プロパン、*n*-ブタン、イソブタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン、ヘプタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の直鎖又は分岐鎖状のアルカンから3個の水素原子を除いた基などが挙げられる。中でも、炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖状のアルカンから3個の水素原子を除いた基（アルカン-トリイル基）が好ましい。

[0119] 上記式(9)における R^{25} は、フッ素化アルキル基を示す。上記フッ素化ア

ルキル基としては、水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたアルキル基であればよく、特に限定されないが、例えば、上記式（８）における R^{17} として例示したもの等が挙げられる。中でも、上記 R^{25} としては、水素原子の一部がフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましい。

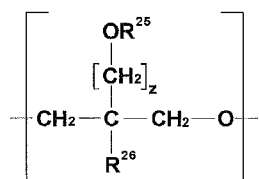
[0120] 上記式（９）における z は、１～３０の整数を示す。中でも、１～１０の整数が好ましい。

[0121] なお、上記含フッ素ポリエーテル系重合体は、繰り返し構造単位として、式（９）で表される構造単位のみを有する重合体であってもよいし、式（９）で表される構造単位以外の構造単位を有する重合体であってもよい。また、上記含フッ素ポリエーテル系重合体は、式（９）で表される構造単位を１種のみ有する重合体であってもよいし、式（９）で表される構造単位を２種以上有する重合体であってもよい。また、式（９）で表される構造単位以外の構造単位を２種以上有する重合体であってもよい。

[0122] 上記含フッ素ポリエーテル系重合体が有していてもよい、式（９）で表される構造単位以外の構造単位としては、特に限定されず、例えば、オキシエチレン単位 $[-OCH_2CH_2-]$ 、オキシプロピレン単位 $[-CH(CH_3)COH_2O-]$ などのオキシアルキレン構造単位などが挙げられる。

[0123] 上記式（９）で表される構造単位の実例としては、例えば、下記式で表される構造単位などが挙げられる。下記式における R^{26} は、水素原子、又は炭素数 １～４の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、 n -ブチル基など）を示す。下記式における R^{25} 、 z は、前記に同じである。

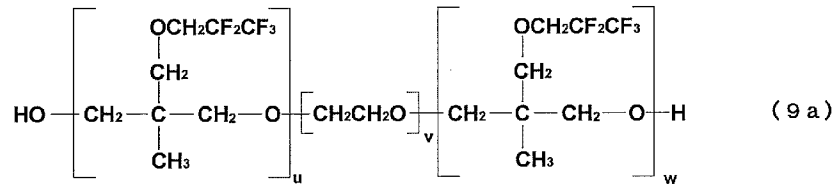
[化22]



[0124] 上記含フッ素ポリエーテル系重合体の具体例としては、例えば、下記式（

9 a) で表される含フッ素ポリエーテル系重合体などが挙げられる。

[化23]



[0125] 式(9a)におけるu、v、及びwは、それぞれ、1～50の整数を示す。中でも、uとwの合計は、2～80の整数が好ましく、より好ましくは4～30の整数、さらに好ましくは6～14の整数である。また、vは、2～50の整数であることが好ましく、より好ましくは5～20の整数である。

[0126] 上記含フッ素ポリエーテル系重合体は、公知乃至慣用の製造方法により得ることができ、その製造方法は特に限定されないが、例えば、重合することにより式(9)で表される構造単位を与えるモノマー(例えば、エポキシ化合物やオキセタン化合物等の環状エーテル化合物など)を重合(例えば、開環重合)させる方法などによって製造することができる。また、上記含フッ素ポリエーテル系重合体としては、市販品を使用することもできる。

[0127] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物におけるレベリング剤の不揮発分の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量(100重量部)に対して、0.1～10重量部が好ましく、より好ましくは0.1～5重量部、さらに好ましくは0.1～4重量部である。レベリング剤の含有量が0.1重量部未満であると、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。一方、レベリング剤の配合量が10重量部を超えると、硬化物の透明性や耐熱性が低下する場合がある。

[0128] 特に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における、上記シリコーン系重合体、上記含フッ素アクリル系重合体、及び上記含フッ素ポリエーテル系重合体の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量(100重量部)に対して

、0.1～10重量部が好ましく、より好ましくは0.1～5重量部、さらに好ましくは0.1～4重量部である。上記シリコン系重合体、上記含フッ素アクリル系重合体、及び上記含フッ素ポリエーテル系重合体の含有量が0.1重量部未満であると、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。一方、含有量が10重量部を超えると、硬化物の透明性や耐熱性が低下する場合がある。なお、「シリコン系重合体、含フッ素アクリル系重合体、及び含フッ素ポリエーテル系重合体の含有量（配合量）」とは、シリコン系重合体、含フッ素アクリル系重合体、及び含フッ素ポリエーテル系重合体のうち2種以上を含む場合には、これらの含有量の合計（合計含有量）を意味する。

[0129] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が上述の特定のレベリング剤を含有する場合には、上記樹脂組成物の硬化物で光半導体素子を封止して得られる光半導体装置は、優れた耐熱性、耐クラック性を発揮し、経時での光度低下（特に、高輝度の光を発する光半導体装置の光度低下）が抑制される。このような効果は、レベリング剤の配合により、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（又はその硬化物）の光半導体素子やパッケージ材（例えば、リフレクター材など）に対する密着性が向上したことによるものと推測される。

[0130] [ポリオール化合物]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに、ポリオール化合物を含むことが好ましい。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記ポリオール化合物を含むことにより、より高度な耐熱性及び耐クラック性を示す硬化物を形成でき、該硬化物を用いて作製した光半導体装置は、経時での光度低下がいっそう生じにくい。上記ポリオール化合物とは、分子内（一分子中）に2個以上の水酸基を有する数平均分子量が200以上の重合体（オリゴマー又はポリマー）であり、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール等が含まれる。なお、上記ポリオール化合物は単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0131] 上記ポリオール化合物が有する水酸基（2個以上の水酸基）は、アルコー

ル性水酸基であってもよいし、フェノール性水酸基であってもよい。また、上記ポリオール化合物が有する水酸基の数（一分子中の水酸基の数）は、2個以上であればよく、特に限定されない。

[0132] 上記ポリオール化合物が有する水酸基（2個以上の水酸基）の位置は、特に限定されないが、硬化剤との反応性の観点で、少なくともポリオールの末端（重合体主鎖の末端）に存在することが好ましく、少なくともポリオールの両末端に存在することが特に好ましい。

[0133] 上記ポリオール化合物は、その他の成分と配合した後に液状の硬化性エポキシ樹脂組成物を形成できればよく、固体であってもよいし、液体であってもよい。

[0134] 上記ポリオール化合物の数平均分子量は、200以上であればよく、特に限定されないが、200～100000が好ましく、より好ましくは300～50000、さらに好ましくは400～40000である。数平均分子量が200未満では、はんだリフロー工程を経た場合に剥離やクラックが発生する場合がある。一方、数平均分子量が100000を超えると、液状の硬化性エポキシ樹脂組成物から析出したり、溶解させることができない場合がある。なお、上記ポリオール化合物の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される、標準ポリスチレン換算の数平均分子量を意味する。

[0135] 上記ポリオール化合物としては、例えば、分子内にエステル骨格（ポリエステル骨格）を有するポリエステルポリオール（ポリエステルポリオールオリゴマーを含む）、分子内にエーテル骨格（ポリエーテル骨格）を有するポリエーテルポリオール（ポリエーテルポリオールオリゴマーを含む）、分子内にカーボネート骨格（ポリカーボネート骨格）を有するポリカーボネートポリオール（ポリカーボネートポリオールオリゴマーを含む）などが挙げられる。上記ポリオール化合物には、その他、例えば、フェノキシ樹脂、エポキシ当量が1000g/eq.を超えるビスフェノール型高分子エポキシ樹脂、水酸基を有するポリブタジエン類、アクリルポリオールなども含まれる

。

[0136] 上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、ポリオール、ポリカルボン酸（多塩基酸）、ヒドロキシカルボン酸の縮合重合（例えば、エステル交換反応）により得られるポリエステルポリオールや、ラクトン類の開環重合により得られるポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0137] 上記ポリエステルポリオールを構成するモノマー成分としてのポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 3, 5-トリメチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサジオール、2, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 2-ジメチロールシクロヘキサン、1, 3-ジメチロールシクロヘキサン、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、1, 12-ドデカンジオール、ポリブタジエンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3-ジヒドロキシアセトン、ヘキシレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジトリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。上記ポリエステルポリオールを構成するモノマー成分としてのポリカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アゼライン酸、クエン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シトラコン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、無水ピロメリット酸、無水トリメ

リット酸などが挙げられる。上記ヒドロキシカルボン酸としては、例えば、乳酸、りんご酸、グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などが挙げられる。上記ラクトン類としては、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0138] 上記ポリエステルポリオールは、公知乃至慣用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、上記ポリオールとポリカルボン酸の縮合重合、上記ヒドロキシカルボン酸の縮合重合、上記ラクトン類の開環重合などにより製造できる。重合の際の条件も特に限定されず、公知乃至慣用の反応条件より適宜選択できる。なお、上記ポリオール、ポリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸としては、公知乃至慣用の誘導体（例えば、ヒドロキシ基がアシル基、アルコキシカルボニル基、有機シリル基、アルコキシアルキル基、オキサシクロアルキル基等で保護された誘導体や、カルボキシ基がアルキルエステル、酸無水物、酸化ハロゲン化物等に誘導された誘導体など）を用いることもできる。

[0139] 上記ポリエステルポリオールとしては、例えば、商品名「プラクセル205」、「プラクセル205H」、「プラクセル205U」、「プラクセル205BA」、「プラクセル208」、「プラクセル210」、「プラクセル210CP」、「プラクセル210BA」、「プラクセル212」、「プラクセル212CP」、「プラクセル220」、「プラクセル220CPB」、「プラクセル220NP1」、「プラクセル220BA」、「プラクセル220ED」、「プラクセル220EB」、「プラクセル220EC」、「プラクセル230」、「プラクセル230CP」、「プラクセル240」、「プラクセル240CP」、「プラクセル210N」、「プラクセル220N」、「プラクセルL205AL」、「プラクセルL208AL」、「プラクセルL212AL」、「プラクセルL220AL」、「プラクセルL230AL」、「プラクセル305」、「プラクセル308」、「プラクセル312」、「プラクセルL312AL」、「プラクセル320」、「プラクセルL320AL」、「プラクセルL330AL」、「プラクセル410」、

「プラクセル410D」、「プラクセル610」、「プラクセルP3403」、「プラクセルCDE9P」（以上、(株)ダイセル製）等の市販品を使用することができる。

[0140] 上記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオール類への環状エーテル化合物の付加反応により得られるポリエーテルポリオール、アルキレンオキシドの開環重合により得られるポリエーテルポリオールなどが挙げられる。

[0141] 上記ポリエーテルポリオールとしては、より具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,2-プロパンジオール（プロピレングリコール）、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール（テトラメチレングリコール）、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,3,5-トリメチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサジオール、2,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-ジメチロールシクロヘキサン、1,3-ジメチロールシクロヘキサン、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、1,12-ドデカンジオール、ポリブタジエンジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,3-ジヒドロキシアセトン、ヘキシレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、ジトリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトールなどのポリオール類の多量体；上記ポリオール類と、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,2-ブチレンオキサイド、1,3-ブチレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン、エピクロロヒドリン等のアルキレンオキサイドとの付加物；テトラヒドロフラン類などの環状エーテルの開環重合体（例えば、ポリテトラメチレングリコール）等が挙げられる。

[0142] 上記ポリエーテルポリオールは、公知乃至慣用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、ポリオール類への環状エーテル化合物の付加反応（開環付加重合）、アルキレンオキシドの開環重合（単重合又は共重合）などにより製造できる。重合の際の条件も特に限定されず、公知乃至慣用の反応条件より適宜選択できる。

[0143] 上記ポリエーテルポリオールとしては、例えば、商品名「PEP-101」（フロイント産業（株）製）、商品名「アデカプルロニックL」、「アデカプルロニックP」、「アデカプルロニックF」、「アデカプルロニックR」、「アデカプルロニックTR」、「アデカPEG」（以上、アデカ（株）製）、商品名「PEG#1000」、「PEG#1500」、「PEG#11000」（以上、日油（株）製）、商品名「ニューポールPE-34」、「ニューポールPE-61」、「ニューポールPE-78」、「ニューポールPE-108」、「PEG-200」、「PEG-600」、「PEG-2000」、「PEG-6000」、「PEG-10000」、「PEG-20000」（以上、三洋化成工業（株）製）、商品名「PTMG1000」、「PTMG1800」、「PTMG2000」（以上、三菱化学（株）製）、「PTMGプレポリマー」（三菱樹脂（株）製）等の市販品を使用することができる。

[0144] 上記ポリカーボネートポリオールとは、分子内に2個以上の水酸基を有するポリカーボネートである。中でも、上記ポリカーボネートポリオールとしては、分子内に2個の末端水酸基を有するポリカーボネートジオールが好ましい。

[0145] 上記ポリカーボネートポリオールは、通常のポリカーボネートポリオールを製造する方法と同じく、ホスゲン法又は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートのようなジアルキルカーボネート又はジフェニルカーボネートを用いるカーボネート交換反応（特開昭62-187725号公報、特開平2-175721号公報、特開平2-49025号公報、特開平3-220233号公報、特開平3-252420号公報等）などにより合成される

。上記ポリカーボネートポリオールにおけるカーボネート結合は熱分解を受けにくいいため、ポリカーボネートポリオールを含む樹脂硬化物は高温高湿下でも優れた安定性を示す。

[0146] 上記ジアルキルカーボネート又はジフェニルカーボネートと共にカーボネート交換反応で用いられるポリオールとしては、例えば、1, 6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 12-ドデカンジオール、ブタジエンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

[0147] 上記ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、商品名「プラクセルCD205PL」、「プラクセルCD205HL」、「プラクセルCD210PL」、「プラクセルCD210HL」、「プラクセルCD220PL」、「プラクセルCD220HL」（以上、(株)ダイセル製）、商品名「UH-CARB50」、「UH-CARB100」、「UH-CARB300」、「UH-CARB90(1/3)」、「UH-CARB90(1/1)」、「UC-CARB100」（以上、宇部興産(株)製）、商品名「PCDL T4671」、「PCDL T4672」、「PCDL T5650J」、「PCDL T5651」、「PCDL T5652」（以上、旭化成ケミカルズ(株)製）等の市販品を使用することができる。

[0148] 上記ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール以外のポリオールとしては、例えば、商品名「YP-50」、「YP-50S」、「YP-55U」、「YP-70」、「ZX-1356-2」、「YPB-43C」、「YPB-43M」、「FX-316」、「FX-310T40」、「FX-280S」、「FX-293」、「YPS-007A30」、「TX-1016」（以上、新日鐵化学(株)製）、商

品名「jER1256」、「jER4250」、「jER4275」（以上、三菱化学（株）製）などのフェノキシ樹脂；商品名「エポトートYD-014」、「エポトートYD-017」、「エポトートYD-019」、「エポトートYD-020G」、「エポトートYD-904」、「エポトートYD-907」、「エポトートYD-6020」（以上、新日鐵化学（株）製）、商品名「jER1007」、「jER1009」、「jER1010」、「jER1005F」、「jER1009F」、「jER1006FS」、「jER1007FS」（以上、三菱化学（株）製）などのエポキシ当量が1000g/eq. を超えるビスフェノール型高分子エポキシ樹脂；商品名「Poly bd R-45HT」、「Poly bd R-15HT」、「Poly ip」、「KRASOL」（以上、出光興産（株）製）、商品名「 α - ω ポリブタジエングリコール G-1000」、「 α - ω ポリブタジエングリコール G-2000」、「 α - ω ポリブタジエングリコール G-3000」（以上、日本曹達（株）製）などの水酸基を有するポリブタジエン類；商品名「ヒタロイド3903」、「ヒタロイド3904」、「ヒタロイド3905」、「ヒタロイド6500」、「ヒタロイド6500B」、「ヒタロイド3018X」（以上、日立化成工業（株）製）、商品名「アクリディックDL-1537」、「アクリディックBL-616」、「アクリディックAL-1157」、「アクリディックA-322」、「アクリディックA-817」、「アクリディックA-870」、「アクリディックA-859-B」、「アクリディックA-829」、「アクリディックA-49-394-IM」（以上、DIC（株）製）、商品名「ダイヤナールSR-1346」、「ダイヤナールSR-1237」、「ダイヤナールAS-1139」（以上、三菱レイヨン（株）製）などのアクリルポリオール等の市販品を使用することができる。

[0149] 上記ポリオール化合物の使用量（含有量）は、特に限定されないが、上記成分（A）、成分（B）、及び成分（C）の合計量（100重量部）に対して、1～50重量部が好ましく、より好ましくは1.5～40重量部、さら

に好ましくは5～30重量部である。ポリオール化合物の含有量が50重量部を超えると、硬化物のT_gが低下し過ぎて、加熱による体積変化が大きくなり、光半導体装置の不点灯等の不具合が起こる場合がある。また、曲げ強度は向上するが透明性が低下する場合がある。ポリオール化合物の含有量が1重量部未満であると、耐リフロー性が低下し、リフロー工程での加熱処理により、光半導体装置においてリードフレームからの封止樹脂の剥離やクラックが発生する場合がある。

[0150] [アクリルブロック共重合体]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに、アクリルブロック共重合体を含むことが好ましい。より詳しくは、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物がアクリルブロック共重合体を含む場合、当該硬化性エポキシ樹脂組成物を用いて製造された光半導体装置は、特に高輝度・高出力の場合であっても光度が低下しにくい傾向にある。即ち、アクリルブロック共重合体を用いることにより、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、より高いレベルの耐熱性、耐光性、及び耐クラック性を発揮できる。

[0151] 上記アクリルブロック共重合体は、アクリル系モノマーを必須のモノマー成分として含有するブロック共重合体である。上記アクリル系モノマーとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ステアリル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル；アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル等の脂環構造を有する(メタ)アクリル酸エステル；メタクリル酸ベンジル等の芳香環を有する(メタ)アクリル酸エステル；メタクリル酸2-トリフルオロエチル等の(メタ)アクリル酸の(フルオロ)アルキルエステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等の分子中にカルボキシル基を有するカルボキシル基含有アクリル単量体；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-

ヒドロキシプロピル、アクリル酸4-ヒドロキシブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸4-ヒドロキシブチル、グリセリンのモノ（メタ）アクリル酸エステル等の分子中に水酸基を有する水酸基含有アクリル単量体；メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸メチルグリシジル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等の分子中にエポキシ基を有するアクリル単量体；アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル等の分子中にアリル基を有するアリル基含有アクリル単量体； γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等の分子中に加水分解性シリル基を有するシラン基含有アクリル単量体；2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収性基を有する紫外線吸収性アクリル単量体などが挙げられる。

[0152] なお、上記アクリルブロック共重合体には、上記アクリル系モノマー以外のモノマーがモノマー成分として用いられていてもよい。上記アクリル系モノマー以外のモノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、イソブテンなどのオレフィンなどが挙げられる。

[0153] 上記アクリルブロック共重合体としては、特に限定されないが、例えば、2つの重合体ブロックからなるジブロック共重合体や、3つの重合体ブロックからなるトリブロック共重合体、4つ以上の重合体ブロックより構成されるマルチブロック共重合体などが挙げられる。

[0154] 中でも、上記アクリルブロック共重合体としては、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性向上の観点で、ガラス転移温度（ T_g ）が低い重合体ブロック（S）（ソフトブロック）と、重合体ブロック（S）よりも高い T_g を有する重合体ブロック（H）（ハードブロック）が交互に並んだブロック共重合体が好ましく、より好ましくは重合体ブロック（S）を中間に有し、その両端に重合体ブロック（H）を有するH-S-H構造のトリブロック共重合体

が好ましい。なお、上記アクリルブロック共重合体の重合体ブロック（S）を構成するポリマーのT_gは、特に限定されないが、30℃未満が好ましい。また、重合体ブロック（H）を構成するポリマーのT_gは、特に限定されないが、30℃以上が好ましい。上記アクリルブロック共重合体が複数の重合体ブロック（H）を有する場合には、それぞれの重合体ブロック（H）が同じ組成を有していてもよいし、異なってもよい。同様に、上記アクリルブロック共重合体が複数の重合体ブロック（S）を有する場合も、それぞれの重合体ブロック（S）が同じ組成を有していてもよいし、異なってもよい。

[0155] 上記アクリルブロック共重合体（上記H-S-H構造のトリブロック共重合体等）における、重合体ブロック（H）を構成するモノマー成分としては、特に限定されないが、例えば、ホモポリマーのT_gが30℃以上であるモノマーが挙げられ、より詳しくは、メタクリル酸メチル、スチレン、アクリルアミド、アクリロニトリルなどが挙げられる。一方、上記アクリルブロック共重合体における、重合体ブロック（S）を構成するモノマー成分としては、特に限定されないが、例えば、ホモポリマーのT_gが30℃未満であるモノマーが挙げられ、より詳しくは、アクリル酸ブチルやアクリル酸2-エチルヘキシル等のアクリル酸C₂₋₁₀アルキルエステル、ブタジエン（1, 4-ブタジエン）などが挙げられる。

[0156] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物におけるアクリルブロック共重合体の好ましい具体例としては、例えば、上記重合体ブロック（S）がブチルアクリレート（BA）を主たるモノマーとして構成された重合体であり、上記重合体ブロック（H）がメチルメタクリレート（MMA）を主たるモノマーとして構成された重合体である、ポリメチルメタクリレート-*block*-ポリブチルアクリレート-*block*-ポリメチルメタクリレートターポリマー（PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMA）等が挙げられる。上記PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMAは、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性向上の点で好ましい。なお、上記PMMA-*b*-PBA-*b*-PMMAは、必要に

応じて、成分（A）及び成分（B）等に対する相溶性向上を目的として、親水性基（例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基など）を有するモノマー、例えば、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸等を、PMMAブロック及び／又はPBAブロックに共重合させたものであってもよい。

[0157] 上記アクリルブロック共重合体の数平均分子量は、特に限定されないが、3000～500000が好ましく、より好ましくは30000～400000である。数平均分子量が3000未満であると、硬化物の強靱性が十分でなく、耐クラック性が低下する場合がある。一方、数平均分子量が500000を超えると、脂環式エポキシ化合物（A）との相溶性が低下し、硬化物の透明性が低下する場合がある。

[0158] 上記アクリルブロック共重合体は、公知乃至慣用のブロック共重合体の製造方法により製造することができる。上記アクリルブロック共重合体の製造方法としては、中でも、アクリルブロック共重合体の分子量、分子量分布及び末端構造などを制御のしやすさの観点で、リビング重合（リビングラジカル重合、リビングアニオン重合、リビングカチオン重合など）が好ましい。上記リビング重合は公知乃至慣用の方法により実施可能である。

[0159] また、上記アクリルブロック共重合体としては、例えば、商品名「ナノストレングス M52N」、「ナノストレングス M22N」、「ナノストレングス M51」、「ナノストレングス M52」、「ナノストレングス M53」（アルケマ製、PMMA-b-PBA-b-PMMA）、商品名「ナノストレングス E21」、「ナノストレングス E41」（アルケマ製、PSt（ポリスチレン）-b-PBA-b-PMMA）などの市販品を使用することもできる。

[0160] 上記アクリルブロック共重合体の使用量（含有量）としては、特に限定されないが、上記成分（A）、成分（B）、及び成分（C）の合計量（100重量部）に対して、1～30重量部が好ましく、より好ましくは3～15重量部、さらに好ましくは5～10重量部である。アクリルブロック共重合体

の使用量が1重量部未満であると、硬化物の強靱性が十分でなく、耐熱性、耐光性が低下する場合がある。一方、アクリルブロック共重合体の使用量が30重量部を超えると、脂環式エポキシ化合物(A)との相溶性が低下し、硬化物の透明性が低下する場合がある。

[0161] [ゴム粒子]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに、ゴム粒子を含んでもよい。上記ゴム粒子としては、例えば、粒子状NBR（アクリロニトリル-ブタジエンゴム）、反応性末端カルボキシル基NBR（CTBN）、メタルフリーNBR、粒子状SBR（スチレン-ブタジエンゴム）などのゴム粒子が挙げられる。上記ゴム粒子としては、ゴム弾性を有するコア部分と、該コア部分を被覆する少なくとも1層のシェル層とからなる多層構造（コアシェル構造）を有するゴム粒子が好ましい。上記ゴム粒子は、特に、（メタ）アクリル酸エステルを必須モノマー成分とするポリマー（重合体）で構成されており、表面に脂環式エポキシ化合物(A)などのエポキシ基を有する化合物と反応し得る官能基としてヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基（ヒドロキシル基及びカルボキシル基のいずれか一方又は両方）を有するゴム粒子が好ましい。上記ゴム粒子の表面にヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基が存在しない場合、冷熱サイクル等の熱衝撃により硬化物が白濁して透明性が低下するため好ましくない。

[0162] 上記ゴム粒子におけるゴム弾性を有するコア部分を構成するポリマーは、特に限定されないが、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステルを必須のモノマー成分とすることが好ましい。上記ゴム弾性を有するコア部分を構成するポリマーは、その他、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル、ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン、エチレン、プロピレン、イソブテンなどをモノマー成分として含んでもよい。

[0163] 中でも、上記ゴム弾性を有するコア部分を構成するポリマーは、モノマー

成分として、(メタ)アクリル酸エステルと共に、芳香族ビニル、ニトリル、及び共役ジエンからなる群より選択された1種又は2種以上を組み合わせることで含むことが好ましい。即ち、上記コア部分を構成するポリマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル/芳香族ビニル、(メタ)アクリル酸エステル/共役ジエン等の二元共重合体；(メタ)アクリル酸エステル/芳香族ビニル/共役ジエン等の三元共重合体などが挙げられる。なお、上記コア部分を構成するポリマーには、ポリジメチルシロキサンやポリフェニルメチルシロキサンなどのシリコンやポリウレタン等が含まれていてもよい。

[0164] 上記コア部分を構成するポリマーは、その他のモノマー成分として、ジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ブチレングリコールジアクリレートなどの1モノマー(1分子)中に2以上の反応性官能基を有する反応性架橋モノマーを含有していてもよい。

[0165] 上記ゴム粒子のコア部分は、中でも、(メタ)アクリル酸エステル/芳香族ビニルの二元共重合体(特に、アクリル酸ブチル/スチレン)より構成されたコア部分であることが、ゴム粒子の屈折率を容易に調整できる点で好ましい。

[0166] 上記ゴム粒子のコア部分は、通常用いられる方法で製造することができ、例えば、上記モノマーを乳化重合法により重合する方法などにより製造することができる。乳化重合法においては、上記モノマーの全量を一括して仕込んで重合してもよく、上記モノマーの一部を重合した後、残りを連続的に又は断続的に添加して重合してもよく、さらに、シード粒子を使用する重合方法を使用してもよい。

[0167] 上記ゴム粒子のシェル層を構成するポリマーは、上記コア部分を構成するポリマーとは異種のポリマーであることが好ましい。また、上述のように、上記シェル層は、脂環式エポキシ化合物(A)などのエポキシ基を有する化合物と反応し得る官能基としてヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基を

有することが好ましい。これにより、特に、脂環式エポキシ化合物（A）との界面で接着性を向上させることができ、該シェル層を有するゴム粒子を含む硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物に対して、優れた耐クラック性を発揮させることができる。また、硬化物のガラス転移温度の低下を防止することもできる。

[0168] 上記シェル層を構成するポリマーは、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルなどの（メタ）アクリル酸エステルを必須のモノマー成分として含むことが好ましい。例えば、上記コア部分における（メタ）アクリル酸エステルとしてアクリル酸ブチルを用いた場合、シェル層を構成するポリマーのモノマー成分として、アクリル酸ブチル以外の（メタ）アクリル酸エステル（例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、メタクリル酸ブチルなど）を使用することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル以外に含んでいてもよいモノマー成分としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル（芳香族ビニル化合物）、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリルなどが挙げられる。上記ゴム粒子においては、シェル層を構成するモノマー成分として、（メタ）アクリル酸エステルと共に、上記モノマーを単独で、又は2種以上を組み合わせる含むことが好ましく、特に、少なくとも芳香族ビニルを含むことが、上記ゴム粒子の屈折率を容易に調整できる点で好ましい。

[0169] さらに、上記シェル層を構成するポリマーは、モノマー成分として、脂環式エポキシ化合物（A）などのエポキシ基を有する化合物と反応し得る官能基としてのヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を形成するために、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートや、（メタ）アクリル酸などの α 、 β -不飽和酸、マレイン酸無水物などの α 、 β -不飽和酸無水物などのモノマーを含有することが好ましい。

[0170] 上記ゴム粒子におけるシェル層を構成するポリマーは、モノマー成分とし

て、(メタ)アクリル酸エステルと共に、上記モノマーから選択された1種又は2種以上を組み合わせることで含むことが好ましい。即ち、上記シェル層は、例えば、(メタ)アクリル酸エステル/芳香族ビニル/ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸エステル/芳香族ビニル/ α , β -不飽和酸等の三元共重合体などから構成されたシェル層であることが好ましい。

[0171] また、上記シェル層を構成するポリマーは、その他のモノマー成分として、コア部分と同様に、上記モノマーの他にジビニルベンゼン、アリル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジアリルマレエート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ブチレングリコールジアクリレートなどの1モノマー(1分子)中に2以上の反応性官能基を有する反応性架橋モノマーを含有していてもよい。

[0172] 上記ゴム粒子(コアシェル構造を有するゴム粒子)は、上記コア部分をシェル層により被覆することで得られる。上記コア部分をシェル層で被覆する方法としては、例えば、上記方法により得られたゴム弾性を有するコア部分の表面に、シェル層を構成する共重合体を塗布することにより被覆する方法、上記方法により得られたゴム弾性を有するコア部分を幹成分とし、シェル層を構成する各成分を枝成分としてグラフト重合する方法などを挙げることができる。

[0173] 上記ゴム粒子の平均粒子径は、特に限定されないが、10~500nmが好ましく、より好ましくは20~400nmである。また、上記ゴム粒子の最大粒子径は、特に限定されないが、50~1000nmが好ましく、より好ましくは100~800nmである。平均粒子径が500nmを上回ると、又は、最大粒子径が1000nmを上回ると、硬化物におけるゴム粒子の分散性が低下し、耐クラック性が低下する場合がある。一方、平均粒子径が10nmを下回ると、又は、最大粒子径が50nmを下回ると、硬化物の耐クラック性向上の効果が得られにくくなる場合がある。

[0174] 上記ゴム粒子の屈折率は、特に限定されないが、1.40~1.60が好

ましく、より好ましくは1.42～1.58である。また、ゴム粒子の屈折率と、該ゴム粒子を含む硬化性エポキシ樹脂組成物（本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物）を硬化して得られる硬化物の屈折率との差は±0.03以内であることが好ましい。屈折率の差が±0.03を上回ると、硬化物の透明性が低下し、時には白濁して、光半導体装置の光度が低下する傾向があり、光半導体装置の機能を消失させてしまう場合がある。

[0175] ゴム粒子の屈折率は、例えば、ゴム粒子1gを型に注型して210℃、4MPaで圧縮成形し、厚さ1mmの平板を得、得られた平板から、縦20mm×横6mmの試験片を切り出し、中間液としてモノブロモナフタレンを使用してプリズムと該試験片とを密着させた状態で、多波長アッペ屈折計（商品名「DR-M2」、（株）アタゴ製）を使用し、20℃、ナトリウムD線での屈折率を測定することにより求めることができる。

[0176] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の屈折率は、例えば、下記光半導体装置の項に記載の加熱硬化方法により得られた硬化物から、縦20mm×横6mm×厚さ1mmの試験片を切り出し、中間液としてモノブロモナフタレンを使用してプリズムと該試験片とを密着させた状態で、多波長アッペ屈折計（商品名「DR-M2」、（株）アタゴ製）を使用し、20℃、ナトリウムD線での屈折率を測定することにより求めることができる。

[0177] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における上記ゴム粒子の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量（100重量部）に対して、0.5～30重量部が好ましく、より好ましくは1～20重量部である。ゴム粒子の含有量が0.5重量部を下回ると、硬化物の耐クラック性が低下する傾向がある。一方、ゴム粒子の含有量が30重量部を上回ると、硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

[0178] [添加剤]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記以外にも、本発明の効果を損なわない範囲内で各種添加剤を使用することができる。添加剤として、例え

ば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの水酸基を有する化合物（上述のポリオール化合物を除く）を使用すると、反応（硬化反応）を緩やかに進行させることができる。その他にも、粘度や透明性を損なわない範囲内で、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、界面活性剤、シリカ、アルミナなどの無機充填剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体、離型剤などの慣用の添加剤を使用することができる。

[0179] <硬化性エポキシ樹脂組成物の調製方法>

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述の脂環式エポキシ化合物（A）と、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）と、脂環式ポリエステル樹脂（D）と、硬化剤（E）及び硬化促進剤（G）、又は、硬化触媒（F）とを含んでいればよく、その調製方法は特に限定されない。例えば、脂環式エポキシ化合物（A）、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）等のエポキシ基を有する化合物を必須成分として含む α 剤と、硬化剤（E）及び硬化促進剤（G）、又は、硬化触媒（F）を必須成分として含む β 剤とを別々に調製し、当該 α 剤と β 剤とを所定の割合で攪拌・混合し、必要に応じて真空下で脱泡する方法により調製することができる。なお、脂環式ポリエステル樹脂（D）は、あらかじめ α 剤及び／又は β 剤の構成成分として混合（配合）しておいてもよいし、 α 剤と β 剤とを混合する際に α 剤、 β 剤以外の第三成分として配合してもよい。

[0180] 上記 α 剤を調製する際の攪拌・混合時の温度は、特に限定されないが、30～150℃が好ましく、より好ましくは35～130℃である。また、上記 β 剤（2以上の成分より構成される場合）を調製する際の攪拌・混合時の温度は、特に限定されないが、30～100℃が好ましく、より好ましくは35～80℃である。攪拌・混合には公知の装置、例えば、自転公転型ミキ

サー、プラネタリーミキサー、ニーダー、ディソルバーなどを使用できる。

[0181] 特に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が硬化剤（E）を必須成分として含む場合には、均一な組成物を得る観点で、脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化剤（E）とをあらかじめ混合してこれらの混合物（脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化剤（E）の混合物）を得た後、該混合物に硬化促進剤（G）やその他の添加剤を配合してβ剤を調製し、引き続き、該β剤とα剤を混合することにより調製することが好ましい。脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化剤（E）を混合する際の温度は、特に限定されないが、60～130℃が好ましく、より好ましくは90～120℃である。混合時間は、特に限定されないが、30～100分間が好ましく、より好ましくは45～80分間である。混合は、特に限定されないが、窒素雰囲気下で行うことが好ましい。また、混合には、上述の公知の装置を使用できる。

[0182] 脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化剤（E）を混合した後は、特に限定されないが、さらに適宜な化学処理（例えば、水素添加や脂環式ポリエステルの末端変性など）等を施してもよい。なお、上記脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化剤（E）の混合物においては、硬化剤（E）の一部が脂環式ポリエステル樹脂（D）（例えば、脂環式ポリエステルの水酸基など）と反応していてもよい。

[0183] 上述の脂環式ポリエステル樹脂（D）と硬化剤（E）の混合物として、例えば、「HN-7200」（日立化成工業（株）製）、「HN-5700」（日立化成工業（株）製）などの市販品を用いることもできる。

[0184] <硬化物>

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させることにより、透明性、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性などの諸物性に優れた硬化物を得ることができる。硬化の際の加熱温度（硬化温度）としては、特に限定されないが、45～200℃が好ましく、より好ましくは100～190℃、さらに好ましくは100～180℃である。また、硬化の際に加熱する時間（硬化時間）としては、特に限定されないが、30～600分が好ましく、より好まし

くは45～540分、さらに好ましくは60～480分である。硬化温度が低すぎる場合、及び／又は、硬化時間が短すぎる場合は、硬化が不十分となる場合がある。一方、硬化温度が高すぎる場合、及び／又は、硬化時間が長すぎる場合は、樹脂成分の分解が起こる場合がある。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度を高くした場合は硬化時間を短く、硬化温度を低くした場合は硬化時間を長くする等により、適宜調整することができる。

[0185] <光半導体封止用樹脂組成物>

本発明の光半導体封止用樹脂組成物は、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物からなる。本発明の光半導体封止用樹脂組成物を用いることにより、透明性、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性などの諸物性に優れた硬化物により光半導体素子が封止された、光度が経時で低下しにくい光半導体装置を得ることができる。上記光半導体装置は、特に、高出力、高輝度の光半導体素子を備える場合であっても、光度が経時で低下しにくい。

[0186] <光半導体装置>

本発明の光半導体装置は、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（光半導体封止用樹脂組成物）で光半導体素子を封止することにより得られる。光半導体素子の封止は、硬化性エポキシ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行う。これにより、硬化性エポキシ樹脂組成物によって光半導体素子が封止されてなる光半導体装置が得られる。封止の際の硬化温度と硬化時間としては、例えば、上記硬化物を形成する際と同様の条件を採用することができる。

[0187] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記の光半導体素子の封止用途（光半導体封止用）に限定されず、例えば、接着剤、電気絶縁材、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリなどの用途にも好ましく使用することができる。

実施例

[0188] 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。なお、表2、表3におけるシリコン系レベリング剤（「BYK-300」、「ACFS 180」）、フッ素系レベリング剤（「BYK-340」、「AC 110a」）の配合量は、商品としての量（商品そのものの量）を示す。

[0189] 製造例1

（エポキシ樹脂の製造：実施例1～12、比較例1～6）

モノアリルジグリシジルイソシアヌレート（商品名「MA-DGIC」、四国化成工業（株））、脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド2021P」、（株）ダイセル製；商品名「EHPE3150」、（株）ダイセル製）、分子内に2個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（商品名「X-40-2678」、信越化学工業（株）製）、分子内に3個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（商品名「X-40-2720」、信越化学工業（株）製）、分子内に4個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（商品名「X-40-2670」、信越化学工業（株）製）を、表1に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って混合し（実施例1～12の場合は、80℃で1時間攪拌することでモノアリルジグリシジルイソシアヌレートを溶解させた）、エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。なお、表1における「-」は、当該成分の配合を行わなかったことを示し、表2、表3においても同様である。

[0190] 製造例2

（硬化剤を少なくとも含む硬化剤組成物（以下、「K剤」と称する）の製造：実施例1～12、比較例1～6）

硬化剤（酸無水物）（商品名「リカシッド MH-700」、日立化成工業（株）製）、硬化剤（酸無水物）と脂環式ポリエステル樹脂の混合物（商品名「HN-7200」、日立化成工業（株）製）、硬化剤（酸無水物）と脂環式ポリエステル樹脂の混合物（商品名「HN-5700」、日立化成工業（株）製）、硬化促進剤（商品名「U-CAT 18X」、サンアプロ（

株)製)、添加剤(商品名「エチレングリコール」、和光純薬工業(株)製)を、表1に示す配合処方(配合割合)に従って、自公転式攪拌装置(商品名「あわとり練太郎AR-250」、(株)シンキー製)を使用して均一に混合し、脱泡してK剤を得た。

[0191] 実施例1~12、比較例1~6

(硬化性エポキシ樹脂組成物の製造)

表1に示す配合処方(単位:重量部)となるように、製造例1で得られたエポキシ樹脂、製造例2で得られたK剤を、自公転式攪拌装置(商品名「あわとり練太郎AR-250」、(株)シンキー製)を使用して均一に混合し、脱泡して硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0192] (光半導体装置の製造)

上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を、図1に示す光半導体のリードフレーム(InGaN素子、3.5mm×2.8mm)に注型した後、120℃のオーブン(樹脂硬化オーブン)で5時間加熱し、硬化した樹脂(硬化物)で光半導体素子を封止した光半導体装置を得た。なお、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、102は光半導体素子、103はボンディングワイヤ、104は透明封止樹脂(硬化物)を示す。

[0193] 製造例3

(ゴム粒子の製造)

還流冷却器付きの1L重合容器に、イオン交換水500g、及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.68gを仕込み、窒素気流下に攪拌しながら、80℃に昇温した。ここに、コア部分を形成するために必要とする量の約5重量%分に該当するアクリル酸ブチル9.5g、スチレン2.57g、及びジビニルベンゼン0.39gからなる単量体混合物を一括添加し、20分間攪拌して乳化させた後、ペルオキシ二硫酸カリウム9.5mgを添加し、1時間攪拌して最初のシード重合を行い、続いて、ペルオキシ二硫酸カリウム180.5mgを添加し、5分間攪拌した。ここに、コア部分を形成す

るために必要とする量の残り（約95重量%分）のアクリル酸ブチル180.5g、スチレン48.89g、ジビニルベンゼン7.33gにジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.95gを溶解させてなる単量体混合物を2時間かけて連続的に添加し、2度目のシード重合を行い、その後、1時間熟成してコア部分を得た。

次いで、ペルオキシ二硫酸カリウム60mgを添加して5分間攪拌し、ここに、メタクリル酸メチル60g、アクリル酸1.5g、及びアリルメタクリレート0.3gにジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.3gを溶解させてなる単量体混合物を30分かけて連続的に添加し、シード重合を行った。その後、1時間熟成し、コア部分を被覆するシェル層を形成した。

次いで、室温（25℃）まで冷却し、目開き120μmのプラスチック製網で濾過することにより、コアシェル構造を有するゴム粒子を含むラテックスを得た。得られたラテックスをマイナス30℃で凍結し、吸引濾過器で脱水洗浄した後、60℃で一昼夜送風乾燥してゴム粒子を得た。得られたゴム粒子の平均粒子径は254nm、最大粒子径は486nmであった。

[0194] なお、ゴム粒子の平均粒子径、最大粒子径は、動的光散乱法を測定原理とした「Nanotracs™」形式のナノトラック粒度分布測定装置（商品名「UPA-EX150」、日機装（株）製）を使用して下記試料を測定し、得られた粒度分布曲線において、累積カーブが50%となる時点の粒子径である累積平均径を平均粒子径、粒度分布測定結果の頻度（%）が0.00%を超えた時点の最大の粒子径を最大粒子径とした。なお、製造例4で得たゴム粒子分散エポキシ化合物1重量部をテトラヒドロフラン20重量部に分散させたものを試料として用いた。

[0195] 製造例4

（ゴム粒子分散エポキシ化合物の製造）

製造例3で得られたゴム粒子10重量部を、窒素気流下、60℃に加温した状態でディゾルバー（1000rpm、60分間）を使用して、セロキサイド2021P（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキ

シ) シクロヘキサンカルボキシレート、(株)ダイセル製) 56重量部に分散させ、真空脱泡して、ゴム粒子分散エポキシ化合物(25℃での粘度: 834 mPa·s)を得た。

なお、上記ゴム粒子分散エポキシ化合物(ゴム粒子10重量部をセロキサイド2021P((株)ダイセル製)56重量部に分散させたもの)の粘度(25℃における粘度)は、デジタル粘度計(商品名「DVU-EII型」、(株)トキメック製)を使用して測定した。

[0196] 製造例5

(エポキシ樹脂の製造: 実施例13~28)

モノアリルジグリシジルイソシアヌレート(商品名「MA-DGIC」、四国化成工業(株))、脂環式エポキシ化合物(商品名「セロキサイド2021P」、(株)ダイセル製)、分子内に2個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(商品名「X-40-2678」、信越化学工業(株)製)、分子内に3個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(商品名「X-40-2720」、信越化学工業(株)製)、分子内に4個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(商品名「X-40-2670」、信越化学工業(株)製)、シリコーン系レベリング剤(商品名「BYK-300」、ビッケミー・ジャパン(株)製;商品名「AC FS 180」、Algin Chemie製)、フッ素系レベリング剤(商品名「BYK-340」、ビッケミー・ジャパン(株)製;商品名「AC 110a」、Algin Chemie製)、ポリカーボネートジオール(商品名「プラクセル CD220PL」、(株)ダイセル製)、ポリテトラメチレンエーテルグリコール(商品名「PTMG2000」、三菱化学(株)製)、ポリカプロラクトンポリオール(商品名「プラクセル 308」、(株)ダイセル製)、フェノキシ樹脂(商品名「YP-70」、新日鐵化学(株)製)、水酸基含有長鎖エポキシ樹脂(商品名「エポトートYD-6020」、新日鐵化学(株)製)、アクリルブロック共重合体(商品名「ナノストレンクス M52N」、アルケマ製)、製造例4で得られたゴム粒子分散エポキシ化合物を、表2に示す配

合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って混合し、80℃で1時間攪拌することでモノアリルジグリシジルイソシアヌレート（商品名「MA-DGIC」、四国化成工業（株））を溶解させ、エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。

[0197] 製造例6

（K剤の製造：実施例13～28）

硬化剤（酸無水物）と脂環式ポリエステル樹脂の混合物（商品名「HN-7200」、日立化成工業（株）製）、硬化促進剤（商品名「UCAT18X」、サンアプロ（株）製）、添加剤（商品名「エチレングリコール」、和光純薬工業（株）製）を、表2に示す配合処方（配合割合）に従って、自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎AR-250」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し、脱泡してK剤を得た。

[0198] 実施例13～28

（硬化性エポキシ樹脂組成物の製造）

表2に示す配合処方（単位：重量部）となるように、製造例5で得られたエポキシ樹脂、製造例6で得られたK剤を、自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎AR-250」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し、脱泡して硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0199] （光半導体装置の製造）

上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を、図1に示す光半導体のリードフレーム（InGaN素子、3.5mm×2.8mm）に注型した後、120℃のオーブン（樹脂硬化オーブン）で5時間加熱し、硬化した樹脂（硬化物）で光半導体素子を封止した光半導体装置を得た。

[0200] 製造例7

（エポキシ樹脂の製造：実施例29～43、比較例7～11）

モノアリルジグリシジルイソシアヌレート（商品名「MA-DGIC」、四国化成工業（株））、脂環式エポキシ化合物（商品名「セロキサイド2021P」、（株）ダイセル製；商品名「EHPE3150」、（株）ダイセル製）、分子内に2個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（商品名「X

−40−2678」、信越化学工業（株）製）、分子内に3個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（商品名「X−40−2720」、信越化学工業（株）製）、分子内に4個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（商品名「X−40−2670」、信越化学工業（株）製）、シリコーン系レベリング剤（商品名「BYK−300」、ビッケミー・ジャパン（株）製；商品名「AC FS 180」、Algin Chemie製）、フッ素系レベリング剤（商品名「BYK−340」、ビッケミー・ジャパン（株）製；商品名「AC 110a」、Algin Chemie製）、ポリカーボネートジオール（商品名「プラクセル CD220PL」、（株）ダイセル製）、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（商品名「PTMG2000」、三菱化学（株）製）、ポリカプロラクトンポリオール（商品名「プラクセル308」、（株）ダイセル製）、フェノキシ樹脂（商品名「YP−70」、新日鐵化学（株）製）、水酸基含有長鎖エポキシ樹脂（商品名「エポトートYD−6020」、新日鐵化学（株）製）、アクリルブロック共重合体（商品名「ナノストレンクス M52N」、アルケマ製）、製造例4で得られたゴム粒子分散エポキシ化合物を、表3に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って混合し（実施例29〜43の場合は、80℃で1時間攪拌することでモノアリルジグリシジルイソシアヌレートを溶解させた）、エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。

[0201] 製造例8

（脂環式ポリエステル樹脂の製造：実施例29〜43、比較例9〜11）

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた反応容器に、1,4−シクロヘキサンジカルボン酸（東京化成工業（株）製）172重量部、ネオペンチルグリコール（東京化成工業（株）製）208重量部、テトラブチルチタネート（和光純薬工業（株）製）0.1重量部を仕込んで、160℃になるまで加熱し、さらに160℃から250℃まで4時間かけて昇温した。次いで、1時間かけて5mmHgまで減圧し、さらに0.3mmHg以下まで減圧してから250℃で1時間反応させ、脂環式ポリエステル樹脂を得た。

[0202] 実施例 29～43、比較例 7～11

(硬化性エポキシ樹脂組成物の製造)

表 3 に示す配合処方 (単位 : 重量部) となるように、製造例 7 で得られたエポキシ樹脂、製造例 8 で得られた脂環式ポリエステル樹脂、硬化触媒 (商品名「サンエイド S I - 1 0 0 L」、三新化学工業 (株) 製) を、自公転式攪拌装置 (商品名「あわとり練太郎 A R - 2 5 0」、(株) シンキー製) を使用して均一に混合し、脱泡して硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0203] (光半導体装置の製造)

上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を、図 1 に示す光半導体のリードフレーム (InGa N 素子、3.5 mm × 2.8 mm) に注型した後、120 °C のオーブン (樹脂硬化オーブン) で 5 時間加熱し、硬化した樹脂 (硬化物) で光半導体素子を封止した光半導体装置を得た。

[0204] <評価>

実施例及び比較例で得られた光半導体装置について、以下の方法で評価試験を行った。

[0205] [通電試験]

実施例及び比較例で得られた光半導体装置の全光束を全光束測定機を用いて測定し、これを「初期 (0 時間) の全光束 (lm)」とした。さらに、85 °C の恒温槽内で 100 時間、上記光半導体装置に 60 mA の電流を継続的に流した後の全光束を測定し、これを「100 時間後の全光束 (lm)」とした。そして、次式より光度保持率を算出した。結果を表 1～3 の「光度保持率」の欄に示す。

{光度保持率 (%)}

= {100 時間後の全光束 (lm)} / {初期 (0 時間) の全光束 (lm)} × 100

[0206] [はんだ耐熱性試験]

実施例及び比較例で得られた光半導体装置 (各硬化性エポキシ樹脂組成物につき 2 個用いた) を、30 °C、70 % RH の条件下で 168 時間静置して

吸湿させた。次いで、上記光半導体装置をリフロー炉に入れ、下記加熱条件にて加熱した。その後、上記光半導体装置を室温環境下に取り出して放冷した後、再度リフロー炉に入れて同条件で加熱した。即ち、当該はんだ耐熱性試験においては、光半導体装置に対して下記加熱条件による熱履歴を二度与えた。

[加熱条件（光半導体装置の表面温度基準）]

(1) 予備加熱：150～190℃で60～120秒

(2) 予備加熱後の本加熱：217℃以上で60～150秒、最高温度260℃

但し、予備加熱から本加熱に移行する際の昇温速度は最大で3℃/秒に制御した。

図2には、リフロー炉による加熱の際の光半導体装置の表面温度プロファイル（二度の加熱のうち一方の加熱における温度プロファイル）の一例を示す。

その後、光半導体装置の封止樹脂（硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物）に生じたクラックの長さを、デジタルマイクロスコープ（VHX-900、（株）キーエンス製）を使用して観察し、光半導体装置2個のうち長さが90μm以上のクラックを有する光半導体装置の個数を計測した。結果を表1～3の「はんだ耐熱性試験」の欄に示す。

[0207] [熱衝撃試験]

実施例及び比較例で得られた光半導体装置（各硬化性エポキシ樹脂組成物につき2個用いた）に対し、-40℃の雰囲気下に30分曝露し、続いて、100℃の雰囲気下に30分曝露することを1サイクルとした熱衝撃を、熱衝撃試験機を用いて200サイクル分与えた。その後、光半導体装置の封止樹脂（硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物）に生じたクラックの長さを、デジタルマイクロスコープ（VHX-900、（株）キーエンス製）を使用して観察し、光半導体装置2個のうち長さが90μm以上のクラックを有する光半導体装置の個数を計測した。結果を表1～3の「熱衝撃試験」の欄に示す。

す。

[0208] [総合判定]

通電試験において光度保持率が90%以上であり、なおかつ、はんだ耐熱性試験と熱衝撃試験において共に、長さ90 μ m以上のクラックが生じた光半導体装置の個数が0個となったものを、総合判定○（良好）とした。これ以外のものを総合判定×（不良）とした。結果を表1～3の「総合判定」の欄に示す。

[0209]

[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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
硬化性エポキシ樹脂 組成物	エポキシ樹脂 [重量部]	72	56	56	40	72	56	56	40	72	56	56	40	100	-	-	-	-	-
		18	14	14	10	18	14	14	10	18	14	14	10	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
		10	30	30	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-
		-	-	-	-	10	30	30	50	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	10	30	30	50	-	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	130	130	-	-	-	-
		130	130	-	130	130	130	-	130	130	130	130	-	130	-	130	-	130	130
		-	-	130	-	-	-	130	-	-	-	-	130	-	-	-	130	-	-
		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化物 (光半導体装置)	光度保持率[%]	92	94	94	96	91	92	94	95	90	91	93	93	70	68	86	85	85	86
	はんだ耐熱性試験[個数]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	0	0
	薬価率試験[個数]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
	総合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

(表 1)

[0210] [表2]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
硬化性エポキシ樹脂 組成物	硬化性エポキシ樹脂 [重量部]	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56
	CEL2021P	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
	MA-DGIC	30	-	-	30	30	30	30	-	-	30	30	30	30	30	30	30
	X-40-2678	-	30	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	X-40-2720	-	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-
	X-40-2670	1	1	1	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-
	BYK-300	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AC FS 180	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	BYK-340	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AC 110a	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	PTMG2000	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-	-	-	-
	7799K308	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
	YP-70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-
	エポト-YD-6020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-
CD220PL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-	-	
M59N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	
ゴム粒子	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	
硬化剤組成物 (K剤) [重量部]	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
エポシグリコール	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
U-CAT 18X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化物 (光半導体装置)	95	97	96	98	99	100	100	96	85	94	97	97	98	95	98	96	97
光酸保持率[%] (主成分耐熱性試験[個数])	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
熱衝撃試験[個数]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
総合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0211]

[0212] なお、実施例及び比較例で使用した成分は、以下の通りである。

[エポキシ樹脂]

CEL2021P (セロキサイド 2021P) : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル (3, 4-エポキシ) シクロヘキサンカルボキシレート、(株)ダイセル製

EHPE3150 : 2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) -1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル) シクロヘキセン付加物、(株)ダイセル製

MA-DGIC : モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、四国化成工業 (株) 製

X-40-2678 : 分子内に2個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体、信越化学工業 (株) 製

X-40-2720 : 分子内に3個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体、信越化学工業 (株) 製

X-40-2670 : 分子内に4個のエポキシ基を有するシロキサン誘導体、信越化学工業 (株) 製

[レベリング剤]

BYK-300 : シリコン系レベリング剤、ビッケミー・ジャパン (株) 製

AC FS 180 : シリコン系レベリング剤、Algin Chemie 製

BYK-340 : フッ素系レベリング剤、ビッケミー・ジャパン (株) 製

AC 110a : フッ素系レベリング剤、Algin Chemie 製

[ポリオール化合物]

CD220PL (プラクセル CD220PL) : ポリカーボネートジオール、(株)ダイセル製

PTMG2000 : ポリテトラメチレンエーテルグリコール、三菱化学

(株) 製

プラクセル308 : ポリカプロラクトンポリオール、(株) ダイセル製

YP-70 : フェノキシ樹脂、新日鐵化学(株) 製

エポトートYD-6020 : 水酸基含有長鎖エポキシ樹脂、新日鐵化学

(株) 製

[アクリルブロック共重合体]

M52N (ナノストレングス M52N) : アクリルブロック共重合体
、アルケマ製

[K剤]

MH-700 (リカシッド MH-700) : 4-メチルヘキサヒドロ
無水フタル酸/ヘキサヒドロ無水フタル酸=70/30、新日本理化(株)
製

HN-7200 : 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸と脂環式ポリエ
ステル樹脂の混合物、日立化成工業(株) 製

HN-5700 : 4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸/3-メチルヘ
キサヒドロ無水フタル酸=70/30と脂環式ポリエステル樹脂の混合物、
日立化成工業(株) 製

U-CAT 18X : 硬化促進剤、サンアプロ(株) 製

エチレングリコール : 和光純薬工業(株) 製

[硬化触媒]

サンエイド SI-100L : アリールスルホニウム塩、三新化学工業
(株) 製

[0213] 試験機器

・樹脂硬化オーブン

エスペック(株) 製、「GPHH-201」

・恒温槽

エスペック(株) 製、「小型高温チャンバー ST-120B1」

・全光束測定機

米国オプトロニックラボラトリーズ製、「マルチ分光放射測定システム
OL771」

・熱衝撃試験機

エスペック（株）製、「小型冷熱衝撃装置 TSE-11-A」

・リフロー炉

日本アントム（株）製、「UNI-5016F」

符号の説明

- [0214] 100：リフレクター（光反射用樹脂組成物）
101：金属配線
102：光半導体素子
103：ボンディングワイヤ
104：透明封止樹脂

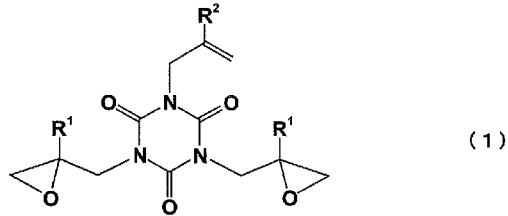
産業上の利用可能性

- [0215] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記の光半導体素子の封止用途（光半導体封止用）に好ましく使用できる。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、その他、例えば、接着剤、電気絶縁材、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリなどの用途にも好ましく使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] 脂環式エポキシ化合物 (A) と、下記式 (1)

[化1]

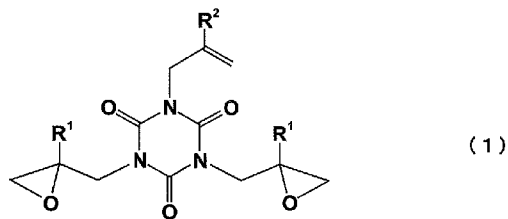


[式中、R¹及びR²は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す]

で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体 (C) と、脂環式ポリエステル樹脂 (D) と、硬化剤 (E) と、硬化促進剤 (G) とを含むことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項2] 脂環式エポキシ化合物 (A) と、下記式 (1)

[化2]



[式中、R¹及びR²は水素原子または炭素数1～8のアルキル基を示す]

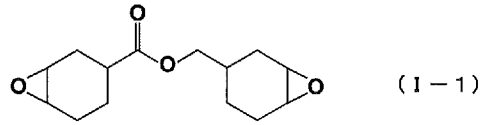
で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体 (C) と、脂環式ポリエステル樹脂 (D) と、硬化触媒 (F) とを含むことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項3] 前記脂環式エポキシ化合物 (A) が、シクロヘキセンオキシド基を有する脂環式エポキシ化合物である請求項1又は2に記載の硬化性エ

ポキシ樹脂組成物。

[請求項4] 前記脂環式エポキシ化合物 (A) が、下記式 (1-1)

[化3]



で表される化合物である請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項5] 前記脂環式ポリエステル樹脂 (D) が、主鎖に脂環を有する脂環式ポリエステル樹脂である請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項6] さらに、ゴム粒子を含む請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項7] さらに、シリコン系レベリング剤及びフッ素系レベリング剤からなる群より選ばれた少なくとも 1 種のレベリング剤を含む請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項8] さらに、ポリオール化合物を含む請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

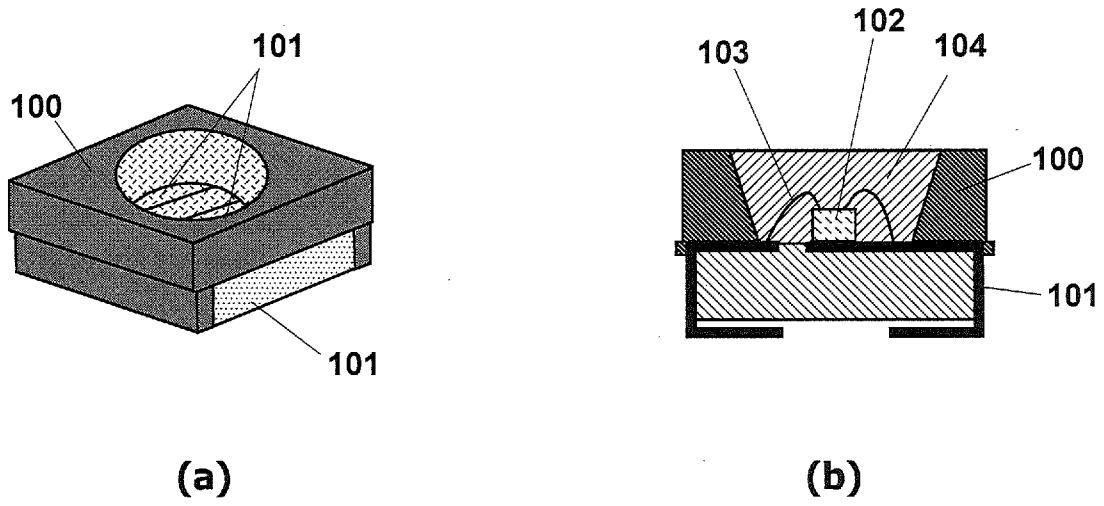
[請求項9] さらに、アクリルブロック共重合体を含む請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

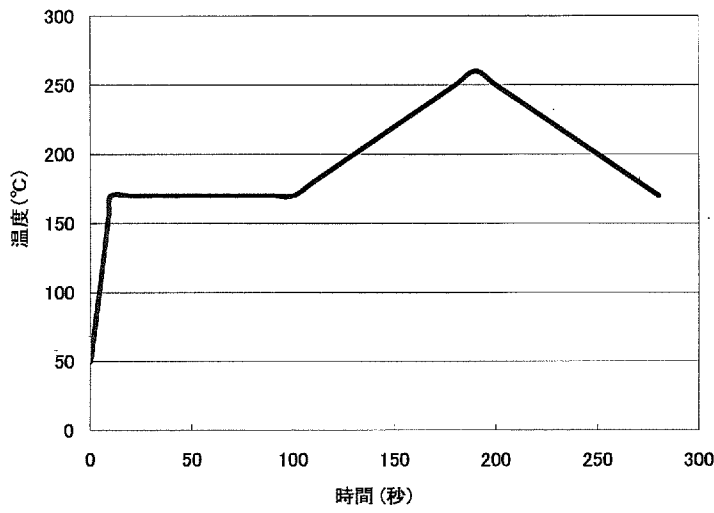
[請求項11] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物からなる光半導体封止用樹脂組成物。

[請求項12] 請求項 11 に記載の光半導体封止用樹脂組成物で光半導体素子を封止した光半導体装置。

[圖1]



[圖2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08G59/26(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L83/06(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)

C08L63/00, C08G59/26, C08L27/12, C08L67/00, C08L83/06, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	WO 2010/092947 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; examples & EP 2397507 A1 & CN 102317343 A & TW 201035085 A & KR 10-2011-0132364 A	1-12
Y	JP 2008-7782 A (Lumination L.L.C.), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; paragraphs [0034] to [0040]; examples & US 2007/0295983 A1	1-12
Y A	JP 2000-344867 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims; paragraph [0003]; examples (Family: none)	1-5, 10-12 6-9

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
16 August, 2012 (16.08.12)

Date of mailing of the international search report
28 August, 2012 (28.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/066968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-256604 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; examples & TW 200948846 A & CN 101565549 A	1-5,10-12 6-9
Y A	JP 2009-227849 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-5,10-12 6-9
Y A	JP 2004-131553 A (Yokohama TLO Co., Ltd.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims; paragraph [0004]; examples (Family: none)	1-5,10-12 6-9
A Y	WO 2009/096374 A1 (Kaneka Corp.), 06 August 2009 (06.08.2009), claims; paragraph [0002]; examples & US 2011/0015347 A1 & EP 2275489 A1 & CN 101925653 A & KR 10-2010-0115778 A	1-5,10-12 6-9
A Y	JP 2008-143954 A (JSR Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; paragraphs [0078], [0088] (Family: none)	1-5,10-12 6-9
A Y	JP 2008-260853 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), paragraphs [0251], [0259], [0262] (Family: none)	1-5,10-12 6-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L63/00(2006.01)i, C08G59/26(2006.01)i, C08L27/12(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L83/06(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. C08L63/00, C08G59/26, C08L27/12, C08L67/00, C08L83/06, 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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
Y	WO 2010/092947 A1 (日産化学工業株式会社) 2010.08.19, 特許請求の範囲、実施例 & EP 2397507 A1 & CN 102317343 A & TW 201035085 A & KR 10-2011-0132364 A	1-12
Y	JP 2008-7782 A (ルミネイション リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2008.01.17, 特許請求の範囲、【0034】 - 【0040】、実施例 & US 2007/0295983 A1	1-12

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

16.08.2012

国際調査報告の発送日

28.08.2012

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)

久保 道弘

4 J

4 5 1 4

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
Y A	JP 2000-344867 A (四国化成工業株式会社) 2000. 12. 12, 特許請求の範囲、【0003】、実施例 (ファミリーなし)	1-5、10-12 6-9
Y A	JP 2009-256604 A (信越化学工業株式会社) 2009. 11. 05, 特許請求 の範囲、実施例 & TW 200948846 A & CN 101565549 A	1-5、10-12 6-9
Y A	JP 2009-227849 A (三洋化成工業株式会社) 2009. 10. 08, 特許請求 の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-5、10-12 6-9
Y A	JP 2004-131553 A (よこはまティーエルオー株式会社) 2004. 04. 30, 特許請求の範囲、【0004】、実施例 (ファミリーなし)	1-5、10-12 6-9
A Y	WO 2009/096374 A1 (株式会社カネカ) 2009. 08. 06, 特許請求の範囲、【0002】、実施例 & US 2011/0015347 A1 & EP 2275489 A1 & CN 101925653 A & KR 10-2010-0115778 A	1-5、10-12 6-9
A Y	JP 2008-143954 A (JSR株式会社) 2008. 06. 26, 特許請求の範囲、【0078】【0088】 (ファミリーなし)	1-5、10-12 6-9
A Y	JP 2008-260853 A (日立化成工業株式会社) 2008. 10. 30, 【025 1】【0259】【0262】 (ファミリーなし)	1-5、10-12 6-9