

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月19日(19.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/070301 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 1/11 (2015.01) *G02B 5/02* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H01L 33/54* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/035961

(22) 国際出願日: 2017年10月3日(03.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-200398 2016年10月11日(11.10.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: ▲ 高 ▼ 林 尚 史 (TAKABAYASHI, Naofumi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

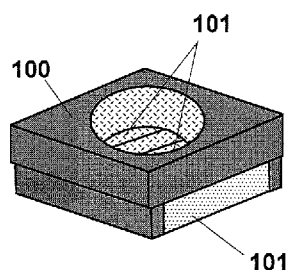
(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

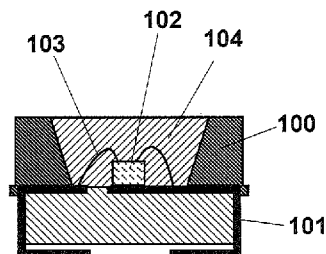
(54) Title: ANTI-REFLECTIVE MATERIAL

(54) 発明の名称: 反射防止材

[図1]



(a)



(b)

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide: an anti-reflective material that has sufficient anti-reflective function, has high thermal shock resistance, and can prevent reductions in the total luminous flux of a light source; and an optical semiconductor device in which an optical semiconductor element is sealed with the anti-reflective material. The present invention provides an anti-reflective material that comprises a cured product of a resin composition in which a porous filler (A) has been dispersed. The anti-reflective material is characterized in that the porous filler (A) forms, on the surface of the cured product, a relief that suppresses reflection. The anti-reflective material is also characterized in that the resin composition contains: a rubber-particle-dispersed epoxy compound (B) that comprises an alicyclic epoxy resin in which rubber particles have been dispersed; an acid-anhydride curing agent (C); and a curing accelerator (D). The anti-reflective material is also characterized in that the rubber particles: have a core-shell structure; comprise a polymer that includes, as an essential monomer component, a (meth)acrylate ester; have, on the surface thereof, as a functional group that can react with the alicyclic epoxy resin, a hydroxyl group and/or a carboxyl group; have an average particle size of 10–500 nm; and have a maximum particle size of 50–1000 nm. The anti-reflective material is also characterized in

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

that the difference between the refractive index of the rubber particles and the refractive index of the cured product of the resin composition is within ± 0.02 . The anti-reflective material is also characterized in that the porous filler (A) is 4–40 weight% of the total amount (100 weight%) of the anti-reflective material. The present invention also provides an optical semiconductor device in which an optical semiconductor element is sealed with the anti-reflective material.

(57) 要約: 本発明は、十分な反射防止機能を有しながら、光源の全光束低下を防ぐことができ、高い耐熱衝撃性を有する反射防止材及び当該反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置を提供することを目的とする。本発明は、多孔質フィラー(A)が分散された樹脂組成物の硬化物からなる反射防止材であって、当該多孔質フィラー(A)は当該硬化物の表面に反射を抑える凹凸を形成し、当該樹脂組成物は、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物(B)、酸無水物系硬化剤(C)、及び硬化促進剤(D)を含有し、該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、(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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が ± 0.02 以内であり、反射防止材全量(100重量%)に対する多孔質フィラー(A)の含有量が4～40重量%であることを特徴とする、反射防止材、並びに、該反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置を提供する。

明 細 書

発明の名称： 反射防止材

技術分野

[0001] 本発明は、反射防止材に関する。また、本発明は、当該反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置に関する。また、本発明は、前記反射防止材の製造に適した樹脂組成物、及び当該樹脂組成物を用いた反射防止材の製造方法に関する。本願は、2016年10月11日に日本に出願した、特願2016-200398の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、各種の屋内又は屋外表示板、交通信号、大型ディスプレイ用ユニット等においては、光半導体素子（LED素子）を光源とする発光装置（光半導体装置）の採用が進んでいる。このような光半導体装置としては、一般に、基板（光半導体素子搭載用基板）上に光半導体素子が搭載され、さらに該光半導体素子が透明な封止材により封止された光半導体装置が普及している。このような光半導体装置における封止材には、外部からの照明光や太陽光などの入射光が全反射することによる視認性の低下を防止するためにその表面に反射防止処理が施されている。

従来、樹脂層の表面に反射防止機能を付与する方法としては、樹脂にガラスビーズ、シリカ等の無機フィラーを分散させることによって入射光を散乱させる方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-234767

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1の方法を光半導体封止用の樹脂に適用した場合

には、十分な反射防止機能を付与しながら、光源の全光束を確保することが困難であることが判明した。すなわち、十分な反射防止機能を得るために必要十分な量の無機フィラーを配合した場合には光源の全光束が大幅に低下する一方、光源の全光束低下を防ぐために無機フィラーの配合量を少なくした場合には十分な反射防止能が得られないというトレードオフの関係にあることが明らかとなった。

[0005] また、近年、光半導体装置の高出力化が進んでおり、このような光半導体装置における封止材では、冷熱サイクル（加熱と冷却を周期的に繰り返すこと）のような熱衝撃が加えられた場合に、クラック（ひび割れ）が発生して、不灯になる問題が生じていた。このため、光半導体装置における封止材には、熱衝撃が加えられた場合にもクラックが生じにくい特性（「耐熱衝撃性」と称する場合がある）が求められている。

[0006] 従って、本発明の目的は、十分な反射防止機能を有しながら、光源の全光束低下を防ぐことができ、さらに、高い耐熱衝撃性を有する反射防止材を提供することである。

また、本発明の他の目的は、光半導体封止用である、上記反射防止材を提供することである。

さらに、本発明の他の目的は、上記反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置を提供することである。

また、本発明の他の目的は、上記反射防止材の製造に適した樹脂組成物、並びに当該樹脂組成物を用いた上記反射防止材の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 無機フィラーの配合量を少なくした場合に十分な反射防止能が得られない原因の1つとして、無機フィラーの沈降により樹脂層全体に行き渡らず、その結果、その表面全体に均一な凹凸が形成されないために入射光が効率的に散乱されない一方、無機フィラーが沈降しても樹脂層表面全体に反射防止能が得られるように配合量を増やした場合には、無機フィラー自身が光を吸収

して全光束が大幅に低下するということを本発明者はつきとめた。

本発明者は上記課題を解決するために鋭意検討した結果、反射防止材を構成する樹脂層中のフィラーとして多孔質フィラーを配合したところ、少量の添加でも十分な反射防止機能が付与されることを見出した。さらに、樹脂層として、特定構造のゴム粒子を分散させた脂環式エポキシ樹脂を採用したところ、耐熱衝撃性にも優れることを見出した。これにより、光源の全光束を大幅に低下させることなく十分な反射防止機能と優れた耐熱衝撃性を兼ね備えた反射防止材が提供され、光半導体装置における光半導体素子を封止するための材料として極めて適していることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は、多孔質フィラー（A）が分散された樹脂組成物の硬化物からなる反射防止材であって、当該多孔質フィラー（A）は当該硬化物の表面に反射を抑える凹凸を形成し、

当該樹脂組成物は、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、

該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であり、

反射防止材全量（100重量%）に対する多孔質フィラー（A）の含有量が4～40重量%であることを特徴とする、反射防止材を提供する。

[0009] 前記反射防止材において、前記多孔質フィラー（A）は、好ましくは、前記硬化物全体に渡って均一に分散しており、表面に反射を抑える凹凸を形成している。

[0010] 前記反射防止材において、前記樹脂組成物は、さらに、比表面積が10m²

／g以下である無孔質フィラー（F）を含んでいてもよく、その場合、反射防止材全量（100重量％）に対する前記多孔質フィラー（A）と前記無孔質フィラー（F）の合計含有量は、好ましくは、20～60重量％である。

[0011] 前記反射防止材において、前記多孔質フィラー（A）は、無機多孔質フィラーであってもよい。

[0012] 前記反射防止材において、前記樹脂組成物は、透明な硬化性樹脂組成物からなるものであってもよい。

[0013] 前記反射防止材は、光半導体封止用であってもよい。

[0014] また、本発明は、前記反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置を提供する。

[0015] また、本発明は、前記反射防止材の製造のために用いられることを特徴とする、多孔質フィラー（A）が分散された樹脂組成物であって、

ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、

該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であり、

樹脂組成物全量（100重量％）に対する多孔質フィラー（A）の含有量が4～40重量％である、樹脂組成物を提供する。

[0016] 前記樹脂組成物は、液状であってもよい。

[0017] 前記樹脂組成物の全量（100重量％）に対する硬化中に揮発する成分の量は、10重量％以下であってもよい。

[0018] さらに、本発明は、前記樹脂組成物を硬化させることを特徴とする、表面に反射を抑える凹凸が形成されている反射防止材の製造方法を提供する。

発明の効果

[0019] 本発明の反射防止材は上記構成を有するため、多孔質フィラー（Ａ）の配合量を少なくした場合であっても十分な反射防止機能が得られ、且つ光源の全光束の大幅な低下を防ぐことができると共に優れた耐熱衝撃性も有する。従って、本発明の反射防止材を光半導体装置における光半導体素子を封止するための材料として使用することにより、高品質な（例えば、光沢を抑えつつ明るさも十分で、高い耐久性を有する）光半導体装置が得られる。

また、本発明の樹脂組成物は上記構成を有するため、上記反射防止材を製造するために、極めて適している。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の反射防止材を含む光半導体装置の一実施形態を示す概略図である。左側の図（a）は斜視図であり、右側の図（b）は断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] <反射防止材及び樹脂組成物>

本発明の反射防止材は、多孔質フィラー（Ａ）が分散された樹脂組成物の硬化物から構成され、当該多孔質フィラー（Ａ）が当該硬化物の表面に反射を抑える凹凸を形成し、当該樹脂組成物が、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（Ｂ）、酸無水物系硬化剤（Ｃ）、及び硬化促進剤（Ｄ）を含有し、該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ 、最大粒子径が $50\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ であり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が ± 0.02 以内であり、反射防止材全量（ 100 重量％）に対する多孔質フィラー（Ａ）の含有量が $4 \sim 40$ 重量％であることを特徴とするものである。

また、本発明の樹脂組成物は、多孔質無機フィラーが分散され、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（Ｂ）、酸無水物系硬化剤（Ｃ）、及び硬化促進剤（Ｄ）を含有し、該ゴム粒子が、コ

アシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10 nm～500 nm、最大粒子径が50 nm～1000 nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であり、樹脂組成物全量（100重量％）に対する多孔質フィラー（A）の含有量が4～40重量％であることを特徴とし、上記反射防止材を製造するために使用されるものである。

[0022] 多孔質フィラー（A）の多孔質構造により、多孔質でないフィラーと比べ、樹脂組成物に対する見かけ上の体積が増加するため、少量の添加でも樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡らせて、均一に分散させることができ、硬化物の表面に均一で微細な凹凸を形成できる。また、多孔質構造に樹脂組成物が浸み込み、多孔質フィラー（A）と樹脂組成物の見かけ上の比重差が低下することで、分散状態が安定になるとともに、多孔質フィラー（A）の表面同士の相互作用が抑制されて凝集しにくくなり、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に均一に行き渡ることができるので、均一で微細な凹凸を硬化物表面に形成して効率的に入射光を散乱させることができる。

なお、本明細書において、多孔質フィラー（A）の添加量（使用量）が少量（少ない）とは、重量換算で少ないことを意味し、容量（体積）換算で少ないことを意味するものではない。

[0023] 多孔質フィラー（A）を使用した場合には、多孔質でないフィラーと比較して、使用量を少なくしても反射を効率的に抑制することができるので、多孔質フィラー（A）自身の光線吸収による全光束の大幅な低下を抑えながら、十分な反射防止機能を担保することができる。

[0024] また、上記樹脂組成物が、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、ゴム粒子として、コアシェル構造を有し、（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で構成されており、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであるゴム粒子であって、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であるゴム粒子を使用するため、ゴム粒子からゴム成分が溶出することがなく、樹脂組成物を硬化して得られる硬化物のガラス転移温度を大きく低下させずに、透明性を損なうこともない。そして、該ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）を含む樹脂組成物を硬化することにより得られる硬化物は、優れた耐熱性及び透明性を維持しつつ、熱衝撃に対して優れた耐クラック性（耐熱衝撃性）を発揮することができる。

以下、各構成要素について詳細に説明する。

[0025] [多孔質フィラー（A）]

本発明の反射防止材又は樹脂組成物における多孔質フィラー（A）は、樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散しており、分散状態が安定した結果、硬化物の表面に存在する多孔質フィラー（A）が入射光を散乱させるための凹凸を形成する働きを有する。

[0026] 本発明の反射防止材又は樹脂組成物に使用できる多孔質フィラー（A）とは、フィラーの真比重に比べて見掛け比重が小さく、その内部に多孔質構造を有する無機又は有機のフィラーを意味する。以下、それぞれ、「無機多孔質フィラー（A1）」、「有機多孔質フィラー（A2）」と称する場合がある。

[0027] 無機多孔質フィラー（A1）としては、公知乃至慣用のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、無機ガラス〔例えば、硼珪酸ガラス、硼珪酸ソーダガラス、珪酸ソーダガラス、アルミ珪酸ガラス、石英等〕、シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム

ム、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、フォステライト、ステアタイト、スピネル、クレー、カオリン、ドロマイト、ヒドロキシアパタイト、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト、珪藻土、タルク等の粉体であって多孔質構造を有するもの、又はこれらの成型体（例えば、球形化したビーズ等）等が挙げられる。また、無機多孔質フィラー（A1）としては、上述の無機多孔質フィラーに公知乃至慣用の表面処理〔例えば、金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、シリコン等の表面処理剤による表面処理等〕が施されたもの等も挙げられる。このような表面処理を施すことにより、樹脂組成物の成分との相溶性や分散性を向上させることができる場合がある。中でも、無機多孔質フィラー（A1）としては、樹脂組成物又は、その硬化物全体に均一に行き渡って、硬化物の表面に凹凸を効率的に形成できるという観点で、多孔質無機ガラス又は多孔質シリカ（多孔質シリカフィラー）が好ましい。

[0028] 多孔質シリカとしては、特に限定されず、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、高純度合成シリカ、コロイド状シリカ等の公知乃至慣用の多孔質シリカを使用できる。なお、多孔質シリカとしては、公知乃至慣用の表面処理〔例えば、金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、有機ケイ素化合物等の疎水性表面処理剤による表面処理等〕が施されたものを使用することもできる。本明細書において、疎水性表面処理剤により表面処理された多孔質シリカを「疎水性多孔質シリカ」と称する場合がある。

樹脂組成物の成分との相溶性や分散性が向上すると共に、硬化物の耐熱性（例えば、耐熱水性）を向上させるという観点から、疎水性多孔質シリカが好ましく、疎水性表面処理剤としては、有機ケイ素化合物（例えば、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ジメチルジクロロシラン、オクタメチルシクロテトラシラン、ポリジメチルシロキサン、ヘキサデシルシラン、メタクリルシラン、シリコンオイル等）が好ましく、ポリジメチ

ルシロキサン等がより好ましい。

[0029] 有機多孔質フィラー（A2）としては、公知乃至慣用のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、スチレンー共役ジエン系樹脂、アクリルー共役ジエン系樹脂、オレフィン系樹脂、セルロース樹脂等のポリマー（これらポリマーの架橋体も含む）等の有機物により構成された高分子多孔質焼結体、高分子発泡体、ゲル多孔質体等の有機多孔質フィラー等が挙げられる。

また、上記無機物と有機物のハイブリッド材料により構成された無機－有機多孔質フィラー等も使用することができる。

[0030] 上記多孔質フィラー（A）は、単一の材料より構成されたものであってもよいし、二種以上の材料より構成されたものであってもよい。中でも、多孔質フィラー（A）としては、樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に凹凸を効率的に形成できるという観点で、無機多孔質フィラー（A1）が好ましく、入手性や製造容易性の観点から、多孔質シリカ（多孔質シリカフィラー）がより好ましく、さらに、硬化物の耐熱性（例えば、耐熱水性）の観点から、疎水性多孔質シリカ（疎水性多孔質シリカフィラー）がさらに好ましい。

[0031] 多孔質フィラー（A）の形状は、特に限定されないが、例えば、粉体、球状、破碎状、繊維状、針状、鱗片状等が挙げられる。中でも、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に均一で微細な凹凸形状を形成しやすくなるという観点から、球状、又は破碎状の多孔質フィラー（A）が好ましい。

[0032] 多孔質フィラー（A）の中心粒径は、特に限定されないが、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に均一で微細な凹凸形状を形成しやすくなるという観点から、0.1～100 μ mが好ましく、より好ましくは1～50 μ mである。なお

、上記中心粒径は、レーザー回折・散乱法で測定した粒度分布における積算値50%での体積粒径（メディアン体積径）を意味する。

[0033] 多孔質フィラー（A）の多孔質構造は、比表面積、細孔容積、吸油量等の各種パラメーターにより特定することができ、それぞれ、本発明の反射防止材に適したパラメーターを有するグレードの多孔質フィラー（A）を、特に制限なく選択することができる。

[0034] 多孔質フィラー（A）の比表面積は、特に限定されないが、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に均一で微細な凹凸形状を形成しやすくし、反射を効率的に防止するという観点から、 $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であれば、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面の反射防止機能が向上する傾向がある。一方、比表面積が、 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることにより、多孔質フィラー（A）を含む樹脂組成物の粘度上昇やチキソトロピー性が抑制され、反射防止材を製造する際の流動性が担保される傾向がある。なお、上記比表面積は、JIS K 6430 附属書Eに準拠して、 -196°C における窒素の吸着等温線からBET式に基づいて求められる窒素吸着比表面積を意味する。

また、上記「比表面積」は、疎水性表面処理剤により表面処理された多孔質フィラー（A）の場合は、表面処理される前の多孔質フィラー（A）の比表面積を意味するものとする。

[0035] 多孔質フィラー（A）の細孔容積は、特に限定されないが、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に均一で微細な凹凸形状を形成しやすくし、反射を効率的に防止するという観点から、 $0.1 \sim 10 \text{ mL}/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ mL}/\text{g}$ である。細孔容積が、 $0.1 \text{ mL}/\text{g}$ 以上であれば、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に凹凸形状を形成しやすくなる傾向がある。一方、

細孔容積が、 5 mL/g 以下であることにより、多孔質フィラー（A）の機械的強度が向上する傾向がある。なお、多孔質フィラー（A）の細孔容積は水銀圧入法（ポロシメータ法）によって細孔分布を測定することにより求めることができる。

[0036] 多孔質フィラー（A）の吸油量は、特に限定されないが、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に均一で微細な凹凸形状を形成しやすくし、反射を効率的に防止するという観点から、 $10 \sim 2000 \text{ mL/100 g}$ が好ましく、より好ましくは $100 \sim 1000 \text{ mL/100 g}$ である。吸油量が、 10 mL/100 g 以上であれば、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散して、硬化物の表面に凹凸形状を形成しやすくなる傾向がある。一方、吸油量が、 2000 mL/100 g 以下であることにより、多孔質フィラー（A）の機械的強度が向上する傾向がある。なお、多孔質フィラー（A）の給油量は、フィラー 100 g が吸収する油の量であり、JIS K5101 に準拠して測定することができる。

[0037] 本発明の反射防止材において多孔質フィラー（A）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、多孔質フィラー（A）は、公知乃至慣用の製造方法により製造することもできるし、例えば、商品名「サイリシア250N」、「サイリシア256」、「サイリシア256N」、「サイリシア310」、「サイリシア320」、「サイリシア350」、「サイリシア358」、「サイリシア430」、「サイリシア431」、「サイリシア440」、「サイリシア450」、「サイリシア470」、「サイリシア435」、「サイリシア445」、「サイリシア436」、「サイリシア446」、「サイリシア456」、「サイリシア530」、「サイリシア540」、「サイリシア550」、「サイリシア730」、「サイリシア740」、「サイリシア770」等のサイリシアシリーズ、商品名「サイロスフェアC-1504」、「サイロスフェアC-1510」等のサイロスフェアシリーズ（以上、富士シリシア化学（株）

製)、商品名「サンスフェアH-31」、「サンスフェアH-32」、「サンスフェアH-33」、「サンスフェアH-51」、「サンスフェアH-52」、「サンスフェアH-53」、「サンスフェアH-121」、「サンスフェアH-122」、「サンスフェアH-201」等のサンスフェアHシリーズ(以上、AGCエスアイテック(株)製)等の疎水性表面処理されていない多孔質無機フィラー、商品名「サイロホービック702」、「サイロホービック4004」、「サイロホービック505」、「サイロホービック100」、「サイロホービック200」、「サイロホービック704」、「サイロホービック507」、「サイロホービック603」等のサイロホービックシリーズ(以上、富士シリシア化学(株)製)、商品名「エアロジルRX200」、「エアロジルRX300」等のエアロジルシリーズ(以上、エボニックデグサ社製)、商品名「サンスフェアH-121-ET」、「サンスフェアH-51-ET」等のサンスフェアETシリーズ(以上、AGCエスアイテック社製)等の疎水性多孔質シリカ等の市販品を使用することもできる。

[0038] 本発明の反射防止材又は樹脂組成物における多孔質フィラー(A)の含有量(配合量)は、反射防止材又は樹脂組成物の全量(100重量%)に対して、4~40重量%であり、好ましくは4~35重量%、より好ましくは4~30重量%である。多孔質フィラー(A)の含有量が4重量%以上であることにより、多孔質フィラー(A)が樹脂組成物又は、その反射防止材を構成する硬化物全体に行き渡り均一に分散して、硬化物の表面全体に均一な凹凸形状を形成しやすくなる。一方、多孔質フィラー(A)の含有量が40重量%以下であることにより、本発明の反射防止材又は樹脂組成物を例えば光半導体装置用の封止材として使用した場合に全光束の著しい低下を防止して十分な照度を確保できる傾向がある。

[0039] 本発明の反射防止材又は樹脂組成物における多孔質フィラー(A)の含有量(配合量)は、反射防止材を構成する樹脂組成物(100重量部)に対して、通常、5~80重量部であり、好ましくは5~70重量部、より好まし

くは5～60重量部である。多孔質フィラー（A）の含有量が5重量部以上であることにより、多孔質フィラー（A）が樹脂組成物又は、その反射防止材を構成する硬化物全体に行き渡り均一に分散して、硬化物の表面全体に均一な凹凸形状を形成しやすくなる。一方、多孔質フィラー（A）の含有量が80重量部以下であることにより、本発明の反射防止材又は樹脂組成物を例えば光半導体装置用の封止材として使用した場合に全光束の著しい低下を防止して十分な照度を確保できる傾向がある。

[0040] [樹脂組成物]

本発明の反射防止材における硬化物を構成する樹脂組成物は、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）（以下、本明細書において、「ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）」と称する場合がある）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であることを特徴とする。上記樹脂組成物は、光半導体装置における光半導体素子の封止材、即ち、光半導体封止用樹脂組成物として適しており、例えば、熱により硬化して、高い透明性を有し、耐久性（例えば、加熱や光によっても透明性が低下しにくい特性、高温の熱や熱衝撃が加えられてもクラックや被着体からの剥離が生じにくい特性等）にも優れ、特に耐熱衝撃性に優れる硬化物を与える。

[0041] [ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）]

本発明におけるゴム粒子分散エポキシ化合物（B）は、コアシェル構造を有し、（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で構成されており、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500

nm、最大粒子径が50nm～1000nmであるゴム粒子であって、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であるゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させてなるものである。

[0042] (ゴム粒子)

本発明におけるゴム粒子は、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成る多層構造（コアシェル構造）を有する。また、（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で構成されており、表面に脂環式エポキシ樹脂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。ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基がゴム粒子表面に存在しない場合、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。

[0043] ゴム弾性を有するコア部分のポリマーを構成するモノマー成分としては、（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とする。（メタ）アクリル酸エステル以外に含んでもよいモノマー成分としては、例えば、ジメチルシロキサン、フェニルメチルシロキサンなどのシリコーン、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、ウレタン、エチレン、プロピレン、イソブテンなどを挙げることができる。

[0044] 本発明においては、ゴム弾性を有するコア部分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、シリコーン、芳香族ビニル、ニトリル、共役ジエンから選択された1種又は2種以上を組み合わせ含んでいることが好ましく、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を挙げることができる。

[0045] ゴム弾性を有するコア部分には、上記モノマー成分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に対応する1モノマー中に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。

[0046] 本発明におけるゴム弾性を有するコア部分を構成するモノマー成分としては、なかでも、(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)であることが、容易にゴム粒子の屈折率を調整することができる点で好ましい。

[0047] ゴム弾性を有するコア部分は、通常用いられる方法で製造することができる、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を挙げることができる。乳化重合法としては、上記モノマーの全量を一括して仕込み重合してもよく、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。

[0048] シェル層は、上記コア部分を構成する重合体とは異種の重合体から成ることが好ましい。また、シェル層には、脂環式エポキシ樹脂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。それにより、脂環式エポキシ樹脂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樹脂組成物を硬化させることにより、優れた耐クラック性を有し、白濁のない透明な硬化物を得ることができる。また、硬化物のガラス転移温度が低下することを防止することができる。

[0049] シェル層を構成するモノマー成分としては、(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とし、例えば、コア部分を構成する(メタ)アクリル酸エステルがアクリル酸ブチルである場合、シェル層は、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、ア

クリロニトリル、メタクリロニトリルどのニトリルなどを挙げることができる。本発明においては、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含んでいることが好ましく、特に、少なくとも芳香族ビニルを含むことが、容易にゴム粒子の屈折率を調整することができる点で好ましい。

[0050] さらに、脂環式エポキシ樹脂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有するモノマー成分として、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、(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に対応するモノマーを含有することが好ましい。

[0051] 本発明においては、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、上記モノマーから選択された1種又は2種以上を組み合わせ含んでいることが好ましく、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、(メタ)アクリル酸エステル／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／ α , β -不飽和酸等の二元共重合体(好ましくは(メタ)アクリル酸エステル／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／ α , β -不飽和酸等の二元共重合体)などを挙げることができる。

[0052] また、シェル層は、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に対応する1モノマー中に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。

[0053] 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。

[0054] 本発明におけるゴム粒子の平均粒子径は、10～500 nm程度、好ましくは、20～400 nm程度である。また、ゴム粒子の最大粒子径は、50～1000 nm程度、好ましくは、100～800 nm程度である。平均粒子径が500 nmを上回ると、又は、ゴム粒子の最大粒子径が1000 nmを上回ると、硬化物の透明性が低下し、光半導体の光度が低下する傾向がある。一方、平均粒子径が10 nmを下回ると、又は、ゴム粒子の最大粒子径が50 nmを下回ると、耐クラック性が低下する傾向がある。

[0055] 本発明におけるゴム粒子の屈折率としては、例えば、1.40～1.60、好ましくは、1.42～1.58程度である。また、ゴム粒子の屈折率と、該ゴム粒子を含む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±0.02以内であり、なかでも、±0.018以内であることが好ましい。屈折率の差が±0.02を上回ると、硬化物の透明性が低下し、時には白濁して、光半導体の光度が低下する傾向があり、光半導体の機能を消失させてしまう場合がある。

[0056] ゴム粒子の屈折率は、例えば、ゴム粒子1 gを型に注型して210℃、4 MPaで圧縮成形し、厚さ1 mmの平板を得、得られた平板から、縦20 mm×横6 mm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。

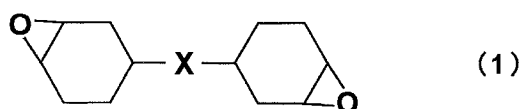
[0057] 上記樹脂組成物の硬化物の屈折率は、例えば、下記光半導体装置の項に記載の加熱硬化方法により得られた硬化物から、縦20 mm×横6 mm×厚さ1 mmの試験片を切り出し、中間液としてモノブロモナフタレンを使用してプリズムと該試験片とを密着させた状態で、多波長アッペ屈折計（商品名「DR-M2」、（株）アタゴ製）を使用し、20℃、ナトリウムD線での屈折率を測定することにより求めることができる。

[0058] (脂環式エポキシ樹脂)

本発明における脂環式エポキシ樹脂は、分子内に1個以上の脂環（脂肪族炭化水素環）と1個以上のエポキシ基とを有する化合物である。脂環式エポキシ化合物としては、例えば、(i) 分子内に脂環エポキシ基（脂環を構成する隣接する2個の炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基）を少なくとも1個（好ましくは2個以上）有する化合物；(ii) 脂環に直接単結合で結合したエポキシ基を有する化合物；(iii) 脂環とグリシジル基とを有する化合物等が挙げられる。本発明における脂環式エポキシ樹脂としては、調合時、及び注型時の作業性の点から、常温（25℃）で液状を呈するものが好ましい。

[0059] 上述の(i) 分子内に脂環エポキシ基を少なくとも1個有する化合物が有する脂環エポキシ基としては、特に限定されないが、中でも、硬化性の観点で、シクロヘキセンオキシド基（シクロヘキサン環を構成する隣接する2個の炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基）が好ましい。特に、(i) 分子内に脂環エポキシ基を少なくとも1個有する化合物としては、硬化物の透明性、耐熱性の観点で、分子内に2個以上のシクロヘキセンオキシド基を有する化合物が好ましく、より好ましくは下記式(1)で表される化合物である。

[0060] [化1]



[0061] 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、炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基等が挙げられる。なお、式(1)における脂環（脂環式エポキシ基）を構成する炭素原子の1以上には、アルキル基等の置換基が結合していても

よい。

[0062] 式(1)中のXが単結合である化合物としては、(3, 4, 3', 4'-ジエポキシ)ビスクロヘキシルが挙げられる。

[0063] 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。上記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)等が挙げられる。

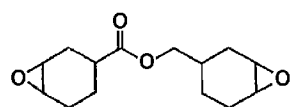
[0064] 上記炭素-炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基(「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある)におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1-ブテニレン基、2-ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2~8の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基(アルカポリエニレン基も含まれる)等が挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素-炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数2~4のアルケニレン基である。

[0065] 上記連結基Xとしては、特に、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、-CO-、-O-CO-O-、-COO-、-O-、-CONH-、エポキシ化アルケニレン基；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等が挙げられる。2価の炭化水素基としては上記で例示したものが挙げられる。

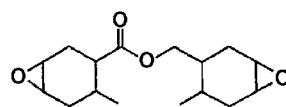
[0066] 上記式(1)で表される化合物の代表的な例としては、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサノ-1-イル)プロパン、ビス(3, 4-エポ

キシシクロヘキシルメチル) エーテル、1, 2-ビス (3, 4-エポキシシシクロヘキサン-1-イル) エタン、1, 2-エポキシ-1, 2-ビス (3, 4-エポキシシシクロヘキサン-1-イル) エタン、下記式 (1-1) ~ (1-10) で表される化合物等が挙げられる。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の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のアルキレン基が好ましい。下記式 (1-9)、(1-10) 中の n₁ ~ n₆ は、それぞれ 1 ~ 30 の整数を示す。

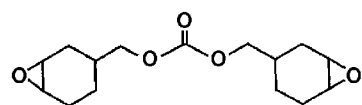
[化2]



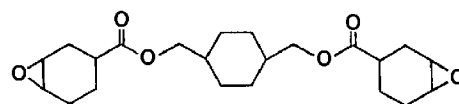
(1-1)



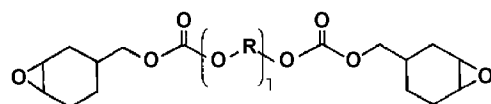
(1-2)



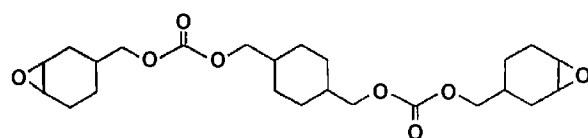
(1-3)



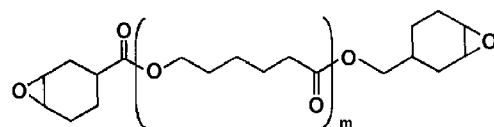
(1-4)



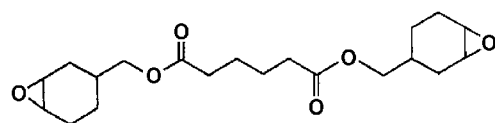
(1-5)



(1-6)

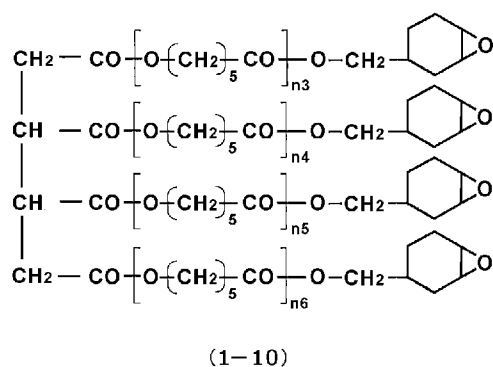
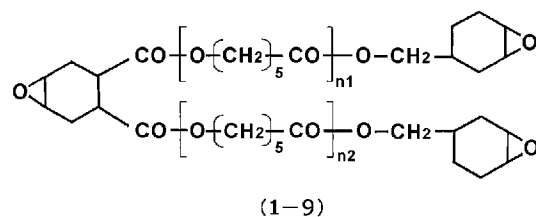


(1-7)



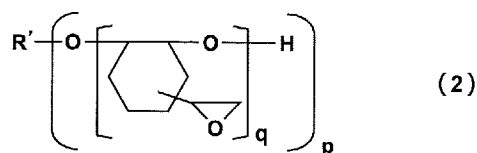
(1-8)

[化3]



[0067] 上述の (ii) 脂環に直接単結合で結合したエポキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式 (2) で表される化合物等が挙げられる。

[化4]



[0068] 式 (2) 中、 R' は、構造式上、 p 価のアルコールから p 個の水酸基 ($-OH$) を除いた基 (p 価の有機基) であり、 p 、 q 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 (炭素数 1 ~ 15 のアルコール等) 等が挙げられる。 p は 1 ~ 6 が好ましく、 q は 1 ~ 30 が好ましい。 p が 2 以上の場合、それぞれの () 内 (外側の括弧内) の基における q は同一でもよく異なってもよい。上記式 (2) で表される化合物としては、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 [例えば、商品

名「EHPE3150」（（株）ダイセル製）等」等が挙げられる。

[0069] 上述の (iii) 脂環とグリシジル基とを有する化合物としては、例えば、2, 2-ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]プロパン、2, 2-ビス[3, 5-ジメチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]プロパン、ビスフェノールA型エポキシ樹脂を水素化したもの（水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂）等；ビス[2-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]メタン、[2-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル][4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]メタン、ビス[4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]メタン、ビス[3, 5-ジメチル-4-(2, 3-エポキシプロポキシ)シクロヘキシル]メタン、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を水素化したもの（水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂）等；水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；水添ノボラック型エポキシ樹脂（例えば、水添フェノールノボラック型エポキシ樹脂、水添クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAの水添クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等）；水添ナフタレン型エポキシ樹脂；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ樹脂の水添エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0070] 上記脂環式エポキシ化合物としては、その他、例えば、1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン等が挙げられる。

[0071] これらの脂環式エポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができ、例えば、商品名「セロキサイド2021P」、「セロキサイド2081」（ダイセル化学工業（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0072] 本発明におけるゴム粒子分散エポキシ化合物（B）は、上記ゴム粒子を、上記脂環式エポキシ樹脂に分散させてなる。ゴム粒子の配合量としては、必要に応じて適宜調整することができ、例えば、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）全量に対して、0.5～30重量%程度、好ましくは、1～20重量%程度である。ゴム粒子の使用量が0.5重量%を下回ると、耐クラック性

が低下する傾向があり、一方、ゴム粒子の使用量が30重量%を上回ると、耐熱性及び透明性が低下する傾向がある。

[0073] ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の粘度としては、25℃における粘度が400 mPa・s～50000 mPa・sが好ましく、なかでも、500 mPa・s～10000 mPa・sが好ましい。ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の粘度（25℃）が400 mPa・sを下回ると透明性が低下する傾向があり、一方、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の粘度（25℃）が50000 mPa・sを上回るとゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の製造、樹脂組成物の製造共に生産性が低下する傾向がある。

[0074] ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）は、反応性希釈剤を使用することにより粘度を調整することができる。反応性希釈剤としては、常温（25℃）における粘度が200 mPa・s以下の脂肪族ポリグリシジルエーテルを好適に使用することができる。前記脂肪族ポリグリシジルエーテルとしては、例えば、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、シクロヘキサジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルなどを挙げることができる。

[0075] 反応性希釈剤の使用量としては、適宜調整することができ、例えば、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）100重量部に対して30重量部以下、好ましくは、25重量部以下（例えば、5～25重量部）程度である。反応性希釈剤の使用量が30重量部を上回ると、耐クラック性等の所望の性能を得ることが困難となる傾向がある。

[0076] 本発明におけるゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の製造方法としては、特に限定されることなく周知慣用の方法を使用することができ、例えば、ゴム粒子を脱水乾燥して粉体とした後に、脂環式エポキシ樹脂に混合、分散する方法や、ゴム粒子エマルジョンと脂環式エポキシ樹脂とを直接混合、脱水する方法などを挙げることができる。

[0077] ゴム粒子分散エポキシ化合物（Ｂ）の使用量としては、樹脂組成物中に含有される全エポキシ基含有樹脂の２０～１００重量％程度であることが好ましく、なかでも、５０～１００重量％程度であることが好ましい。ゴム粒子分散エポキシ化合物（Ｂ）の使用量が全エポキシ基含有樹脂の２０重量％を下回ると、得られる硬化物の耐クラック性が低下する傾向がある。

[0078] 本発明にかかる樹脂組成物は、少なくとも、ゴム粒子分散エポキシ化合物（Ｂ）、酸無水物硬化剤（Ｃ）、硬化促進剤（Ｄ）の３成分を必須成分として含有するが、ゴム粒子分散エポキシ化合物（Ｂ）、及び硬化触媒（Ｅ）の２成分を必須成分とする態様であってもよい。

[0079] [酸無水物硬化剤（Ｃ）]

酸無水物硬化剤（Ｃ）は、エポキシ基を有する化合物を硬化させる働きを有する。本発明における酸無水物硬化剤（Ｃ）としては、エポキシ樹脂用硬化剤として周知慣用の硬化剤を使用することができる。本発明における酸無水物硬化剤（Ｃ）としては、なかでも、２５℃で液状の酸無水物であることが好ましく、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を挙げることができる。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、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などの常温（２５℃）で固体状の酸無水物は、常温（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、本発明における酸無水物硬化剤（Ｃ）として使用することができる。

[0080] また、本発明においては、酸無水物硬化剤（Ｃ）として、商品名「リカシッド ＭＨ－７００」（新日本理化（株）製）、商品名「ＨＮ－５５００」（日立化成（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0081] 酸無水物硬化剤（Ｃ）の使用量としては、例えば、樹脂組成物中に含有する全エポキシ基を有する化合物１００重量部に対して、５０～１５０重量部、好ましくは５２～１４５重量部、特に好ましくは、５５～１４０重量部程度である。より具体的には、上記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。酸無水物硬化剤 (C) の使用量が 50 重量部を下回ると、効果が不十分となり、硬化物の強靱性が低下する傾向があり、一方、酸無水物硬化剤 (C) の使用量が 150 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。

[0082] [硬化促進剤 (D)]

硬化促進剤 (D) は、エポキシ基を有する化合物が酸無水物硬化剤 (C) 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。本発明における硬化促進剤 (D) としては、周知慣用の硬化促進剤を使用することができ、例えば、1,8-ジアザビスクロ [5.4.0] ウンデセン-7 (DBU)、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)；1,5-ジアザビスクロ [4.3.0] ノネン-5 (DBN)、及びその塩 (例えば、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、4級アンモニウム塩、ヨードニウム塩)；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；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。これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0083] また、本発明においては、硬化促進剤 (D) 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。

[0084] 硬化促進剤（D）の使用量としては、例えば、樹脂組成物中に含有する全エポキシ基を有する化合物100重量部に対して、0.05～5重量部、好ましくは0.1～3重量部、特に好ましくは0.2～3重量部、最も好ましくは0.25～2.5重量部程度である。硬化促進剤（D）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り、一方、硬化促進剤（D）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。

[0085] [硬化触媒（E）]

本発明における硬化触媒（E）は、上記ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）中のエポキシ化合物の重合を開始させる働きを有する。本発明における硬化触媒（E）としては、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、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の重合を開始させるカチオン重合開始剤が好ましい。

[0086] 紫外線照射によりカチオン種を発生するカチオン重合開始剤としては、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を挙げることができ、商品名「UVACURE1590」（ダイセル・サイテック（株）製）、商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」（米国サートマー社製）、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）等の市販品を好適に使用することができる。

[0087] 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重合開始剤としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリースルホニウム塩、アレンーイオン錯体などを挙げることができ、商品名「PP-33」、「CP-66」、「CP-77」（ADEKA（株）製）、商品名「FC-509」（スリーエム（株）製）、商品名「UVE1014」（G.E.（株）製）、商品名「サンエイド S1-60L」、「サンエイド S1-80L」、「サンエイド S1-100L」、「サンエイド

S I - 1 1 0 L」(三新化学工業(株)製)、商品名「C G - 2 4 - 6 1」(チバ・ジャパン(株)製)等の市販品を好適に使用することができる。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であってもよい。

[0088] 本発明における硬化触媒(E)としては、なかでも、毒性が低く取り扱いやすい点や、汎用性に優れる点で、ヘキサフルオロホスフェート塩が好ましい。

[0089] 硬化触媒(E)の使用量としては、例えば、樹脂組成物中に含有する全エポキシ基を有する化合物100重量部に対して、0.01~15重量部、好ましくは0.01~12重量部、特に好ましくは、0.05~10重量部、最も好ましくは、0.1~10重量部程度である。この範囲内で使用することにより、耐熱性、透明性、耐候性に優れた硬化物を得ることができる。

[0090] [無孔質フィラー(F)]

本発明の反射防止材を構成する樹脂組成物は、無孔質フィラー(F)を含んでいてもよい。本発明の反射防止材における樹脂組成物が無孔質フィラー(F)を含むことにより、硬化させた硬化物の耐熱衝撃性がさらに向上する。

[0091] 本発明の反射防止材に使用できる無孔質フィラー(F)は、多孔質構造を有さず、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である無機又は有機のフィラーを意味する。以下、それぞれ、「無機無孔質フィラー(F1)」、「有機無孔質フィラー(F2)」と称する場合がある。

[0092] 本発明の反射防止材に使用できる無機無孔質フィラー(F1)としては、公知乃至慣用の無機無孔質充填剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、無機ガラス[例えば、硼珪酸ガラス、硼珪酸ソーダガラス、珪酸ソーダガラス、アルミ珪酸ガラス、石英等]、シリカ、アルミナ、ジルコ

ン、珪酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、フォステライト、ステアタイト、スピネル、クレー、カオリン、ドロマイト、ヒドロキシアパタイト、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト、珪藻土、タルク等の粉体、又はこれらの成型体（例えば、球形化したビーズ等）等が挙げられる。また、無孔質フィラー（F）としては、上述の無機充填剤に公知乃至慣用の表面処理〔例えば、金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、シリコン等の表面処理剤による表面処理等〕が施されたもの等も挙げられる。このような表面処理を施すことにより、樹脂組成物の成分との相溶性や分散性を向上させることができる場合がある。中でも、無機無孔質フィラー（F 1）としては、硬化物に優れた耐熱衝撃性を付与できるという観点で、無機無孔質ガラス又は無孔質シリカ（無孔質シリカフィラー）が好ましい。

[0093] 無孔質シリカとしては、特に限定されず、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、高純度合成シリカ等の公知乃至慣用の無孔質シリカを使用できる。なお、無孔質シリカとしては、公知乃至慣用の表面処理〔例えば、金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、シリコン等の表面処理剤による表面処理等〕が施されたものを使用することもできる。

[0094] また、無機無孔質フィラー（F 1）としては、中空体構造を有するものを使用してもよい。上記中空体無機無孔質フィラーとしては、特に限定されないが、例えば、無機ガラス〔例えば、硼珪酸ガラス、硼珪酸ソーダガラス、珪酸ソーダガラス、アルミ珪酸ガラス、石英等〕、シリカ、アルミナ、ジルコニア等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ニッケル、珪酸カルシウム等の金属塩等の無機物により構成された無機中空粒子（シラスバルーン等の天然物も含む）；無機物と有機物のハイブリッド材料により構

成された無機－有機中空粒子等が挙げられる。また、上記中空体無機無孔質フィラーの中空部（中空粒子の内部の空間）は、真空状態であってもよいし、媒質で満たされていてもよいが、特に、光散乱効率を向上させるためには、屈折率が低い媒質（例えば、窒素、アルゴン等の不活性ガスや空気等）で満たされた中空粒子が好ましい。

中空体無機無孔質フィラーを用いる場合、その中空率（無機フィラー全体の体積に対する空隙の体積の割合）は、特に限定されないが、10～90体積％が好ましく、30～90体積％がより好ましい。

[0095] 有機無孔質フィラー（F2）としては、公知乃至慣用のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、アクリル－スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、スチレン－共役ジエン系樹脂、アクリル－共役ジエン系樹脂、オレフィン系樹脂、セルロース樹脂等のポリマー（これらポリマーの架橋体も含む）等の有機物により構成された有機無孔質フィラー等が挙げられる。

また、上記無機物と有機物のハイブリッド材料により構成された無機－有機無孔質フィラー等も使用することができる。

[0096] 上記無孔質フィラー（F）は、単一の材料より構成されたものであってもよいし、二種以上の材料より構成されたものであってもよい。中でも、無孔質フィラー（F）としては、硬化物に優れた耐熱衝撃性を付与できるという観点で、無機無孔質フィラー（F1）が好ましく、入手性や製造容易性の観点から、無孔質シリカ（無孔質シリカフィラー）がより好ましい。

[0097] 無孔質フィラー（F）の形状は、特に限定されないが、例えば、粉体、球状、破碎状、繊維状、針状、鱗片状等が挙げられる。中でも、無孔質フィラー（F）が硬化物の耐熱衝撃性を向上させるという観点から、球状、又は破碎状の無孔質フィラー（F）が好ましい。

[0098] 無孔質フィラー（F）の中心粒径は、特に限定されないが、無孔質フィラー（F）が硬化物の耐熱衝撃性を向上させるという観点から、0.1～10

0 μm が好ましく、より好ましくは1～50 μm である。なお、上記中心粒径は、レーザー回折・散乱法で測定した粒度分布における積算値50%での体積粒径（メディアン体積径）を意味する。

[0099] 本発明の反射防止材において無孔質フィラー（F）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、無機フィラーは、公知乃至慣用の製造方法により製造することもできるし、例えば、商品名「FB-910」、「FB-940」、「FB-950」等のFBシリーズ（以上、電気化学工業（株）製）、商品名「MSR-2212」、「MSR-25」（以上、（株）龍森製）、商品名「HS-105」、「HS-106」、「HS-107」（以上、マイクロン社製）等の市販品を使用することもできる。

また、中空体無機無孔質フィラーとしては、公知乃至慣用の製造方法により製造することもできるし、例えば、商品名「Spherice1（商標）110P8」、「Spherice1（商標）25P45」、「Spherice1（商標）34P30」、「Spherice1（商標）60P18」、「Q-CEL（商標）5020」、「Q-CEL（商標）7014」、「Q-CEL（商標）7040S」（以上、ポッターズ・バロッティーニ（株）製）、商品名「ガラスマイクロバルーン」、「フジバルーン H-40」、「フジバルーン H-35」（以上、富士シリシア化学（株）製）、商品名「セルスターZ-20」、「セルスターZ-27」、「セルスターCZ-31T」、「セルスターZ-36」、「セルスターZ-39」、「セルスターZ-39」、「セルスターT-36」、「セルスターPZ-6000」（以上、東海工業（株）製）、商品名「サイラックス・ファインバルーン」（（有）ファインバルーン製）、商品名「スーパーバルーンBA-15」、「スーパーバルーン732C」（以上、昭和化学工業（株）製）等の市販品を用いることができる。

[0100] 本発明の反射防止材における樹脂組成物が無孔質フィラー（F）を含有する場合、その含有量（配合量）は、特に限定されないが、反射防止材を構成

する樹脂組成物（１００重量部）に対して、好ましくは１０～２００重量部であり、より好ましくは２０～１５０重量部である。無孔質フィラー（Ｆ）の含有量が１０重量部以上であることにより、反射防止材を構成する硬化物の熱衝撃性が向上する傾向がある。一方、無孔質フィラー（Ｆ）の含有量が２００重量部以下であることにより、本発明の反射防止材を例えば光半導体装置用の封止材として使用した場合に全光束の著しい低下を防止して十分な照度を確保できる傾向がある。

[0101] 本発明の反射防止材における樹脂組成物が無孔質フィラー（Ｆ）を含有する場合、前記多孔質フィラー（Ａ）と無孔質フィラー（Ｆ）の合計含有量（合計配合量）は、特に限定されないが、反射防止材全量（１００重量％）に対して、好ましくは２０～６０重量％である。多孔質フィラー（Ａ）と無孔質フィラー（Ｆ）の合計含有量が２０重量％以上であることにより、反射防止材を構成する硬化物の熱衝撃性が向上する傾向がある。一方、多孔質フィラー（Ａ）と無孔質フィラー（Ｆ）の合計含有量が６０重量部以下であることにより、本発明の反射防止材を例えば光半導体装置用の封止材として使用した場合に全光束の著しい低下を防止して十分な照度を確保できる傾向がある。

[0102] [多価アルコール]

本発明の樹脂組成物は、多価アルコールを含んでいてもよい。特に、本発明の樹脂組成物が酸無水物硬化剤（Ｃ）及び硬化促進剤（Ｄ）を含む場合には、硬化をより効率的に進行させることができる点で、さらに多価アルコールを含むことが好ましい。多価アルコールとしては、公知乃至慣用の多価アルコールを使用することができ、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、ブチレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリ

スリトール等が挙げられる。

[0103] 中でも、上記多価アルコールとしては、硬化を良好に制御することができ、クラックや剥離がより生じにくい硬化物が得られやすい点で、炭素数 1 ～ 6 のアルキレングリコールが好ましく、より好ましくは炭素数 2 ～ 4 のアルキレングリコールである。

[0104] 本発明の樹脂組成物において多価アルコールは、1 種を単独で使用することもできるし、2 種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0105] 本発明の樹脂組成物における多価アルコールの含有量（配合量）は、特に限定されないが、樹脂組成物に含まれるエポキシ化合物の全量（全エポキシ化合物；例えば、脂環式エポキシ樹脂の全量）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。多価アルコールの含有量を 0.05 重量部以上とすることにより、硬化をより効率的に進行させることができる傾向がある。一方、多価アルコールの含有量を 5 重量部以下とすることにより、上記硬化の反応速度を制御しやすい傾向がある。

[0106] [蛍光体]

本発明の樹脂組成物は、蛍光体を含んでいてもよい。本発明の樹脂組成物が蛍光体を含む場合には、光半導体装置における光半導体素子の封止用途（封止材用途）、即ち、光半導体封止用樹脂組成物として特に好ましく使用できる。上記蛍光体としては、公知乃至慣用の蛍光体（特に、光半導体素子の封止用途において使用される蛍光体）を使用でき、特に限定されないが、例えば、一般式 $A_3B_5O_{12} : M$ [式中、A は、Y、Gd、Tb、La、Lu、Sm、及び Sm からなる群より選択された 1 種以上の元素を示し、B は、Al、Ga、及び In からなる群より選択された 1 種以上の元素を示し、M は、Ce、Pr、Eu、Cr、Nd、及び Er からなる群より選択された 1 種以上の元素を示す] で表される YAG 系の蛍光体微粒子（例えば、 $Y_3Al_5O_{12} : Ce$ 蛍光体微粒子、 $(Y, Gd, Tb)_3(Al, Ga)_5O_{12} : Ce$ 蛍光体

微粒子等)、シリケート系蛍光体微粒子(例えば、 $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})_2\text{SiO}_4:\text{Eu}$ 等)等が挙げられる。なお、蛍光体は、例えば、分散性向上のために、有機基(例えば、長鎖アルキル基、リン酸基等)等により表面が修飾されたものであってもよい。本発明の樹脂組成物において蛍光体は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせ使用することもできる。また、蛍光体としては市販品を使用することができる。

[0107] 本発明の樹脂組成物における蛍光体の含有量(配合量)は、特に限定されず、樹脂組成物の全量(100重量%)に対して、0.5~20重量%の範囲で適宜選択することができる。

[0108] 本発明にかかる樹脂組成物は、ゴム粒子分散エポキシ化合物(B)以外に、ゴム粒子を含まない脂環式エポキシ樹脂を含有していてもよい。脂環式エポキシ樹脂としては、上記式(1)で表される脂環式エポキシ樹脂を挙げることができる。ゴム粒子を含まない脂環式エポキシ樹脂の使用量としては、樹脂組成物中に含有される全エポキシ基含有樹脂の70重量%未満であることが好ましく、なかでも、60重量%未満であることが好ましい。ゴム粒子を含まない脂環式エポキシ樹脂の使用量が全エポキシ基含有樹脂の70重量%を上回ると、得られる硬化物の耐クラック性が低下する傾向がある。

[0109] さらに、本発明にかかる樹脂組成物は、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型などの芳香環を有するグリシジルエーテル系エポキシ化合物;水添ビスフェノールA型、脂肪族グリシジル型などの芳香環を有しないグリシジルエーテル系エポキシ化合物;グリシジリエステル系エポキシ化合物;グリシジリアミン系エポキシ化合物;ポリオール化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物等の脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を含有していてもよい。脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の使用量としては、樹脂組成物中に含有される全エポキシ基含有樹脂の70重量%未満であることが好ましく、なかでも、60重量%未満であることが好ましい。脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の使用量が全エポキシ基含有樹脂の70重量%を上回ると、得られる硬化物の耐クラック性が低下する傾向がある。

[0110] また、常温（25℃）で固体を呈するエポキシ化合物であっても、配合した後に液状を呈するものであれば、含有していてもよい。常温（25℃）で固体を呈するエポキシ化合物としては、例えば、固形のビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、グリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、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）シクロセキサン付加物（商品名「EHPE3150」、ダイセル化学工業（株）製）などを挙げることができる。これらのエポキシ化合物は、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。

[0111] 本発明においては、なかでも、上記酸無水物硬化剤（C）、硬化触媒（E）、硬化触媒（E）以外に、芳香環を有しないグリシジルーエーテル系エポキシ化合物及び／又は25℃で液状を呈するポリオール化合物（但し、ポリエーテルポリオールを除く）を含むことが、高い耐熱性を損なうことなく耐クラック性を向上させることができる点で好ましく、特に、芳香環を有しないグリシジルーエーテル系エポキシ化合物を含むことが、高い耐熱性及び耐光性を損なうことなく耐クラック性を向上させることができる点で好ましい。

[0112] [芳香環を有しないグリシジルーエーテル系エポキシ化合物]

本発明における芳香環を有しないグリシジルーエーテル系エポキシ化合物には、脂肪族グリシジルーエーテル系エポキシ化合物、及び、芳香族グリシジルーエーテル系エポキシ化合物を核水添した化合物を含む。例えば、商品名「EPICLON703」、「EPICLON707」、「EPICLON720」、「EPICLON725」（DIC（株）製）、商品名「YH-300」、「YH-315」、「YH-324」、「PG-202」、「PG-207」、「サントートST-3000」（東都化成（株）製）、商品名「リカレジンDME-100」、「リカレジンHBE-100」（新日本理化（株）製）、商品名「デナコールEX-212」、「デナコールEX-321」（ナガセケムテックス（株）製）、商品名「YX8000」、「YX8034」（ジャパンエポキシレジン（株）製）等の市販品を好適に使用する

ことができる。

- [0113] 芳香環を有しないグリシジルエーテル系エポキシ化合物の使用量としては、例えば、脂環式エポキシ樹脂100重量部に対して10～60重量部程度、好ましくは、20～50重量部程度である。

- [0114] [25℃で液状を呈するポリオール化合物]

本発明における25℃で液状を呈するポリオール化合物には、ポリエーテルポリオール以外のポリオール化合物が含まれ、例えば、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールが含まれる。

- [0115] 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」（ダイセル化学工業（株）製）等の市販品を使用することができる。

- [0116] 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」（ダイセル化学工業（株）製）、商品名「UH-CARB50」、「UH-CARB100」、「UH-CARB300」、「UH-CARB90（1／3）」、「UH-CARB90（1／1）」、「UC-CARB100」（宇部興産（株）製）、商品名「PCDL T4671」、「PCDL T4672」、「PCDL T5650J」、「PCDL T5651」、「PCDL T5652」（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。

[0117] 25℃で液状を呈するポリオール化合物の使用量としては、例えば、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）100重量部に対して5～50重量部程度、好ましくは、10～40重量部程度である。

[0118] [その他の成分]

本発明の樹脂組成物は、硬化性や透明性等に大きな悪影響が及ばない範囲で、上記以外のその他の成分を含んでいてもよい。上記その他の成分としては、例えば、直鎖又は分岐鎖を有するシリコン系樹脂、脂環を有するシリコン系樹脂、芳香環を有するシリコン系樹脂、かご型／ラダー型／ランダム型のシルセスキオキサン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、シリコン系やフッ素系の消泡剤、レベリング剤、界面活性剤、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、離型剤等が挙げられる。上記その他の成分の含有量（配合量）は、特に限定されないが、樹脂組成物の全量（100重量％）に対して、5重量％以下（例えば、0～3重量％）が好ましい。

[0119] 本発明の樹脂組成物は、特に限定されないが、例えば、上述の各成分を、必要に応じて加熱した状態で攪拌、混合することによって調製することができる。なお、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、各成分の全てがあらかじめ混合されたものをそのまま使用する1液系の組成物であってもよいし、例えば、2以上に分割された成分を使用の直前で所定の割合で混合して使用する多液系（例えば、2液系）の組成物であってもよい。攪拌、混合の方法は、特に限定されず、例えば、ディゾルバー、ホモジナイザー等の各種ミキ

サー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式攪拌装置等の公知乃至慣用の攪拌、混合手段を使用できる。また、攪拌、混合後、減圧下又は真空下にて脱泡してもよい。

[0120] [硬化物及び凹凸形状]

本発明の反射防止材は、上記多孔質フィラー（A）が上記樹脂組成物又は、その硬化物全体に行き渡って均一に分散しており、分散状態が安定した結果、硬化物の表面に存在する多孔質フィラー（A）が凹凸形状を形成して、入射光を散乱させることにより反射防止機能を発揮する。また、多孔質フィラー（A）表面の多孔質構造も入射光を散乱させることができ、さらに反射防止機能が向上する。

また、上記樹脂組成物はゴム粒子分散エポキシ化合物（B）を含有するため、これを含む硬化物は優れた耐熱衝撃性を有する。

上記多孔質フィラー（A）を上記硬化物全体に均一に行き渡らせる方法は、特に限定させず、例えば、硬化物を構成する樹脂組成物に多孔質フィラー（A）を均一に分散させた後に硬化させる方法等が挙げられる。本発明の反射防止材を効率的に製造するためには、多孔質フィラー（A）を均一に分散させた後に硬化させる方法が好ましい。

以下に、本発明の反射防止材の製造方法の一態様を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

[0121] 樹脂組成物に多孔質フィラー（A）、さらに必要に応じて無孔質フィラー（F）を添加して、混合・攪拌することにより均一に分散させることができる。混合・攪拌の方法は、特に限定されず、例えば、ディゾルバー、ホモジナイザー等の各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式攪拌装置等の公知乃至慣用の攪拌、混合手段を使用できる。また、攪拌、混合後、減圧下又は真空下にて脱泡してもよい。

無孔質フィラー（F）を多孔質フィラー（A）と共に硬化物中に分散させた場合、硬化物の耐熱衝撃性をさらに向上させることができる。

[0122] 本発明の硬化前の樹脂組成物の性状は、特に限定されないが、液状である

ことが好ましい。本発明の反射防止材を形成する硬化前の樹脂組成物は、多孔質フィラー（A）を用いることで少量の添加で反射防止機能を発現することができるため、トルエン等の溶剤を使用しなくとも液状になりやすく、好ましい。

[0123] [硬化工程]

多孔質フィラー（A）が均一に分散した樹脂組成物を硬化させて硬化物（以下、「本発明の硬化物」と称する場合がある）とすることにより、本発明の反射防止材を得ることができる。

硬化前の樹脂組成物の全量（100重量％）に対する、硬化中に揮発する成分の量は、特に限定されないが、好ましくは10重量％以下であり、より好ましくは8重量％以下であり、さらに好ましくは5重量％以下である。硬化中に揮発する成分の量が10重量％以下であることにより、硬化物の寸法安定性が高くなり、好ましい。本発明の硬化前の樹脂組成物は、多孔質フィラー（A）を用いることで少量の添加で反射防止機能を発現することができるため、溶剤（トルエン等）の揮発成分を使用しなくとも液状になりやすく、硬化中に揮発する成分の量を少なくすることができる。

[0124] 硬化の手段としては、加熱処理や光照射処理等の公知乃至慣用の手段を利用できる。加熱により硬化させる際の温度（硬化温度）は、特に限定されないが、45～200℃が好ましく、より好ましくは50～190℃、さらに好ましくは55～180℃である。また、硬化の際に加熱する時間（硬化時間）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。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限值より低い場合は硬化が不十分となり、逆に上記範囲の上限値より高い場合は、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、いずれも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、例えば、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。また、硬化は、一段階で行うこともできるし、二段階以上の多段階で行うこともできる。

また、光照射により硬化させる場合は、例えば、i線（365 nm）、h線（405 nm）、g線（436 nm）等を含む光（放射線）を、照度10～1200 mW/cm²、照射光量20～2500 mJ/cm²で照射することにより本発明の反射防止材を得ることができる。放射線による硬化物の劣化を抑える観点と、生産性の観点から、好ましくは放射線の照射光量20～600 mJ/cm²、より好ましくは照射光量20～300 mJ/cm²が望ましい。照射には、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、メタルハライドランプ、レーザー光等を照射源として使用することができる。

[0125] [反射防止材]

本発明の反射防止材は、上述の通り、高い透明性と優れた反射防止機能に加え、高い耐熱衝撃性を兼ね備えるため、光学材料用の（光学材料を形成する用途に用いられる）樹脂として好適に使用することができる。光学材料とは、光拡散性、光透過性、光反射性等の各種の光学的機能を発現する材料である。本発明の反射防止材を使用することで、本発明の硬化物（光学材料）を少なくとも含む光学部材が得られる。なお、当該光学部材は、本発明の反射防止材のみから構成されたものであってもよいし、本発明の反射防止材が一部のみで使用されたものであってもよい。光学部材としては、光拡散性、光透過性、光反射性等の各種の光学的機能を発現する部材や、上記光学的機能を利用した装置や機器を構成する部材等が挙げられ、特に限定されず、例えば、光半導体装置、有機EL装置、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、光ピックアップセンサー等の各種用途において使用される公知乃至慣用の光学部材が例示される。

[0126] 本発明の反射防止材は、多孔質フィラー（A）が硬化物全体に均一に行き渡って分散する結果、その表面に多孔質フィラー（A）により形成された微

細で均一な凹凸形状を有し、当該凹凸形状で入射光が散乱して全反射が起こらないので、光沢が抑えられて視認性を向上させることができる。本発明の反射防止材に形成された凹凸形状の算術平均表面粗さ R_a は、 $0.1 \sim 1.0 \mu m$ の範囲が好ましく、 $0.2 \sim 0.8 \mu m$ の範囲がより好ましい。凹凸形状の算術平均表面粗さ R_a がこの範囲にあれば、全光束を顕著に損なうことなく、十分な反射防止機能が発揮できる傾向がある。

なお、本発明において算術平均表面粗さ R_a は、JIS B 0601-2001により定義される数値であり、後述の実施例に記載の方法により測定、算出されたものを意味するものとする。

[0127] 本発明の反射防止材を構成する樹脂組成物は、例えば、光半導体封止用樹脂組成物として好ましく使用できる。即ち、本発明の樹脂組成物は、光半導体装置における光半導体素子を封止するための組成物（光半導体装置における光半導体素子の封止材）として好ましく使用できる。本発明の樹脂組成物（光半導体封止用樹脂組成物）を用いて製造される該反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置（例えば、図1における104が本発明の反射防止材で構成された光半導体装置）が得られる。光半導体素子の封止は、例えば、多孔質フィラー（A）が均一に分散した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又は光硬化して行うことができる。硬化温度、硬化時間や光硬化の条件等は、上記反射防止材の調製時と同様の範囲で適宜設定することができる。上述の本発明の光半導体装置は、特に、全光束を低下させることなく、優れた反射防止機能を発揮することができる。また、本発明の樹脂組成物はゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、さらには必要に応じて、無孔質フィラー（F）を含有するため、これを含む硬化物は優れた耐熱衝撃性を有する。なお、本明細書において「本発明の光半導体装置」とは、光半導体装置の構成部材（例えば、封止材、ダイボンディング材等）の少なくとも一部に本発明の反射防止材が使用された光半導体装置を意味する。

実施例

[0128] 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 1、2 に示す樹脂組成物を構成する成分の単位は、重量部である。

[0129] 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。

試料：

ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）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た。

[0130] ゴム粒子の屈折率は、ゴム粒子 1 g を型に注型して 210℃、4 MPa で圧縮成形し、厚さ 1 mm の平板を得、得られた平板から、縦 20 mm × 横 6 mm 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、該試験片における 20℃、ナトリウム D 線での屈折率を測定した。

[0131] 製造例で得られたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）（ゴム粒子 5 重量部をセロキサイド 2021P（ダイセル化学工業（株）製）100 重量部に分散させたもの）の粘度は、デジタル粘度形（商品名「DVU-EII 型」、（株）トキメック製）を使用して、25℃における粘度を測定した。

[0132] 製造例 1

還流冷却器付きの 1 L 重合容器に、イオン交換水 500 g、及びジオクチルコハク酸ナトリウム 0.68 g 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 9.5 g、スチレン 2.57 g、及びジビニルベンゼン 0.39 g 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2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2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。

[0133] 次いで、ペルオキシ2硫酸カリウム60mgを添加して5分間攪拌し、これに、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、シード重合を行い、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。

[0134] 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（1）を得た。得られたゴム粒子（1）の平均粒子径は254nm、最大粒子径は486nm、屈折率は1.500であった。

[0135] 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、得られたゴム粒子（1）5重量部を、セロキサイド2021P（ダイセル化学工業（株）製）100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（B-1）（25℃での粘度：559mPa・s）を得た。

[0136] 製造例2

アクリル酸1.5gの代わりに2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.7gを使用した以外は製造例1と同様にして、ゴム粒子（2）を得た。得られたゴム粒子（2）の平均粒子径は261nm、最大粒子径は578nm、

屈折率は1.500であった。

さらに、製造例1と同様にしてゴム粒子分散エポキシ化合物（B-2）（25℃での粘度：512 mPa・s）を得た。

[0137] 製造例3

還流冷却器付きの1 L 重合容器に、イオン交換水500 g、及びジオクチルコハク酸ナトリウム1.3 g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9.5 g、スチレン2.57 g、及びジビニルベンゼン0.39 g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、ペルオキソ2硫酸カリウム12 mg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、ペルオキソ2硫酸カリウム228 mg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180.5 g、スチレン48.89 g、ジビニルベンゼン7.33 gにジオクチルコハク酸ナトリウム1.2 g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。

[0138] 次いで、アクリル酸の使用量を1.5 gから2.0 gに変更した以外は製造例1と同様にして、ゴム粒子（3）を得た。得られたゴム粒子（3）の平均粒子径は108 nm、最大粒子径は289 nm、屈折率は1.500であった。

さらに、製造例1と同様にしてゴム粒子分散エポキシ化合物（B-3）（25℃での粘度：1036 mPa・s）を得た。

[0139] 製造例4

硬化剤（商品名「リカシッドMH-700」、新日本理化（株）製）100重量部、硬化促進剤（商品名「U-CAT 18X」、サンアプロ（株）製）0.5重量部、及びエチレングリコール（和光純薬工業（株）製）1重量部を、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、以下同じ）を用いて混合し、エポキシ硬化剤（K剤）を製

造した。

[0140] 実施例 1

製造例 1 で得られたゴム粒子分散エポキシ化合物 (B-1) 100 重量部、製造例 4 で得られたエポキシ硬化剤 101、5 重量部を自公転式攪拌装置を用いて混合し、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を製造した。

上記で得られた硬化性エポキシ樹脂組成物 100 重量部、及び多孔質フィラー (商品名「サイリシア 430」、富士シリシア化学 (株) 製) 20 重量部を自公転式攪拌装置を用いて混合し、脱泡して得られ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、3.5 mm×2.8 mm) に注型した後、150℃の樹脂硬化オーブンで 5 時間加熱することで、本発明の反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置を製造した。なお、図 1 において、100 はリフレクター、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 は封止材 (反射防止材) を示し、104 の全体に渡り多孔質フィラーが均一に分散しており、そのうちの上部表面に存在する多孔質フィラーにより均一で微細な凹凸形状が形成されている (凹凸形状は図示略)。

[0141] 実施例 2～15、比較例 1～5

硬化性エポキシ樹脂組成物、多孔質フィラー、無孔質フィラーの組成を表 1、2 に示すように変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、光半導体装置を製造した。

[0142] [評価]

上記で製造した光半導体装置について、下記の評価を行った。結果を表 1、2 のそれぞれに示す。

[0143] (1) 蛍光灯の映り込み

実施例、比較例で得られた光半導体装置の上面 (図 1 の封止材 104 の上面) に点灯した蛍光灯を当てて反射を見た際に、反射防止材に映る蛍光灯の鮮明さを目視で 3 段階評価した。

蛍光灯の輪郭が認識できない場合を○、輪郭が不鮮明ながら認識できる場

合を△、輪郭が鮮明に認識できる場合を×とした。

[0144] (2) 算術平均表面粗さ R_a

実施例、比較例で得られた光半導体装置の上面（図1の封止材104の上面）を、レーザー顕微鏡（商品名「形状測定レーザマイクロスコプ VK-8710」、キーエンス社製）を用いて測定した。

[0145] (3) 全光束

実施例、比較例で得られた各光半導体装置について、5V、20mAの条件で通電した際の全光束を、全光束測定機（商品名「マルチ分光放射測定システム OL771」、オプトロニックラボラトリーズ社製）を用いて測定した。

[0146] (4) 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個ずつ用いた）に対し、 -40°C の雰囲気下に30分曝露し、続いて、 100°C 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、光半導体装置に10mAの電流を通電し、点灯しなかった光半導体装置（不灯の光半導体装置）の個数を計測した。なお、熱衝撃試験前には全ての光半導体装置が点灯するものであることを確認済みである。結果を表1、2の「熱衝撃試験〔不灯数〕」の欄に示した。

[0147] (5) 屈折率差試験

実施例1～15、比較例3～5で得られた硬化性エポキシ樹脂組成物を型に注型し、 150°C で5時間加熱した。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、多波長アップ屈折計（商品名「DR-M2」、（株）アタゴ製）を使用し、 20°C 、ナトリウムD線での屈折率を測定することにより、硬化物の屈折率を測定し、下記式に従って、屈折率差を算出した。結果を表1、2の「ゴム粒子との屈折率の差」の欄に示した。

屈折率差 = [ゴム粒子の屈折率] - [硬化物の屈折率]

[0148] (6) 総合判定

実施例、比較例で得られた各光半導体装置について、下記 (a) ~ (d) を全て満足する場合を○ (良好である)、下記 (a) ~ (d) のいずれかを満足しない場合を× (不良である) と判定した。

(a) 上記 (1) において測定された蛍光灯の映り込みが、○又は△である。

(b) 上記 (2) において測定された算術平均表面粗さ R_a が $0.10 \sim 1.0 \mu m$ である。

(c) 上記 (3) において測定された全光束が $0.60 lm$ 以上である。

(d) 上記 (4) において、不灯の光半導体装置の個数が 0 個である。

[0149]

[0150] [表2]

(表 2)

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
硬化性エポキシ樹脂組成物	ゴム粒子分散エポキシ化合物(B)			100	100	100
	B-1					
	B-2					
	B-3					
	エポキシ樹脂	100				
樹脂組成物100重量部に対するフィラー配合比	セロサイト 2021P					
	YD-128		100			
	MH-700	100	100	100	100	100
	エチレンジアミン	1	1	1	1	1
	U-CAT 18X	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化物 (光半導体装置)	多孔質シリカファイバー	20	20		2	100
	サイリシア430					
	サイロメア7C1504					
	サンスファエH-52					
	無孔質シリカファイバー			100		
硬化物 (光半導体装置)	溶融球状シリカ					
	ゴム粒子との屈折率の差	-	-	0	0.01	0
	蛍光灯の照射込み[目視]	○	○	×	×	○
	表面粗さRa[μm]	0.43	0.41	0.05	0.08	0.81
	全光束[m]	0.78	0.78	0.62	0.79	0.48
熱衝撃試験[不灯数]		2	2	0	1	0
	総合判定	×	×	×	×	×

[0151] 表1、2に示す反射防止材を構成する各成分について、以下に説明する。

[0152] (ゴム粒子分散エポキシ化合物(B))

B-1: 製造例1で製造されたゴム粒子分散エポキシ化合物(B-1)

B-2: 製造例2で製造されたゴム粒子分散エポキシ化合物(B-2)

B-3: 製造例3で製造されたゴム粒子分散エポキシ化合物(B-3)

[0153] (エポキシ樹脂)

セロキサイド2021P：商品名「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

YD-128：商品名「YD-128」[ビスフェノールA型エポキシ樹脂]、新日鐵住金化学(株)製

[0154] (エポキシ硬化剤)

MH-700：商品名「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

U-CAT 18X：商品名「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

SI-100L：商品名「サンエイド SI-100L」、サンアプロ(株)製

[0155] (多孔質シリカフィラー)

サイリシア430：商品名「サイリシア430」、富士シリシア化学(株)製、体積平均粒子径：4.1 μm ；比表面積：350 m^2/g ；平均細孔径：17 nm；細孔容積：1.25 mL/g ；吸油量：230 $\text{mL}/100\text{g}$

サイロスフェアC-1504：商品名「サイロスフェアC-1504」、富士シリシア化学(株)製、体積平均粒子径：4.5 μm ；比表面積：520 m^2/g ；平均細孔径：12 nm；細孔容積：1.5 mL/g ；吸油量：290 $\text{mL}/100\text{g}$

サンスフェアH-52：商品名「サンスフェアH-52」、AGCエスアイテック(株)製、体積平均粒子径：5 μm ；比表面積：700 m^2/g ；平均細孔径：10 nm；細孔容積：2 mL/g ；吸油量：300 $\text{mL}/100\text{g}$

サイロホービック702：商品名「サイロホービック702」、富士シリシア化学(株)製、ポリジメチルシロキサンで疎水性表面処理された多孔質

シリカフィラー、体積平均粒子径：4.1 μm ；疎水性表面処理される前の多孔質シリカフィラーの比表面積：350 m^2/g ；吸油量：170 $\text{mL}/100\text{g}$

サイロホービック4004：商品名「サイロホービック4004」、富士シリシア化学（株）製、ポリジメチルシロキサンで疎水性表面処理された多孔質シリカフィラー、体積平均粒子径：8.0 μm ；疎水性表面処理される前の多孔質シリカフィラーの比表面積：350 m^2/g ；吸油量：165 $\text{mL}/100\text{g}$

サイロホービック505：商品名「サイロホービック505」、富士シリシア化学（株）製、ポリジメチルシロキサンで疎水性表面処理された多孔質シリカフィラー、体積平均粒子径：3.9 μm ；疎水性表面処理される前の多孔質シリカフィラーの比表面積：500 m^2/g ；吸油量：110 $\text{mL}/100\text{g}$

[0156]（無孔質シリカフィラー）

溶融球状シリカ：（株）龍森製、体積平均粒径：5 μm

[0157] 表1に示されるように、多孔質シリカフィラーが本発明の所定量添加され、さらに、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）を含む樹脂組成物から製造された実施例に係る反射防止材を備える光半導体装置によると、蛍光灯の映り込みはいずれも○又は△、算術平均表面粗さ R_a はいずれも0.10～1.0 μm の範囲にあり、全光束はいずれも0.60lm以上であり、熱衝撃性試験の不灯の光半導体装置の個数もいずれも0個であり、優れた反射防止機能を備えながら、良好な照度を示し、さらに、優れた耐熱衝撃性も有することが確認された。

一方、表2に示されるように、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）を使用しない比較例1と2の反射防止材を備える光半導体装置では、優れた反射防止機能と良好な照度を示したが、熱衝撃性試験で不灯の光半導体装置の個数がいずれも2個であり、耐熱衝撃性に劣ることが確認された。また、多孔質シリカフィラーが配合されずに無孔質シリカフィラーのみが配合された比較

例3、多孔質シリカフィラーの配合量が本発明既定の範囲よりも少ない比較例4の反射防止材を備える光半導体装置では、反射防止機能に劣るものであった。比較例3では無孔質シリカフィラーが沈降し、比較例4では多孔質シリカフィラーの配合量が十分ではない結果、表面に均一で微細な凹凸形状が形成されていないと考えられた。さらに、多孔質シリカフィラーの配合量が本発明既定の範囲よりも多い比較例5の反射防止材を備える光半導体装置では、良好な反射防止機能を示す一方、全光束が0.48lm以上であり、照度が著しく低下した。多孔質シリカフィラーの配合量が多いため、光が吸収されたと考えられる。

[0158] 上記で説明した本発明のバリエーションを以下に付記する。

[1] 多孔質フィラー（A）が分散された樹脂組成物の硬化物からなる反射防止材であって、当該多孔質フィラー（A）は当該硬化物の表面に反射を抑える凹凸を形成し、

当該樹脂組成物は、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、

該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であり、

反射防止材全量（100重量％）に対する多孔質フィラー（A）の含有量が4～40重量％であることを特徴とする、反射防止材。

[2] 前記多孔質フィラー（A）が前記硬化物全体に渡って均一に分散しており、表面に反射を抑える凹凸を形成している、上記[1]に記載の反射防止材。

[3] 前記多孔質フィラー（A）が、無機多孔質フィラー（A1）、及び有

機多孔質フィラー（A 2）からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の反射防止材。

〔4〕前記多孔質フィラー（A）が、無機多孔質フィラー（A 1）である、上記〔3〕に記載の反射防止材。

〔5〕無機多孔質フィラー（A 1）が、無機ガラス〔例えば、硼珪酸ガラス、硼珪酸ソーダガラス、珪酸ソーダガラス、アルミ珪酸ガラス、石英等〕、シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、フォステライト、ステアタイト、スピネル、クレー、カオリン、ドロマイト、ヒドロキシアパタイト、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト、珪藻土、及びタルクからなる群から選ばれる少なくとも一種の粉体であって多孔質構造を有するもの、又はこれらの成型体（例えば、球形化したビーズ等）（好ましくは多孔質無機ガラス又は多孔質シリカ、より好ましくは多孔質シリカ）である、上記〔3〕又は〔4〕に記載の反射防止材。

〔6〕前記無機多孔質フィラー（A 1）が、金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、及びシリコーンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の表面処理剤による表面処理が施されたものである、上記〔3〕～〔5〕のいずれか 1 つに記載の反射防止材。

〔7〕前記多孔質シリカが、熔融シリカ、結晶シリカ、高純度合成シリカ、及びコロイド状シリカからなる群から選ばれる少なくとも一種の多孔質シリカである、上記〔5〕又は〔6〕に記載の反射防止材。

〔8〕前記多孔質シリカが、金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、及び有機ケイ素化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の疎水性表面処理剤（好ましくは有機ケイ素化合物）による表面処理が施されたもの（疎水性多孔質シリカ）である、上記〔5〕～〔7〕のいずれか 1 つに記載の反射防止材。

〔 9 〕 前記疎水性表面処理剤が、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ジメチルジクロロシラン、オクタメチルシクロテトラシラン、ポリジメチルシロキサン、ヘキサデシルシラン、メタクリルシラン、及びシルコーンオイルからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機ケイ素化合物（好ましくは、ポリジメチルシロキサン）である、上記〔 8 〕に記載の反射防止材。

〔 1 0 〕 前記有機多孔質フィラー（A 2）が、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、アクリルースチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、スチレンー共役ジエン系樹脂、アクリルー共役ジエン系樹脂、オレフィン系樹脂、及びセルロース樹脂（これらポリマーの架橋体も含む）からなる群から選ばれる少なくとも一種の有機物により構成された高分子多孔質焼結体、高分子発泡体、又はゲル多孔質体である、上記〔 3 〕～〔 9 〕のいずれか 1 つに記載の反射防止材。

〔 1 1 〕 前記多孔質フィラー（A）の形状が、粉体、球状、破碎状、繊維状、針状、及び鱗片状からなる群から選ばれる少なくとも一種（好ましくは球状、又は破碎状）である、上記〔 1 〕～〔 1 0 〕のいずれか 1 つに記載の反射防止材。

〔 1 2 〕 前記多孔質フィラー（A）の中心粒径が、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ （好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ ）である、上記〔 1 〕～〔 1 1 〕のいずれか 1 つに記載の反射防止材。

〔 1 3 〕 前記多孔質フィラー（A）の比表面積が、 $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ （好ましくは $100 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ）である、上記〔 1 〕～〔 1 2 〕のいずれか 1 つに記載の反射防止材。

〔 1 4 〕 前記多孔質フィラー（A）の細孔容積が、 $0.1 \sim 10 \text{ mL/g}$ （好ましくは $0.2 \sim 5 \text{ mL/g}$ ）である、上記〔 1 〕～〔 1 3 〕のいずれか 1 つに記載の反射防止材。

〔 1 5 〕 前記多孔質フィラー（A）の吸油量が、 $10 \sim 2000 \text{ mL/10}$

0 g（好ましくは100～1000 mL／100 g）である、上記〔1〕～〔14〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔16〕前記多孔質フィラー（A）の含有量（配合量）が、反射防止材又は樹脂組成物の全量（100重量％）に対して、4～35重量％（好ましくは4～30重量％）である、上記〔1〕～〔15〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔17〕前記多孔質フィラー（A）の含有量（配合量）が、反射防止材を構成する樹脂組成物（100重量部）に対して、5～80重量部（好ましくは5～70重量部、より好ましくは5～60重量部）である、上記〔1〕～〔16〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

[0159] 〔18〕前記樹脂組成物が、透明な硬化性樹脂組成物からなる、上記〔1〕～〔17〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔19〕前記コアシェル構造におけるコア部分が、（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル、及び（メタ）アクリル酸エステル／共役ジエンからなる群から選ばれる二元共重合体；又は（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル／共役ジエンの三元共重合体から構成されている、上記〔1〕～〔18〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔20〕前記コアシェル構造におけるコア部分が、（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニルの二元共重合体（好ましくはアクリル酸ブチル／スチレン）から構成されている、上記〔19〕に記載の反射防止材。

〔21〕前記コアシェル構造におけるコア部分が、さらに、1モノマー中に2以上の反応性官能基を有する反応性架橋モノマー（好ましくはジビニルベンゼン）を含有する、上記〔19〕又は〔20〕に記載の反射防止材。

〔22〕前記コアシェル構造におけるシェル層が、前記コアシェル構造におけるコア部分を構成する重合体とは異種の重合体から成る、上記〔1〕～〔21〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔23〕前記コアシェル構造におけるシェル層が、（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、及び（メ

タ) アクリル酸エステル／芳香族ビニル／ α , β －不飽和酸からなる群から選ばれる三元共重合体、又は(メタ)アクリル酸エステル／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／ α , β －不飽和酸からなる群から選ばれる二元共重合体(好ましくは二元共重合体)から構成されている、上記[1]～[22]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[24] 前記コアシェル構造におけるシェル層が、さらに、1モノマー中に2以上の反応性官能基を有する反応性架橋モノマー(好ましくはアリル(メタ)アクリレート)を含有する、上記[23]に記載の反射防止材。

[25] 前記ゴム粒子の平均粒子径が、20～400nmである、上記[1]～[24]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[26] 前記ゴム粒子の最大粒子径が、100～800nmである、上記[1]～[25]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[27] 前記ゴム粒子の屈折率が、1.40～1.60(好ましくは1.42～1.58)である、上記[1]～[26]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[28] 前記ゴム粒子の屈折率と、前記樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が、 ± 0.018 以内である、上記[1]～[27]のいずれか1つに記載の反射防止材。

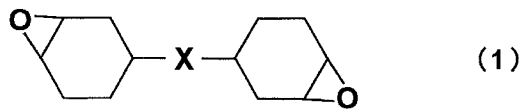
[0160] [29] 前記脂環式エポキシ樹脂が、(i)分子内に脂環エポキシ基を少なくとも1個(好ましくは2個以上)有する化合物；(ii)脂環に直接単結合で結合したエポキシ基を有する化合物；及び(iii)脂環とグリシジル基とを有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、上記[1]～[28]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[30] 前記(i)分子内に脂環エポキシ基を少なくとも1個有する化合物が有する脂環エポキシ基が、シクロヘキセンオキシド基である、上記[29]に記載の反射防止材。

[31] 前記(i)分子内に脂環エポキシ基を少なくとも1個有する化合物が、下記式(1)で表される化合物である、上記[30]に記載の反射防止材

。

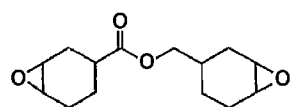
[化5]



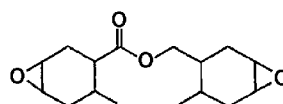
〔式（１）中、Xは単結合又は連結基（１以上の原子を有する２価の基）を示す。式（１）における脂環を構成する炭素原子の１以上には、置換基（好ましくはアルキル基）が結合していてもよい。〕

〔３２〕前記式（１）で表される化合物が、２，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサノール）プロパン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサノール）エタン、１，２－エポキシ－１，２－ビス（３，４－エポキシシクロヘキサノール）エタン、及び下記式（１－１）～（１－１０）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を含む、上記〔３１〕に記載の反射防止材。

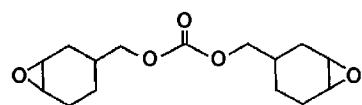
[化6]



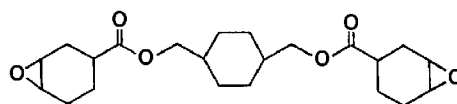
(1-1)



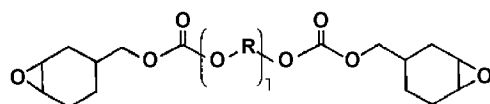
(1-2)



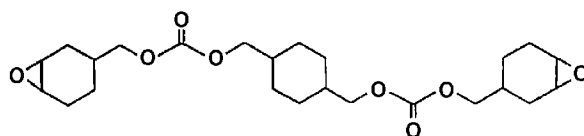
(1-3)



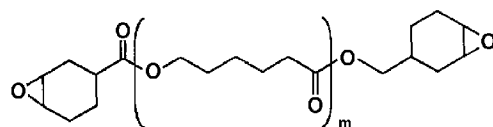
(1-4)



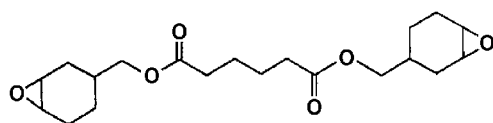
(1-5)



(1-6)

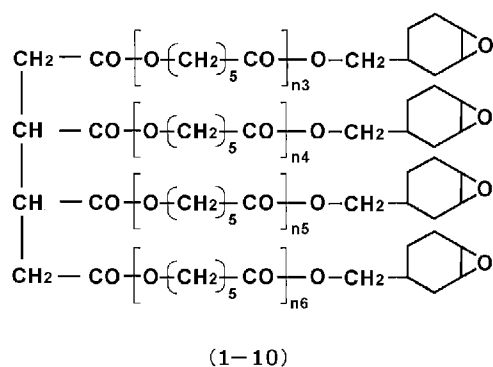
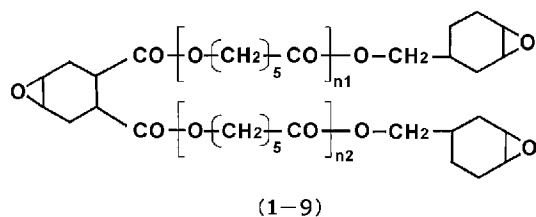


(1-7)



(1-8)

[化7]

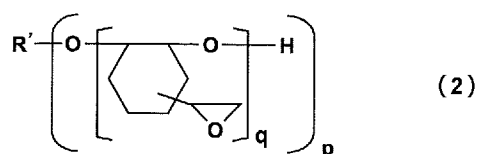


[式(1-5)、(1-7)中の l 、 m は、それぞれ1～30の整数を表す。式(1-5)中の R は炭素数1～8のアルキレン基である。式(1-9)、(1-10)中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ1～30の整数を示す。]

[33] 前記式(1)で表される化合物が、上記式(1-1)で表される化合物である、上記[32]に記載の反射防止材。

[34] 前記(ii)脂環に直接単結合で結合したエポキシ基を有する化合物が、下記式(2)で表される化合物である、上記[29]～[33]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[化8]



[式(2)中、 R' は、 p 価の有機基であり、 p 、 q はそれぞれ自然数を表す。]

[35] 前記ゴム粒子の配合量が、ゴム粒子分散エポキシ化合物(B)全量

(100重量%)に対して、0.5～30重量%（好ましくは1～20重量%程度）である、上記[1]～[34]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[36] 前記ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の25℃における粘度が、400 mPa・s～50000 mPa・s（好ましくは500 mPa・s～10000 mPa・s）である、上記[1]～[35]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[37] 前記ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）の使用量が、樹脂組成物中に含有される全エポキシ基含有樹脂の20～100重量%（好ましくは50～100重量%）である、上記[1]～[36]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[38] 前記酸無水物硬化剤（C）が、25℃で液状の酸無水物、又は25℃で固体状の酸無水物を、25℃で液状の酸無水物に溶解させた液状の混合物である、上記[1]～[37]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[39] 前記酸無水物硬化剤（C）の使用量が、樹脂組成物中に含有する全エポキシ基を有する化合物100重量部に対して、50～150重量部（好ましくは52～145重量部、より好ましくは、55～140重量部）である、上記[1]～[38]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[40] 前記酸無水物硬化剤（C）の使用量が、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当量となる割合である、上記[1]～[39]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[41] 硬化促進剤（D）の使用量が、樹脂組成物中に含有する全エポキシ基を有する化合物100重量部に対して、0.05～5重量部（好ましくは0.1～3重量部、特に好ましくは0.2～3重量部、最も好ましくは0.25～2.5重量部）である、上記[1]～[40]のいずれか1つに記載の反射防止材。

[0161] [42] 前記樹脂組成物が、さらに、比表面積が10 m²/g以下である無孔

質フィラー（F）を含む、上記〔1〕～〔41〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔43〕前記無孔質フィラー（F）が、無孔質シリカフィラーである、上記〔42〕に記載の反射防止材。

〔44〕前記無孔質フィラー（F）の含有量（配合量）が、反射防止材を構成する樹脂組成物（100重量部）に対して、10～200重量部（好ましくは20～150重量部）である、上記〔42〕又は〔43〕に記載の反射防止材。

〔45〕前記多孔質フィラー（A）と前記無孔質フィラー（F）の合計含有量（合計配合量）が、反射防止材全量（100重量%）に対して、20～60重量%である、上記〔42〕～〔44〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

[0162] 〔46〕前記樹脂組成物が、多価アルコール（好ましくは炭素数2～4のアルキレングリコール）を含む、上記〔1〕～〔45〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔47〕前記多価アルコールの含有量（配合量）が、樹脂組成物に含まれるエポキシ化合物の全量100重量部に対して、0.05～5重量部（好ましくは0.1～3重量部、より好ましくは0.2～3重量部、特に好ましくは0.25～2.5重量部）である、上記〔46〕に記載の反射防止材。

〔48〕前記樹脂組成物が、蛍光体を含む、上記〔1〕～〔47〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔49〕前記蛍光体の含有量（配合量）が、樹脂組成物の全量（100重量%）に対して、0.5～20重量%である、上記〔48〕に記載の反射防止材。

〔50〕前記樹脂組成物が、ゴム粒子分散エポキシ化合物（B）以外に、ゴム粒子を含まない脂環式エポキシ樹脂（好ましくは上記式（1）で表される脂環式エポキシ樹脂）を含有する、上記〔1〕～〔49〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔51〕前記ゴム粒子を含まない脂環式エポキシ樹脂の使用量が、樹脂組成物中に含有される全エポキシ基含有樹脂の70重量%未満（好ましくは60重量%未満）である、上記〔50〕に記載の反射防止材。

〔52〕前記樹脂組成物が、脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂（好ましくはビスフェノールA型、ビスフェノールF型などの芳香環を有するグリシジルエーテル系エポキシ化合物）を含有する、上記〔1〕～〔51〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔53〕前記脂環式エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂の使用量が、樹脂組成物中に含有される全エポキシ基含有樹脂の70重量%未満（好ましくは60重量%未満）である、上記〔52〕に記載の反射防止材。

[0163] 〔54〕前記反射防止材に形成された凹凸形状の算術平均表面粗さ R_a が、 $0.1 \sim 1.0 \mu m$ の範囲（好ましくは $0.2 \sim 0.8 \mu m$ の範囲）である、上記〔1〕～〔53〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔55〕光半導体封止用である、上記〔1〕～〔54〕のいずれか1つに記載の反射防止材。

〔56〕上記〔55〕に記載の反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置。

[0164] 〔57〕上記〔1〕～〔55〕のいずれか1つに記載の反射防止材の製造のために用いられることを特徴とする、多孔質フィラー（A）が分散された樹脂組成物であって、

ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、

該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が $10 nm \sim 500 nm$ 、最大粒子径が $50 nm \sim 1000 nm$ であり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が ± 0.02 以内であり、

樹脂組成物全量（１００重量％）に対する多孔質フィラー（Ａ）の含有量が４～４０重量％である、樹脂組成物。

〔５８〕液状である、上記〔５７〕に記載の樹脂組成物。

〔５９〕前記樹脂組成物の全量（１００重量％）に対する硬化中に揮発する成分の量が、１０重量％以下である、上記〔５７〕又は〔５８〕に記載の樹脂組成物。

〔６０〕上記〔５７〕～〔５９〕のいずれか１つに記載の樹脂組成物を硬化させることを特徴とする、表面に反射を抑える凹凸が形成されている反射防止材の製造方法。

産業上の利用可能性

〔０１６５〕 本発明の反射防止材は、高い透明性と優れた反射防止機能に加え、高い耐熱衝撃性を兼ね備えるため、光学材料用の（光学材料を形成する用途に用いられる）樹脂として好適に使用することができる。光学部材としては、光拡散性、光透過性、光反射性等の各種の光学的機能を発現する部材や、上記光学的機能を利用した装置や機器を構成する部材等が挙げられ、特に限定されず、例えば、光半導体装置、有機ＥＬ装置、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、光ピックアップセンサー等の各種用途において使用される公知乃至慣用の光学部材が例示される。

符号の説明

- 〔０１６６〕 １００：リフレクター（光反射用樹脂組成物）
１０１：金属配線（電極）
１０２：光半導体素子
１０３：ボンディングワイヤ
１０４：封止材（反射防止材）

請求の範囲

- [請求項1] 多孔質フィラー（A）が分散された樹脂組成物の硬化物からなる反射防止材であって、当該多孔質フィラー（A）は当該硬化物の表面に反射を抑える凹凸を形成し、
- 当該樹脂組成物は、ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、
- 該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であり、
- 反射防止材全量（100重量％）に対する多孔質フィラー（A）の含有量が4～40重量％であることを特徴とする、反射防止材。
- [請求項2] 前記多孔質フィラー（A）が前記硬化物全体に渡って均一に分散しており、表面に反射を抑える凹凸を形成している、請求項1に記載の反射防止材。
- [請求項3] 前記樹脂組成物が、さらに、比表面積が10m²/g以下である無孔質フィラー（F）を含み、反射防止材全量（100重量％）に対する前記多孔質フィラー（A）と前記無孔質フィラー（F）の合計含有量が、20～60重量％である、請求項1又は2に記載の反射防止材。
- [請求項4] 前記多孔質フィラー（A）は、無機多孔質フィラーである、請求項1～3のいずれか1項に記載の反射防止材。
- [請求項5] 前記樹脂組成物は、透明な硬化性樹脂組成物からなる、請求項1～4のいずれか1項に記載の反射防止材。
- [請求項6] 光半導体封止用である、請求項1～5のいずれか1項に記載の反射

防止材。

[請求項7] 請求項6に記載の反射防止材により光半導体素子が封止された光半導体装置。

[請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の反射防止材の製造のために用いられることを特徴とする、多孔質フィラー（A）が分散された樹脂組成物であって、

ゴム粒子を脂環式エポキシ樹脂に分散させたゴム粒子分散エポキシ化合物（B）、酸無水物系硬化剤（C）、及び硬化促進剤（D）を含有し、

該ゴム粒子が、コアシェル構造を有し、（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で構成され、表面に脂環式エポキシ樹脂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し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであり、該ゴム粒子の屈折率と当該樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であり、

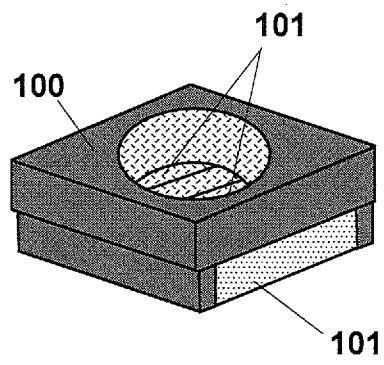
樹脂組成物全量（100重量％）に対する多孔質フィラー（A）の含有量が4～40重量％である、樹脂組成物。

[請求項9] 液状である、請求項8に記載の樹脂組成物。

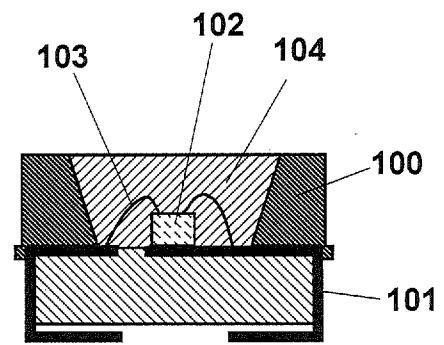
[請求項10] 前記樹脂組成物の全量（100重量％）に対する硬化中に揮発する成分の量は、10重量％以下である、請求項8又は9に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 請求項8～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物を硬化させることを特徴とする、表面に反射を抑える凹凸が形成されている反射防止材の製造方法。

[図1]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G02B1/11(2015.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/54(2010.01)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)

Int.Cl. G02B1/11, C08K3/00, C08L51/00, C08L63/00, G02B5/02, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/54

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model applications of Japan	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-151466 A (NICHIA KAGAKU KOGYO KK) 09 August 2012, claims 1, 7-8, paragraphs [0002]-[0008], [0012]-[0040], fig. 1, 2 & US 2012/0161621 A1, claims 1, 7-8, paragraphs [0005], [0014]-[0044], fig. 1, 2 & EP 2472578 A2 & CN 102544331 A & KR 10-2012-0075432 A & TW 201238097 A	1-11
Y	JP 2014-84332 A (DAICEL CORPORATION) 12 May 2014, claims 1-10, paragraphs [0001], [0006], [0007], [0009]-[0078] (Family: none)	1-11

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 13 December 2017	Date of mailing of the international search report 09 January 2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/035961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-203928 A (SUMITOMO BAKELITE CO.) 07 October 2013, paragraphs [0001], [0004], [0081]-[0087] (Family: none)	3
A	US 2012/0235190 A1 (KELLER, B.) 20 September 2012, entire text, all drawings & WO 2012/128966 A2 & TW 201246627 A & CN 103534825 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G02B1/11(2015.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G02B5/02(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i, H01L33/54(2010.01)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. G02B1/11, C08K3/00, C08L51/00, C08L63/00, G02B5/02, H01L23/29, H01L23/31, H01L33/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-151466 A (日亜化学工業株式会社) 2012.08.09, 請求項1, 7-8, 段落[0002]-[0008], [0012]-[0040], 図1-図2 & US 2012/0161621 A1, 請求項1, 7-8, 段落[0005], [0014]-[0044], 図1-図2 & EP 2472578 A2 & CN 102544331 A & KR 10-2012-0075432 A & TW 201238097 A	1-11
Y	JP 2014-84332 A (株式会社ダイセル) 2014.05.12, 請求項1-10, 段落[0001], [0006]-[0007], [0009]-[0078] (ファミリーなし)	1-11

☑ 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

13.12.2017

国際調査報告の発送日

09.01.2018

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)

池田 博一

20

3491

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

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	JP 2013-203928 A (住友ベークライト株式会社) 2013.10.07, 段落 [0001], [0004], [0081]–[0087] (ファミリーな し)	3
A	US 2012/0235190 A1 (KELLER, Bernd) 2012.09.20, 全文, 全図 & WO 2012/128966 A2 & TW 201246627 A & CN 103534825 A	1 – 1 1