(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
2013 年 1 月 17 日(17.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/008680 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
C08G 59/26 (2006.01) *C08L 83/06* (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01) *G02B 5/26* (2006.01)
C08L 53/00 (2006.01) *H01L 33/60* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/066966

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 3 日(03.07.2012)

(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 2011-154967 2011 年 7 月 13 日(13.07.2011) JP
特願 2011-159354 2011 年 7 月 20 日(20.07.2011) JP
特願 2012-014675 2012 年 1 月 26 日(26.01.2012) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目４番５号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木弘世(SUZUKI, Hirose) [JP/JP]; 〒7390695 広島県大竹市東栄２丁目１番４号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号南森町共同ビル２階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

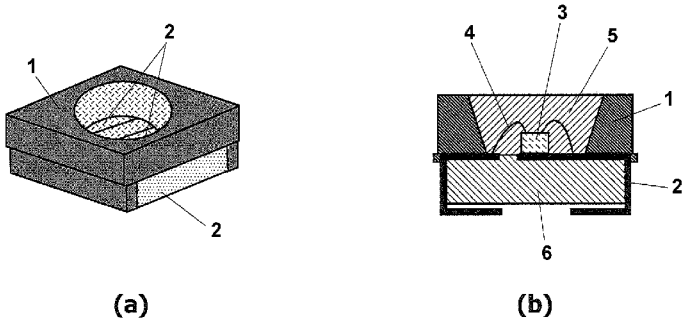
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

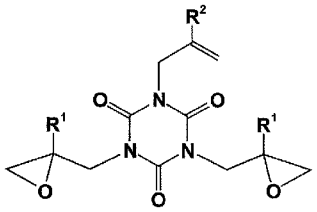
[続葉有]

(54) **Title**: CURABLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 硬化性エポキシ樹脂組成物

[図1]





(1)

(57) **Abstract**: Provided is a curable epoxy resin composition which can be cured into a cured product that has high light reflectivity, excellent heat resistance and light resistance and high stiffness and rarely undergoes the deterioration in light reflectivity over time. This curable epoxy resin composition is: a curable epoxy resin composition characterized by comprising an alicyclic epoxy compound (A), a monoallyl diglycidyl isocyanurate compound (B) represented by formula (1), a white pigment (C), a curing agent (D) and a curing accelerator (F); or a curable epoxy resin composition characterized by comprising an alicyclic epoxy compound (A), a monoallyl diglycidyl isocyanurate compound (B) represented by formula (1), a white pigment (C) and a curing catalyst (E). [In the formula, R^1 and R^2 independently represent a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 8 carbon atoms.]

(57) 要約: 高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れ、なおかつ強靭であり、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を与える硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。 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）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、白色顔料（Ｃ）と、硬化剤（Ｄ）と、硬化促進剤（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、又は、脂環式エポキシ化合物（Ａ）と、下記式（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、白色顔料（Ｃ）と、硬化触媒（Ｅ）とを含むことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物である。 [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]

WO 2013/008680 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

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反射用硬化性樹脂組成物、及び、光半導体素子と上記硬化物からなるリフレクターとを少なくとも備える光半導体装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、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などにおいては、光半導体素子（ＬＥＤ素子）を光源とする発光装置の採用が進んでいる。このような発光装置としては、一般的に、光半導体素子と、該光半導体素子の周辺を保護する透明樹脂とを有し、さらに、光半導体素子から発せられる光の取り出し効率を高めるため、光を反射するためのリフレクター（反射材）を有する発光装置が広く利用されている。

[0003] 上記リフレクターには、高い光反射性を有すること、さらには、このような高い光反射性を継続的に発揮し続けることが求められている。従来、上記リフレクターの構成材としては、テレフタル酸単位を必須の構成単位とするポリアミド樹脂（ポリフタルアミド樹脂）中に、無機フィラー等を分散させた樹脂組成物などが知られている（特許文献１～３参照）。

[0004] また、上記リフレクターの構成材としては、そのほか、エポキシ樹脂を含む熱硬化性樹脂と、屈折率１．６～３．０の無機酸化物とを特定割合で含有する光反射用熱硬化性樹脂組成物が知られている（特許文献４参照）。さらに、熱硬化性樹脂成分と１以上の充填剤成分とを含有し、熱硬化性樹脂成分全体の屈折率と各充填剤成分の屈折率との差、及び、各充填剤成分の体積割合より算出されるパラメータを特定範囲に制御した光反射用熱硬化性樹脂組成物が知られている（特許文献５参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０００－２０４２４４号公報

特許文献2：特開２００４－７５９９４号公報

特許文献3：特開２００６－２５７３１４号公報

特許文献4：特開２０１０－２３５７５３号公報

特許文献5：特開２０１０－２３５７５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献１～３に記載の上記ポリアミド樹脂からなるリフレクターは、特に、高出力の青色光半導体や白色光半導体を光源とする発光装置において、光半導体素子から発せられる光や熱によって経時で黄変するなどして劣化し、十分な光反射性を維持できないという問題を有していた。さらに、鉛フリーハンダの採用に伴い、発光装置の製造の際のリフロー工程（ハンダリフロー工程）における加熱温度がより高くなる傾向にある中、このような製造工程において加わる熱によっても上記リフレクターが経時で劣化し、光反射性が低下するという問題も発生していた。

[0007] また、特許文献４、５に記載の光反射用熱硬化性樹脂組成物の硬化物からなるリフレクターにおいては、上記熱硬化性樹脂の主成分としてトリスグリシジルイソシアヌレートが使用されており、耐熱性が十分でなく、光半導体素子から発せられる熱やリフロー工程における熱によって、光反射性が経時で低下するという問題が発生していた。

[0008] さらに、上記リフレクターには、上述の耐熱性、耐光性以外にも、切削加工や温度変化（例えば、リフロー工程のような非常に高温での加熱や、冷温サイクルなど）等による応力が加わった場合に、クラック（ひび割れ）を生じにくい（このような特性を「耐クラック性」と称する場合がある）等、強靭であることが求められている。リフレクターにクラックが生じてしまうと

、光反射性が低下して（即ち、光の取り出し効率が低下して）、発光装置の信頼性を担保することが困難となるためである。

[0009] このため、より高出力、短波長の光や高温によっても劣化やクラック発生等の不具合を生じず、光反射性が経時で低下しにくいリフレクターを形成可能な、耐熱性及び耐光性に優れ、なおかつ強靭な材料が求められているのが現状である。

[0010] 従って、本発明の目的は、高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れ、なおかつ強靭であり、光反射性が経時で低下しにくい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、高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れ、なおかつ強靭であり、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、経時での光の輝度低下が抑制された光半導体装置を得ることができる光反射用硬化性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、経時で光の輝度が低下しにくく、信頼性の高い光半導体装置を提供することにある。

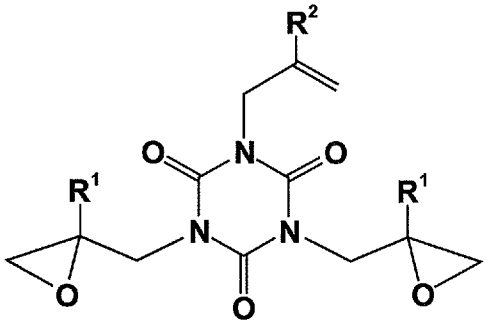
課題を解決するための手段

[0011] 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、及び白色顔料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、高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れ、なおかつ強靭であり、光反射性が経時で低下しにくいことを見出した。さらに、本発明者は、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、脂環式ポリエステル樹脂、及び白色顔料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、特に、高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れ、なおかつ強靭であり、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を与えることを見出した。本発明

は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

[0012] 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]



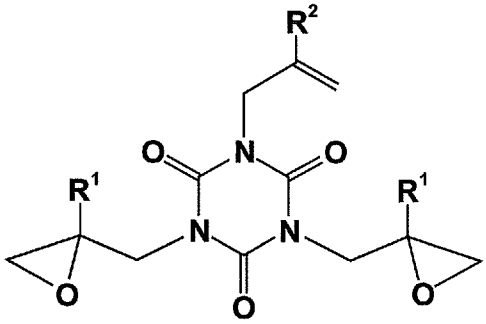
（１）

［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、白色顔料（Ｃ）と、硬化剤（Ｄ）と、硬化促進剤（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。

[0013] また、本発明は、脂環式エポキシ化合物（Ａ）と、下記式（１）

[化2]



（１）

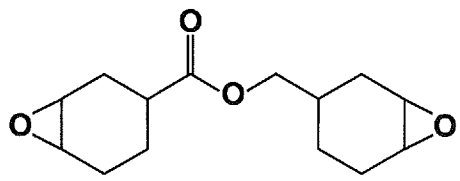
［式中、Ｒ[1]及びＲ[2]は水素原子または炭素数１～８のアルキル基を示す］

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、白色顔料（Ｃ）と、硬化触媒（Ｅ）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。

[0014] 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。

[0015] さらに、前記脂環式エポキシ化合物（Ａ）が、下記式（Ｉ－１）

[化3]



（Ｉ－１）

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。

[0016] さらに、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（Ｇ）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、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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、前記脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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。

[0019] 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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。

[0024] 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反射用硬化性樹脂組成物を提供する。

[0025] また、本発明は、光半導体素子と、前記の光反射用硬化性樹脂組成物の硬化物からなるリフレクターとを少なくとも備えることを特徴とする光半導体装置を提供する。

発明の効果

[0026] 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、該硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物は、高い光反射性を有し、さらに、耐熱性及び耐光性に優れ、なおかつ強靭でクラックが生じにくいため、光反射性が経時で低下しにくい。このため、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、光半導体装置関連の様々な用途、特に、ＬＥＤパッケージ用の光反射用硬化性樹脂組成物として好ましく使用できる。さらに、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（光反射用硬化性樹脂組成物）の硬化物からなるリフレクター（反射材）は、高い光反射性を長期間発揮し続けることができるため、光半導体素子と上記リフレクターとを少なくとも備える光半導体装置（発光装置）は、長寿命の光半導体装置として高い信頼性を発揮できる。

図面の簡単な説明

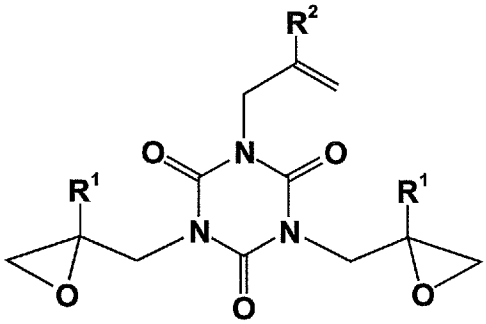
[0027] [図1]本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（光反射用硬化性樹脂組成物）の硬化物からなるリフレクターを有する光半導体装置の一例を示す概略図であり、（ａ）は斜視図、（ｂ）は断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] ＜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]



（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、白色顔料（Ｃ）と、硬化剤（Ｄ）と、硬化促進剤（Ｆ）とを必須成分として含む

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、白色顔料（Ｃ）と、硬化触媒（Ｅ）とを必須成分として含む樹脂組成物である。

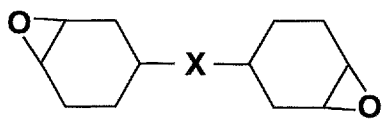
[0029] ［脂環式エポキシ化合物（Ａ）］

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（Ｇ）は含まれないものとする。

[0030] （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化合物（脂環式エポキシ化合物）であることが好ましい。

[0031] （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、耐熱性、耐光性の点で、下記式（Ｉ）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]

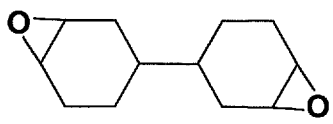


（Ｉ）

式（Ｉ）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。

[0032] 式（Ｉ）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]



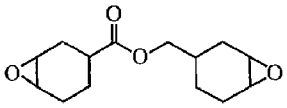
[0033] 上記２価の炭化水素基としては、例えば、炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、２価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等の２価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）などが挙げられる。

[0034] 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、例えば、－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。

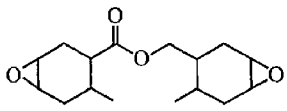
[0035] 上記式（Ｉ）で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式（Ｉ－１）～（Ｉ－１０）で表される化合物などが挙げられる。これらの化合物として、例えば、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」、「セロキサイド２０８１」（（株）ダイセル製）等の市販品を使用することもできる。なお、下記式（Ｉ－５）、（Ｉ－７）中のｌ、ｍは、それぞれ１～３０の整数を表す。下記式（Ｉ－５）中のＲは炭素数１～８のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ｓ－ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状アルキ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（Ｉ－９）、（Ｉ－１０）中のｎ１～ｎ６は、それぞれ１～３０の整数を示す。

[0036]

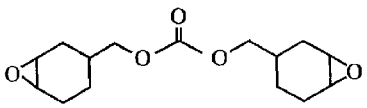
[化7]



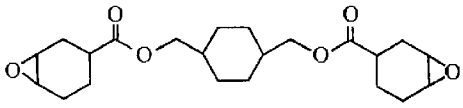
(I－1)



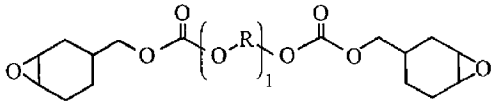
(I－2)



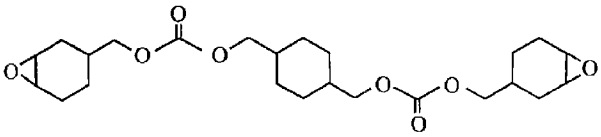
(I－3)



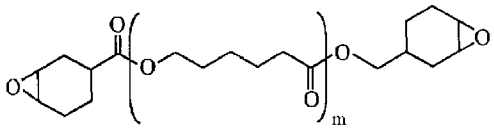
(I－4)



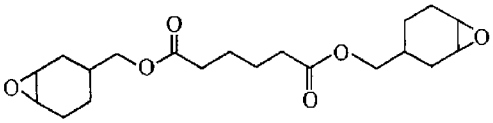
(I－5)



(I－6)



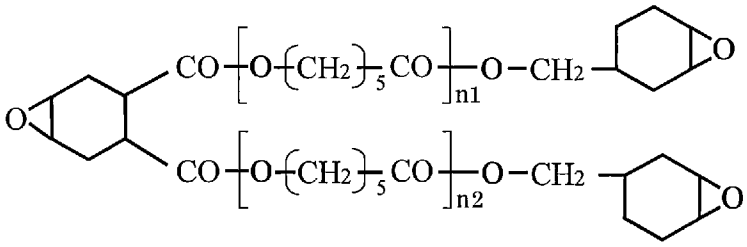
(I－7)



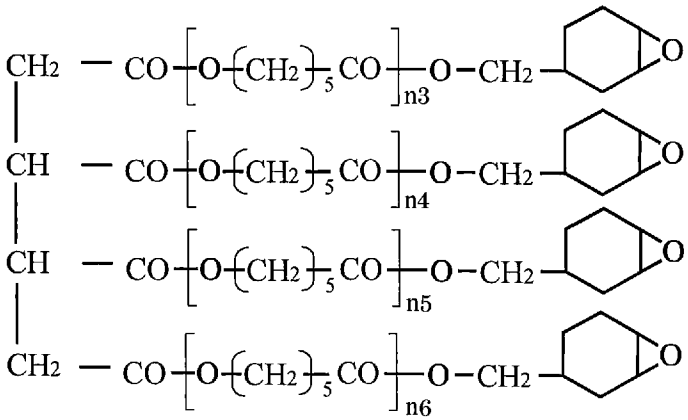
(I－8)

[0037]

[化8]



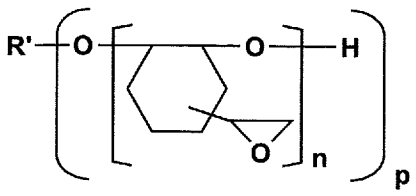
（Ｉ－９）



（Ｉ－１０）

[0038] （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としては、例えば、下記式（ＩＩ）で表される化合物が挙げられる。

[化9]



（Ⅱ）

式（ＩＩ）中、Ｒ’はｐ価のアルコールからｐ個の－ＯＨを除した基であり、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、例えば、炭素数１～１５のアルコール等が挙げられ、より具体的には、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いてもよい。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「ＥＨＰＥ３１５０」（（株）ダイセル製）などが挙げられる。

[0039] 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て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（Ｉ－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。

[0040] 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（Ｄ）を必須成分として含む場合には、白色顔料（Ｃ）を除く硬化性エポキシ樹脂組成物全量（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１８～７０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（Ｅ）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、白色顔料（Ｃ）を除く硬化性エポキシ樹脂組成物全量（１００重量％）に対して、２５～９５重量％が好ましく、より好ましくは３０～９２重量％、さらに好ましくは３５～９０重量％である。

[0041] 特に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が分子内に２以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（Ｇ）及び脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）のいずれか一方又は両方を含む場合（特に、両方を含む場合）、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（Ｄ）を必須成分として含む場合には、白色顔料（Ｃ）を除く硬化性エポキシ樹脂組成物全量（１００重量％）に対し、５～９０重量％が好ましく、より好ましくは８～８０重量％、さらに好ましくは

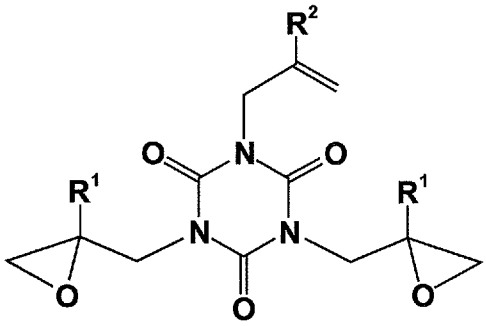
１０～７５重量％である。一方、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が成分（Ｇ）及び成分（Ｈ）のいずれか一方又は両方を含む場合（特に、両方を含む場合）であって、硬化触媒（Ｅ）を必須成分として含む場合には、脂環式エポキシ化合物（Ａ）の使用量（含有量）は、白色顔料（Ｃ）を除く硬化性エポキシ樹脂組成物全量（１００重量％）に対し、１０～９５重量％が好ましく、より好ましくは１５～８５重量％、さらに好ましくは２０～７５重量％である。

[0042] 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５０～９０重量％、さらに好ましくは６０～９０重量％、特に好ましくは７０～９０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、硬化物の強靭性が低下し、クラックが生じやすくなる場合がある。

[0043] ［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]



（１）

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。

[0044] 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。

[0045] 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て使用することができる。

[0046] 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る。

[0047] 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。

[0048] ［白色顔料（Ｃ）］

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の必須成分である白色顔料（Ｃ）は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化して得られる硬化物に対し、高い光反射性を発揮させる役割を担う。白色顔料（Ｃ）としては、公知乃至慣用の白

色顔料を使用することができ、特に限定されないが、例えば、ガラス、クレー、雲母、タルク、カオリナイト（カオリン）、ハロイサイト、ゼオライト、酸性白土、活性白土、ベーマイト、擬ベーマイト、無機酸化物、アルカリ土類金属塩等の金属塩などの無機白色顔料；スチレン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、尿素ーホルマリン系樹脂、メラミンーホルマリン系樹脂、アミド系樹脂等の樹脂顔料などの有機白色顔料（プラスチックピグメントなど）；中空構造（バルーン構造）を有する中空粒子などが挙げられる。これらの白色顔料は単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0049] 上記無機酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム（アルミナ）、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン（ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン）、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素（二酸化ケイ素）などが挙げられる。また、上記アルカリ土類金属塩としては、例えば、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、水酸化マグネシウム、リン酸マグネシウム、リン酸水素マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどが挙げられる。また、アルカリ土類金属塩以外の金属塩としては、例えば、ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、硫化亜鉛などが挙げられる。

[0050] 上記中空粒子としては、特に限定されないが、例えば、無機ガラス（例えば、珪酸ソーダガラス、アルミ珪酸ガラス、硼珪酸ソーダガラス、石英など）、シリカ、アルミナ等の金属酸化物、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などの無機物により構成された無機中空粒子（シラスバルーンなどの天然物も含む）；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、オレフィン系樹脂等のポリマー（これらポリマーの架橋体も含む）などの有機物により構成された有機中空粒子；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－有機中空粒子などが挙げられる。なお、上記中空粒子は、単一の材料より構成されたものであってもよいし、２種以上の材料より構成されたものであってもよい。また、上記中空粒子の中空部（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、反射率向上の観点では、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。

[0051] なお、白色顔料（Ｃ）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、シリコーン等の表面処理剤による表面処理など）が施されたものであってもよい。このような表面処理を施すことにより、硬化性エポキシ樹脂組成物における白色顔料（Ｃ）の他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。

[0052] 中でも、白色顔料（Ｃ）としては、入手性、耐熱性、耐光性の観点で、無機酸化物、無機中空粒子が好ましく、より好ましくは酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、及び無機中空粒子からなる群より選ばれた１種以上の白色顔料である。特に、白色顔料（Ｃ）としては、より高い屈折率を有する点で、酸化チタンが好ましい。

[0053] 白色顔料（Ｃ）の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、破砕状、繊維状、針状、鱗片状、ウィスカー状などが挙げられる。中でも、白色顔料（Ｃ）の分散性の観点で、球状の白色顔料が好ましく、特に真球状の白色顔料（例えば、アスペクト比が１．２以下の球状の白色顔料）が好ましい。

[0054] 白色顔料（Ｃ）の中心粒径は、特に限定されないが、光反射性向上の観点で、０．１～５０μｍが好ましい。特に、白色顔料（Ｃ）として無機酸化物を用いる場合、該無機酸化物の中心粒径は、特に限定されないが、０．１～５０μｍが好ましく、より好ましくは０．１～３０μｍ、さらに好ましくは０．１～２０μｍ、特に好ましくは０．１～１０μｍ、最も好ましくは０．１～５μｍである。一方、白色顔料（Ｃ）として中空粒子（特に、無機中空

粒子）を用いる場合、該中空粒子の中心粒径は、特に限定されないが、０．１～５０μｍが好ましく、より好ましくは０．１～３０μｍ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％での粒径（メディアン径）を意味する。

[0055] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における白色顔料（Ｃ）の使用量（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に含まれるエポキシ基を含有する化合物の全量（全エポキシ基含有化合物）１００重量部に対し、８０～５００重量部が好ましく、より好ましくは９０～４００重量部、さらに好ましくは１００～３８０重量部である。使用量が８０重量部を下回ると、硬化物の光反射性が低下する傾向がある。一方、使用量が５００重量部を上回ると、硬化物の靭性が低下する傾向がある。

[0056] なお、白色顔料（Ｃ）は、公知乃至慣用の製造方法により製造することができる。また、白色顔料（Ｃ）としては、市販品を用いることもでき、例えば、商品名「ＳＲ－１」、「Ｒ－４２」、「Ｒ－４５Ｍ」、「Ｒ－６５０」、「Ｒ－３２」、「Ｒ－５Ｎ」、「ＧＴＲ－１００」、「Ｒ－６２Ｎ」、「Ｒ－７Ｅ」、「Ｒ－４４」、「Ｒ－３Ｌ」、「Ｒ－１１Ｐ」、「Ｒ－２１」、「Ｒ－２５」、「ＴＣＲ－５２」、「Ｒ－３１０」、「Ｄ－９１８」、「ＦＴＲ－７００」（以上、堺化学工業（株）製）、商品名「タイペークＣＲ－５０」、「ＣＲ－５０－２」、「ＣＲ－６０」、「ＣＲ－６０－２」、「ＣＲ－６３」、「ＣＲ－８０」、「ＣＲ－９０」、「ＣＲ－９０－２」、「ＣＲ－９３」、「ＣＲ－９５」、「ＣＲ－９７」（以上、石原産業（株）製）、商品名「ＪＲ－３０１」、「ＪＲ－４０３」、「ＪＲ－４０５」、「ＪＲ－６００Ａ」、「ＪＲ－６０５」、「ＪＲ－６００Ｅ」、「ＪＲ－６０３」、「ＪＲ－８０５」、「ＪＲ－８０６」、「ＪＲ－７０１」、「ＪＲＮＣ」、「ＪＲ－８００」、「ＪＲ」（以上、テイカ（株）製）、商品名「ＴＲ－６００」、「ＴＲ－７００」、「ＴＲ－７５０」、「ＴＲ－８４０」、「ＴＲ－９００」（以上、富士チタン工業（株）製）、商品名「ＫＲ－３１０」、「ＫＲ－３８０」、「ＫＲ－３８０Ｎ」（以上、チタン工業（株）製）

、商品名「ＳＴ－４１０ＷＢ」、「ＳＴ－４５５」、「ＳＴ－４５５ＷＢ」、「ＳＴ－４５７ＳＡ」、「ＳＴ－４５７ＥＣ」、「ＳＴ－４８５ＳＡ１５」、「ＳＴ－４８６ＳＡ」、「ＳＴ－４９５Ｍ」（以上、チタン工業（株）製）などのルチル型酸化チタン；商品名「Ａ－１１０」、「ＴＣＡ－１２３Ｅ」、「Ａ－１９０」、「Ａ－１９７」、「ＳＡ－１」、「ＳＡ－１Ｌ」、「ＳＳＰシリーズ」、「ＣＳＢシリーズ」（以上、堺化学工業（株）製）、商品名「ＪＡ－１」、「ＪＡ－Ｃ」、「ＪＡ－３」（以上、テイカ（株）製）、商品名「ＫＡ－１０」、「ＫＡ－１５」、「ＫＡ－２０」、「ＳＴＴ－６５Ｃ－Ｓ」、「ＳＴＴ－３０ＥＨＪ」（以上、チタン工業（株）製）などのアナターゼ型酸化チタンなどが使用できる。

[0057] ［硬化剤（Ｄ）］

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を構成する硬化剤（Ｄ）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（Ｄ）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（Ｄ）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、メチルシクロヘキセン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（Ｄ）として好ましく使用することができる。なお、硬化剤（Ｄ）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。硬化剤（Ｄ）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。

[0058] また、本発明においては、硬化剤（Ｄ）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

成工業（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0059] 硬化剤（Ｄ）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（Ｄ）の使用量が５０重量部を下回ると、硬化が不十分となり、硬化物の強靭性が低下する傾向がある。一方、硬化剤（Ｄ）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。

[0060] ［硬化促進剤（Ｆ）］

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（Ｆ）は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤（Ｄ）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（Ｆ）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。なお、硬化促進剤（Ｆ）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。

[0061] また、本発明においては、硬化促進剤（Ｆ）として、商品名「Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ　５０６」、「Ｕ－ＣＡＴ　ＳＡ　１０２」、「Ｕ－ＣＡＴ　５００３」、「Ｕ－ＣＡＴ　１８Ｘ」、「１２ＸＤ（開発品）」（以上、サンアプロ（株）製）、商品名「ＴＰＰ－Ｋ」、「ＴＰＰ－ＭＫ」（以上、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。

[0062] 硬化促進剤（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、０．０５～５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（Ｆ）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（Ｆ）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。

[0063] ［硬化触媒（Ｅ）］

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述の硬化剤（Ｄ）の代わりに、硬化触媒（Ｅ）を含んでいてもよい。硬化剤（Ｄ）を用いた場合と同様に、硬化触媒（Ｅ）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（Ｅ）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、重合を開始させることができるカチオン触媒（カチオン重合開始剤）を使用できる。

[0064] 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ンチモネート塩、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て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「ＵＶＡＣＵＲＥ１５９０」（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。

[0065] 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、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アレン－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て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。

[0066] 硬化触媒（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、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（Ｅ）を上記範囲内で使用することにより、耐熱性、耐光性に優れた硬化物を得ることができる。

[0067] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、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（Ｇ）及び／又は脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）を含んでいてもよい。特に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、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（Ｇ）及び脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）を含むことが好ましい。即ち、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、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（Ｇ）と、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）と、白色顔料（Ｅ）と、硬化剤（Ｆ）と、硬化促進剤（Ｈ）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（Ｇ）と、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）と、白色顔料（Ｅ）と、硬化触媒（Ｇ）とを少なくとも含む樹脂組成物であることが好ましい。

[0068] ［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（Ｇ）］

上述のように、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、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（Ｇ）を含んでいてもよい。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（Ｇ）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（Ｇ）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。

[0069] 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（Ｇ）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（Ｇ）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（Ｇ）は単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0070] 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（Ｇ）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。

[0071] 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（Ｇ）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。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（Ｇ）の重量平均分子量は、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。

[0072] 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（Ｇ）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。

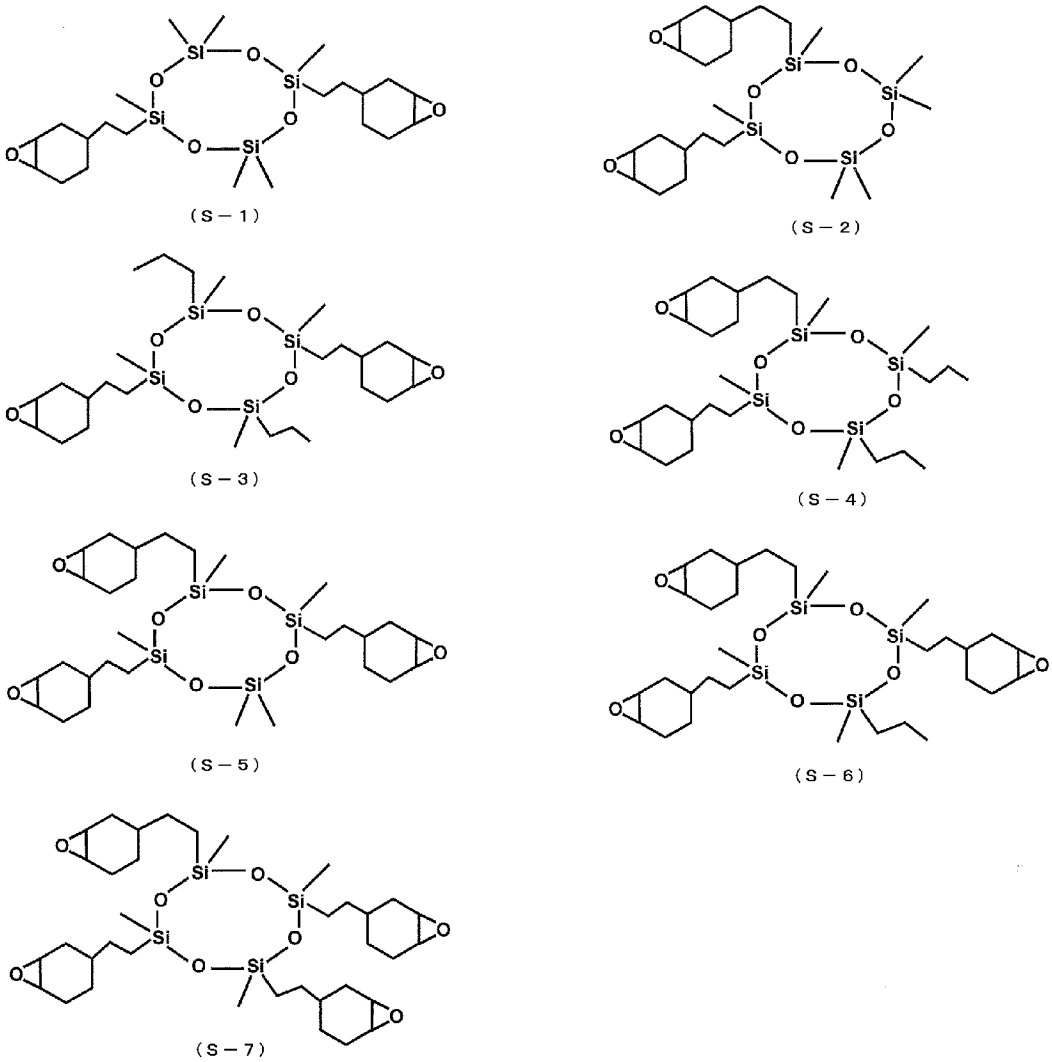
[0073] 分子内に２以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（Ｇ）のエポキシ当量（ＪＩＳ　Ｋ７２３６に準拠）は、特に限定されないが、硬化物の耐熱性、耐光性を向上させる観点で、１８０～４００が好ましく、より好ましくは２４０～４００、さらに好ましくは２４０～３５０である。

[0074] 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（Ｇ）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。

[0075] 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（Ｇ）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－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－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－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]



[0076] 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（Ｇ）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ーン樹脂や、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。

[0077] 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（Ｇ）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。

[0078] 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（Ｇ）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（Ｇ）の合計量（１００重量％）に対して、５～８０重量％が好ましく、より好ましくは８～７８重量％、さらに好ましくは１０～７０重量％、特に好ましくは２０～６０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（Ｇ）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（Ｇ）の使用量が８０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。

[0079] 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（Ｇ）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。

[0080] ［脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）］

上記脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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（Ｈ）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（Ｈ）は、主鎖に脂環（脂環構造）を有する脂環式ポリエステルであることが好ましい。即ち、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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（Ｈ）は単独で、又は２種以上を組み合わせて使用できる。

[0081] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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（Ｈ）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。

[0082] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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。

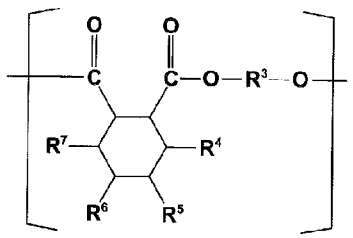
[0083] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）は、脂環構造を有しないモノマー成分に由来する構成単位を有していてもよい。上記脂環構造を有しないモノマー成分としては、特に限定されないが、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸（酸無水物等の誘導体も含む）；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸、フマル

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）が結合したものも、脂環構造を有しないモノマー成分に含まれる。

[0084] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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。

[0085] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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樹脂が好ましい。

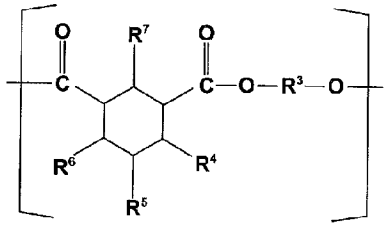
[0086] [化12]



（２）

（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、水素原子又は直鎖状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て環を形成していてもよい。）

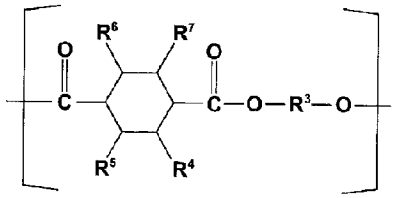
[0087] [化13]



（3）

（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、水素原子又は直鎖状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。）

[0088] [化14]

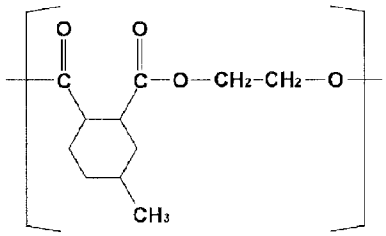


（4）

（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、水素原子又は直鎖状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。）

[0089] 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－シクロヘキサン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（Ｈ）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。

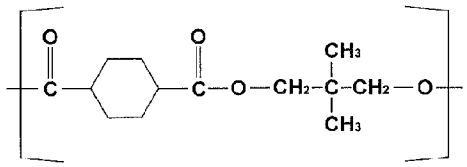
[化15]



(5)

[0090] 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－シクロヘキサン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（Ｈ）は、例えば、１，４－シクロヘキサン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]



(6)

[0091] なお、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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。

[0092] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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（Ｈ）の全構成単位（１００モル％；脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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。

[0093] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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（Ｈ）の数平均分子量が３００未満であると、硬化物の強靭性が十分でなく、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（Ｈ）の数平均分子量が１０００００を超えると、他の成分（例えば、硬化剤（Ｄ））との相溶性が低下し、硬化物の機械物性に悪影響が及び、耐クラック性が低下する場合がある。なお、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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。

[0094] なお、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）は１種を単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0095] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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（Ｈ）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。

[0096] 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（Ｈ）の配合量（含有量）は、特に限定されないが、硬化剤（Ｄ）を必須成分とする場合、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）と硬化剤（Ｄ）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（Ｈ）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（Ｈ）の配合量が６０重量％を超えると、硬化物の耐熱性が低下す

る場合がある。

[0097] 一方、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が硬化触媒（Ｅ）を必須成分とする場合、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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（Ｈ）と硬化触媒（Ｅ）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（Ｈ）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（Ｈ）の配合量が９９重量％を超えると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。

[0098] ［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より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、耐光性、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。

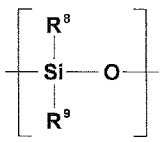
[0099] （シリコーン系レベリング剤）

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－ＵＶ３５００」、「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「ＡＣ　ＦＳ　１８０」、「ＡＣ　ＦＳ　３６０」、「ＡＣ　Ｓ　２０」（以上、Ａｌｇｉｎ　Ｃｈｅｍｉｅ製）、商品名「ポリフローＫＬ－４００Ｘ」、「ポリフローＫＬ－４００ＨＦ」、「ポリフローＫＬ－４０１」、「ポリフローＫＬ－４０２」、「ポリフローＫＬ－４０３」、「ポリフローＫＬ－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。

[0100] 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]



（７）

[0101] 上記式（７）中のＲ^{8}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。

[0102] 上記R^8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。

[0103] 上記式（７）中のR^9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、又はポリエスエル鎖を含む有機基を示す。上記R^9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。

[0104] 上記R^9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R^8において例示した置換基などが挙げられる。

[0105] 上記R^9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。

[0106] 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（－ＯＣＯＯ－）、これらが２以上結合した基などが挙げられる。

[0107] 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。

[0108] 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、脂肪族／芳香族ポリエステル構造、脂肪族／脂環族ポリエステル構造、脂環族／芳香族ポリエステル構造などが挙げられる。

[0109] 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－ヘキサンジオール、２，６－ヘキサンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－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、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

ーエチルー１，３ープロパンジオール、１，８ーオクタンジオール、１，１２ードデカンジオール、キシリレングリコール、１，３ー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ーシクロペンタンジオール、１，３ーシクロペンタンジオール、１，２ーシクロペンタンジメタノール、１，３ー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ーシクロヘキサンジオール、１，３ーシクロヘキサンジオール、１，４ーシクロヘキサンジオール、１，２ーシクロヘキサンジメタノール（１，２ージメチロールシクロヘキサン）、１，３ーシクロヘキサンジメタノール（１，３ージメチロールシクロヘキサン）、１，４ーシクロヘキサンジメタノール（１，４ージメチロールシクロヘキサン）、２，２ービスー（４ー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ー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。

[0110] 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ーヒドロキシ安息香酸、ｍーヒドロキシ安息香酸、ｏーヒドロキシ安息香酸（サリチル酸）、３ーメトキシー４ーヒドロキシ安息香酸（バニリン酸）、４ーメトキシー３ー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（シリンガ酸）、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。

[0111] 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。

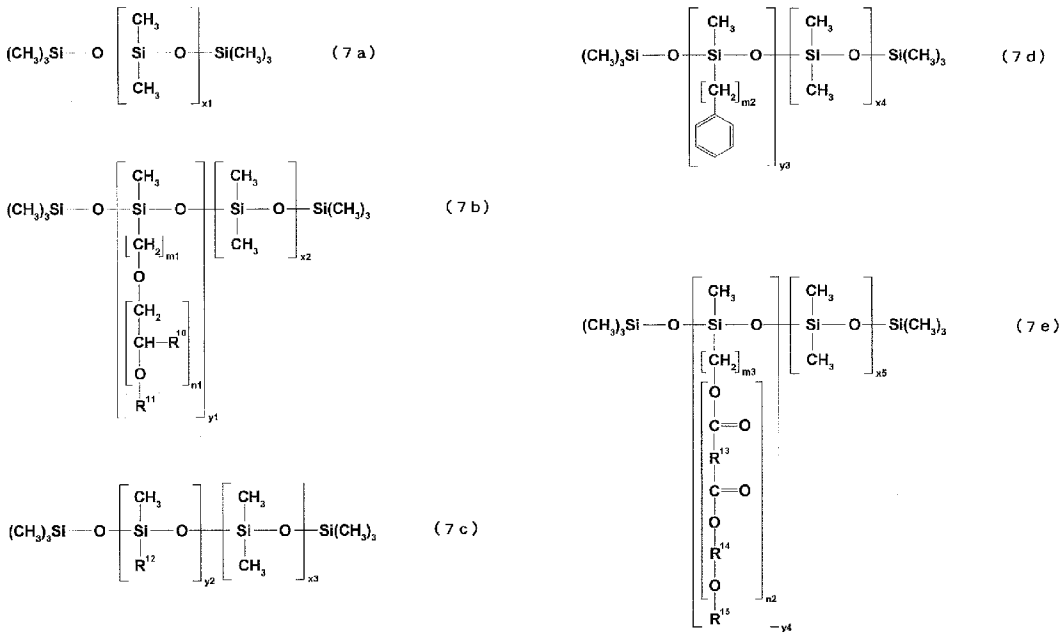
[0112] 上記ポリエステル鎖を含む有機基は、上記ポリエステル構造のみからなる有機基であってもよいし、上記ポリエステル構造の１又は２以上と、１又は２以上の連結基とが連結した構造を有する有機基であってもよい。上記ポリエステル鎖を含む有機基における連結基としては、例えば、２価の炭化水素基（特に、直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基）、チオエーテル基（－Ｓ－）、エステル基（－ＣＯＯ－）、アミド基（－ＣＯＮＨ－）、カルボニル基（－ＣＯ－）、カーボネート基（－ＯＣＯＯ－）、これらが２以上結合した基などが挙げられる。

[0113] なお、上記ポリエス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。

[0114] 上記シリコーン系重合体は、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。上記シリコー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、上記シリコーン系重合体は、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。

[0115] 上記シリコー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]



[0116] 上記式（７ａ）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である。式（７ａ）におけるｘ１（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。

[0117] 上記式（７ｂ）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ｍ１（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、ｎ１（オキシエチレン構造単位又はオキシプ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ｙ１（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、ｘ２（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）で表されるシリコー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、ｙ１が２以上の整数である場合、ｙ１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、異なっていてもよい。

[0118] 上記式（７ｃ）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ｙ２（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、ｘ３（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、ｙ２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、異なっていてもよい。

[0119] 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ラルキル基を導入した、ポリジメチルシロキサンのアラルキル変性体である。式（７ｄ）におけるｍ２（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、ｙ３（メチルアラ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、ｘ４（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、メチルアラ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、ｙ３が付された括弧で囲まれたメチルアラ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、異なっていてもよい。

[0120] 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ｍ３（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、ｎ２（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ｙ４（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、ｘ５（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）で表されるシリコー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、ｙ４が２以上の整数の場合、ｙ４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、異なっていてもよい。

[0121] 上記シリコーン系重合体は、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ーン系重合体（側鎖に反応性基を有する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、上記シリコーン系重合体としては、市販品を使用することもできる。

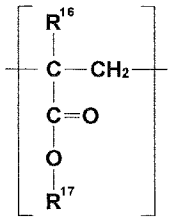
[0122]（フッ素系レベリング剤）

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　３

００」、「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。

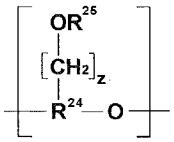
[0123] 上記フッ素化アルキル基を有する化合物としては、特に、下記式（８）で表される構造単位（繰り返し構造単位）を少なくとも有する含フッ素アクリル系重合体、下記式（９）で表される構造単位（繰り返し構造単位）を少なくとも有する含フッ素ポリエーテル系重合体が好ましい。即ち、上記フッ素系レベリング剤は、上記含フッ素アクリル系重合体を少なくとも含むレベリング剤、又は、上記含フッ素ポリエーテル系重合体を少なくとも含むレベリング剤であることが好ましい。

[化19]



（８）

[化20]



（９）

[0124] 上記式（８）中のR^{16}は、水素原子、フッ素原子、又は、水素原子の一部若しく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の直鎖若しく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。

[0125] 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

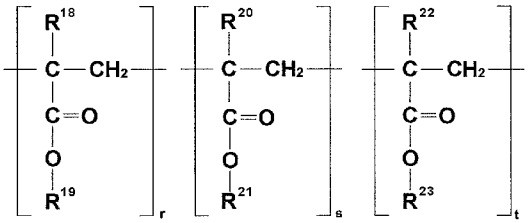
基、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロｎ－ブチル基、ノナフルオロイソブチル基、ノナフルオロｓ－ブチル基、ノナフルオロｔ－ブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロデシル基などの炭素数１～３０の直鎖又は分岐鎖状のパーフルオロアルキル基などが挙げられる。中でも、上記R^{17}としては、パーフルオロアルキル基が好ましい。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 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（８ａ）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]



（８ａ）

[0129] 式（８ａ）におけるR^{18}は、水素原子又はメチル基を示す。また、R^{19}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。

[0130] 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。

[0131] 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含む有機基としては、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。

[0132] 式（８ａ）における ｒ、ｓ、及びｔは、それぞれ、１～３０００の整数を示す。

[0133] 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。

[0134] 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（アルカン－トリイル基）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が好ましい。

[0135] 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。

[0136] 上記式（９）におけるｚ（メチレン構造単位の繰り返し数）は、１～３０の整数を示す。中でも、１～１０の整数が好ましい。

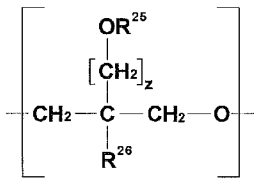
[0137] なお、上記含フッ素ポリエーテル系重合体は、繰り返し構造単位として、式（９）で表される構造単位のみを有する重合体であってもよいし、式（９）で表される構造単位以外の構造単位を有する重合体であってもよい。また、上記含フッ素ポリエーテル系重合体は、式（９）で表される構造単位を１種のみ有する重合体であってもよいし、式（９）で表される構造単位を２種以上有する重合体であってもよい。また、式（９）で表される構造単位以外の構造単位を２種以上有する重合体であってもよい。

[0138] 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［－ＯＣＨ（ＣH_3）ＣH_2－］などのオキシアルキレン構造単位などが挙げられる。

[0139] 上記式（９）で表される構造単位の具体例としては、例えば、下記式で表

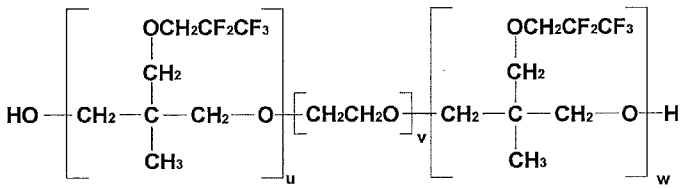
される構造単位などが挙げられる。下記式におけるR^{26}は、水素原子、又は炭素数１～４の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基など）を示す。下記式におけるR^{25}、ｚは、前記に同じである。

[化22]



[0140] 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（９ａ）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]



（９ａ）

[0141] 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の整数であることが好ましく、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。

[0142] 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。

[0143] 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（不揮発分換算）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、レベリング剤の含有量（不揮発分換算）が１０重量部を超えると、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。

[0144] 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、硬化物の耐熱性が低下する場合がある。なお、「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）」とは、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。

[0145] 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、上記樹脂組成物の硬化物からなるリフレクターは、いっそう高いレベルの耐熱性、耐クラック性を発揮することができるため、該リフレクターを備えた光半導体装置の経時での光度低下（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って、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（又はその硬化物）の封止材（光半導体素子の封止樹脂）等に対する密着性が向上したことにより得ら

れるものと推測される。

[0146] ［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て使用することができる。

[0147] 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。

[0148] 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、硬化剤との反応性等の観点で、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。

[0149] 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。

[0150] 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硬化物の剥離や硬化物中に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。

[0151] 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。

[0152] 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。

[0153] 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－ヘキサンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジオール、２，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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。

[0154] 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（重縮合）、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、ヒドロキシル基がアシル基、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、カルボキシル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。

[0155] 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２

０５ＢＡ」、「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。

[0156] 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。

[0157] 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－ヘキサンジオール、２－エチル－１，６－ヘキサンジオール、２，２，４－トリメチル－１，６－ヘキサンジオール、２，６－ヘキサンジオール、１

，８－オクタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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。

[0158] 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（単独重合又は共重合）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。

[0159] 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＃１０００」（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。

[0160] 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。

[0161] 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。

[0162] 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。

[0163] 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「Ｕ

Ｈ－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。

[0164] 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化合物としては、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６５

００Ｂ」、「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。

[0165] 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）及び成分（Ｂ）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Ｔｇ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。ポリオール化合物の含有量が１重量部未満であると、光反射性が経時で低下しやすくなる場合がある。

[0166] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が分子内に２以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（Ｇ）を含む場合、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（Ｇ）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Ｔｇ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。ポリオール化合物の含有量が１重量部未満であると、光反射性が経時で低下しやすくなる場合がある。

[0167] ［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。

[0168] 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

シー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。

[0169] 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。

[0170] 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。

[0171] 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（Ｔｇ）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Ｔｇ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Ｔｇ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Ｔｇ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、異なっていてもよい。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、異なっていてもよい。

[0172] 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Ｔｇ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Ｔｇ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C_{2-10}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。

[0173] 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。

[0174] 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、３０００～５００００００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、硬化物の強靭性が十分でなく、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５００００００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

物の機械物性に悪影響が及び耐クラック性が低下する場合がある。

[0175] 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。

[0176] 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。

[0177] 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）及び成分（Ｂ）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、硬化物の強靭性が十分でなく、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、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。

[0178] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が分子内に２以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（Ｇ）を含む場合、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（Ｇ）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

化物の強靭性が十分でなく、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、硬化物の耐クラック性が低下する場合がある。

[0179] ［ゴム粒子］

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに、ゴム粒子を含んでいてもよい。上記ゴム粒子としては、例えば、粒子状ＮＢＲ（アクリロニトリルーブタジエンゴム）、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（スチレンーブタジエンゴム）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、硬化物にクラックが生じやすくなる場合がある。

[0180] 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（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、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いてもよい。

[0181] 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て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ーンやポリウレタン等が含まれていてもよい。

[0182] 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。

[0183] 上記ゴム粒子のコア部分は、中でも、耐熱性の観点で、（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好ましい。

[0184] 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。

[0185] 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。

[0186] 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、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て含むことが好ましく、特に、耐熱性の観点で、少なくとも芳香族ビニルを含むことが好ましい。

[0187] 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。

[0188] 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て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。

[0189] 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。

[0190] 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。

[0191] 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。

[0192] 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。

[0193] ［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（上記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、本発明の効果に悪影響を及ぼさない範囲内で、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。

[0194] ＜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の製造方法としては、特に限定されず、公知乃至慣用の方法を適用することができる。具体的には、例えば、所定量の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）、白色顔料（Ｃ）、硬化剤（Ｄ）、硬化促進剤（Ｆ）、及び任意の添加剤を配合して、又は、所定量の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）、白色顔料（Ｃ）、硬化触媒（Ｅ）、及び任意の添加剤を配合して、ディゾルバー、ホモジナイザーなどの各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式撹拌装置などを用いて撹拌、混合する方法等が挙げられる。また、撹拌、混合後、減圧下や真空下にて脱泡してもよい。

[0195] より具体的には、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、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（Ｇ）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（Ｄ）及び硬化促進剤（Ｆ）、又は、硬化触媒（Ｅ）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（Ｈ）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。また、白色顔料（Ｃ）も同様に、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。

[0196] 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、ディゾルバー、ホモジナイザーなどの各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式攪拌装置などを使用できる。また、攪拌、混合後、減圧下や真空下にて脱泡してもよい。

[0197] 特に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が硬化剤（Ｄ）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（Ｈ）と硬化剤（Ｄ）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（Ｈ）と硬化剤（Ｄ）の混合物）を得た後、該混合物に硬化促進剤（Ｆ）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（Ｈ）と硬化剤（Ｄ）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。

[0198] 脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）と硬化剤（Ｄ）を混合した後には、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（Ｈ）と硬化剤（Ｄ）の混合物においては、硬化剤（Ｄ）の一部が脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）（例えば、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）の水酸基など）と反応していてもよい。

[0199] 上述の脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）と硬化剤（Ｄ）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。

[0200] ＜硬化物＞

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、加熱により、及び／又は紫外線などの光を照射して硬化させることにより、硬化物とすることができる。硬化の際の加熱温度（硬化温度）や加熱時間（硬化時間）としては、特に限定されないが、例えば、後述のリフレクター形成の際の条件を採用することができる。

[0201] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の反射率は、特に限定されないが、例えば、波長４５０ｎｍの光の反射率が、９０％以上であることが好ましく、より好ましくは９０．５％以上である。特に、４５０～８００ｎｍの光の反射率が９０％以上であることが好ましく、より好ましくは９０．５％以上である。なお、上記反射率は、例えば、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物（厚み：３ｍｍ）を試験片とし、分光光度計（商品名「分光光度計　ＵＶ－２４５０」、（株）島津製作所製）を用いて測定することができる。

[0202] 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って得られる硬化物は、高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れ、さらには強靭である。このため、上記硬化物は劣化しにくく、なおかつクラックが生じにくいため、経時で反射率が低下しにくい。従って、本発明の硬化性エポキシ樹脂

組成物は、ＬＥＤパッケージ用途（ＬＥＤパッケージの構成材、例えば、光半導体装置におけるリフレクター材、ハウジング材等）、電子部品の接着用途、液晶ディスプレイ用途（例えば、反射板など）、白色基板用インク、シーラー等として好ましく使用することができる。中でも、ＬＥＤパッケージ用の硬化性樹脂組成物（特に、光半導体装置におけるリフレクター（反射材）用の硬化性樹脂組成物）として特に好ましく使用することができる。

[0203] ＜光反射用硬化性樹脂組成物＞

本発明の光反射用硬化性エポキシ樹脂組成物は、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物からなる。なお、本明細書において「光反射用硬化性樹脂組成物」とは、硬化させることにより、高い光反射性を有する硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物を意味し、具体的には、例えば、波長４５０ｎｍの光に対する反射率が８０％以上である硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物を意味する。本発明の光反射用硬化性樹脂組成物を用いることにより、例えば、光反射性、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形成されたリフレクターを備えた光半導体装置を得ることができる。上記リフレクターは、経時での反射率低下が生じにくいため、該リフレクターを備えた光半導体装置は、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く、高い信頼性を発揮できる。

[0204] ＜光半導体装置＞

本発明の光半導体装置は、光源としての光半導体素子と、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（光反射用硬化性樹脂組成物）の硬化物からなるリフレクターとを少なくとも備える光半導体装置である。なお、上記リフレクターとは、光半導体装置において光半導体素子から発せられた光を反射し、光の指向性及び輝度を高め、光の取り出し効率を向上させるための部材である。図１は、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（光反射用硬化性樹脂組成物）の硬化物より形成されたリフレクターを有する光半導体装置（本発明の光半導体装置）の一例を示す概略図であり、（ａ）は斜視図、（ｂ）は断面図を表す。図１における１はリフレクター、２は金属配線、３は光半導体素子（

ＬＥＤ素子）、４はボンディングワイヤ、５は封止樹脂、６はパッケージ樹脂を示す。上記リフレクター１は、封止樹脂５の周囲を環状に取り囲み、上方に向かってその環の径が拡大するように傾斜した形状を有している。図１に示す光半導体装置においては、光半導体素子３から発せられた光をリフレクター１の表面（反射面）で反射することによって、高い効率で光半導体素子３からの光を取り出すことができる。

[0205] 上記リフレクターを形成する方法としては、公知乃至慣用の成形方法を利用することができ、特に限定されないが、例えば、トランスファー成形、コンプレッション成形、インジェクション成形、ＬＩＭ成形（インジェクション成形）、ディスペンスによるダム成形等の方法が挙げられる。

[0206] 具体的には、例えば、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（光反射用硬化性樹脂組成物）を所定の成形型内に注入し、加熱硬化することにより、リフレクターを形成することができる。この際の加熱硬化条件としては、例えば、加熱温度を８０～２００℃（好ましくは８０～１９０℃、さらに好ましくは８０～１８０℃）、加熱時間を３０～６００分（好ましくは４５～５４０分、さらに好ましくは６０～４８０分）の範囲内で適宜調整することができ、例えば、加熱温度を高くする場合は加熱時間を短くし、加熱温度を低くする場合は加熱時間を長くすることが好ましい。加熱温度及び加熱時間のいずれか一方又は両方が上記範囲を下回ると、硬化が不十分となる傾向がある。一方、加熱温度及び加熱時間のいずれか一方又は両方が上記範囲を上回ると、樹脂成分が分解する場合がある。また、加熱硬化処理は１段階で行ってもよく、多段階に分けて加熱処理を施して、段階的に硬化させてもよい。

[0207] 本発明においては、中でも、急激な硬化反応による発泡を防ぎ、硬化による応力ひずみを緩和して靭性（耐クラック性）を向上させることができる点で、多段階に分けて加熱処理を施し、段階的に硬化させることが好ましい。具体的には、例えば、硬化剤（Ｄ）を使用する場合は、第一段階として温度８０～１５０℃（好ましくは、１００～１４０℃）で３０～３００分（好ましくは４５～２７０分）加熱し、第二段階として温度１００～２００℃（好

ましくは１１０～１８０℃）で３０～６００分（好ましくは４５～５４０分）加熱して、硬化させることが好ましい。また、例えば、硬化触媒（Ｅ）を使用する場合は、第一段階として温度３０～１５０℃（好ましくは４０～１４０℃）で３０～３００分（好ましくは４５～２７０分）加熱し、第二段階として温度６０～２００℃（好ましくは８０～１８０℃）で３０～６００分加熱して、硬化させることが好ましい。

[0208] 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（光反射用硬化性樹脂組成物）の硬化物からなるリフレクターを少なくとも有するため、高輝度の光を出力する場合であっても、長期間、安定的に光を発することができる。さらに、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物（光反射用硬化性樹脂組成物）の硬化物からなるリフレクターは、光半導体素子の封止樹脂（特に、エポキシ樹脂）に対する密着性に優れるため、より経時での光度低下などの問題が生じにくい。このため、本発明の光半導体装置は、長寿命の光半導体装置として高い信頼性を発揮できる。

実施例

[0209] 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３、４におけるシリコーン系レベリング剤（「ＢＹＫ－３００」、「ＡＣ　ＦＳ　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。また、表１～４における「－」は、該当成分の配合を行わなかったことを示す。

[0210] 製造例１

（白色顔料含有エポキシ樹脂の製造：実施例１～９）

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、商品名「ＭＡ－ＤＧＩＣ」）、脂環式エポキシ化合物（（株）ダイセル製、商品名「セロキサイド２０２１Ｐ」）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、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、エポキシ樹脂（混合物）を得た

。次いで、上記エポキシ樹脂と白色顔料（酸化チタン；堺化学工業（株）製、商品名「ＴＣＲ－５２」）とを、表１に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って、ディゾルバーを使用して均一に混合し、ロールミルによって所定条件下（ロールピッチ：０．２ｍｍ、回転数：２５ヘルツ、３パス）で混練して、白色顔料含有エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。

[0211] 製造例２

（白色顔料含有エポキシ樹脂の製造：比較例１～８）

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）、トリスグリシジルイソシアヌレート（商品名「ＴＥＰＩＣ－ＰＡＳ Ｂ２６」、日産化学工業（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、エポキシ樹脂（混合物）を得た（比較例１、２、４～６、８の場合には、エポキシ樹脂の成分が一種であるため当該混合を行わず、そのままエポキシ樹脂とした）。次いで、上記エポキシ樹脂と白色顔料（酸化チタン；商品名「ＴＣＲ－５２」、堺化学工業（株）製）とを、表１に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って、ディゾルバーを使用して均一に混合し、ロールミルによって所定条件下（ロールピッチ：０．２ｍｍ、回転数：２５ヘルツ、３パス）で混練して、白色顔料含有エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。

[0212] 製造例３

（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１～６、比較例１～４）

硬化剤（酸無水物）（新日本理化（株）製、商品名「リカシッド ＭＨ－７００」）、硬化促進剤（サンアプロ（株）製、商品名「Ｕ－ＣＡＴ １８Ｘ」）、添加剤（和光純薬工業（株）製、商品名「エチレングリコール」）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（（株）シンキー製、商品名「あわとり練太郎ＡＲ－２５０」）を使用して均一に混

合し、脱泡してＫ剤を得た。

[0213] 実施例１～９、比較例１～８

（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で得られた白色顔料含有エポキシ樹脂、製造例２で得られた白色顔料含有エポキシ樹脂、製造例３で得られたＫ剤、硬化触媒（三新化学工業（株）製、商品名「サンエイド　ＳＩ－１００Ｌ」）を、自公転式攪拌装置（（株）シンキー製、商品名「あわとり練太郎ＡＲ－２５０」）を使用して均一に混合し（２０００ｒｐｍ、５分間）、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0214] （硬化物の製造）

上記硬化性エポキシ樹脂組成物を金型に注型し、オーブン（商品名「ＧＰＨＨ－２０１」、エスペック（株）製）に入れて、１２０℃で５時間加熱することによって、硬化物を得た。

[0215] 製造例４

（白色顔料含有エポキシ樹脂の製造：実施例１０～２１、比較例９～１３）

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）製）、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）、トリスグリシジルイソシアヌレート（商品名「ＴＥＰＩＣ－ＰＡＳ　Ｂ２６」、日産化学工業（株）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２に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って混合し、さらに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、エポキシ樹脂（混合物）を得た（比較例９～１３の場合には、エポキシ樹脂の成分が一種であるため当該混合を行わず、そのま

まエポキシ樹脂とした）。次いで、上記エポキシ樹脂と白色顔料（酸化チタン；商品名「ＴＣＲ－５２」、堺化学工業（株）製）とを、表２に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って、ディゾルバーを使用して均一に混合し、ロールミルによって所定条件下（ロールピッチ：０．２ｍｍ、回転数：２５ヘルツ、３パス）で混練して、白色顔料含有エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。

[0216] 製造例５

（硬化剤を少なくとも含む硬化剤組成物（Ｋ剤）の製造：実施例１０～２１、比較例９～１３）

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２に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）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。

[0217] 実施例１０～２１、比較例９～１３

（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４で得られた白色顔料含有エポキシ樹脂、製造例５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（２０００ｒｐｍ、５分間）、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0218] （硬化物の製造）

上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を、オーブン（商品名「ＧＰＨＨ－２０１」、エスペック（株）製）に入れて、１２０℃で５時間加熱すること

によって、硬化物を得た。

[0219] 製造例６

（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、窒素気流下に撹拌しながら、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分間撹拌して乳化させた後、ペルオキソ二硫酸カリウム９．５ｍｇを添加し、１時間撹拌して最初のシード重合を行い、続いて、ペルオキソ二硫酸カリウム１８０．５ｍｇを添加し、５分間撹拌した。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、ペルオキソ二硫酸カリウム６０ｍｇを添加して５分間撹拌し、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。

[0220] 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「Ｎａｎｏｔｒａｃ™」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７で得られ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。

[0221] 製造例７

（ゴム粒子分散エポキシ化合物の製造）

製造例６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）４８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：１０２３ｍＰａ・ｓ）を得た。

なお、製造例７で得られた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）４８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。

[0222] 製造例８

（白色顔料含有エポキシ樹脂の製造：実施例２２～４１）

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）製）、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」、ビックケミー

・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」、ビックケミー・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「ナノストレングス　Ｍ５２Ｎ」、アルケマ製）、製造例７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、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、エポキシ樹脂（混合物）を得た。次いで、上記エポキシ樹脂と白色顔料（酸化チタン；商品名「ＴＣＲ－５２」、堺化学工業（株）製）とを、表３に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って、ディゾルバーを使用して均一に混合し、ロールミルによって所定条件下（ロールピッチ：０．２ｍｍ、回転数：２５ヘルツ、３パス）で混練して、白色顔料含有エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。

[0223]　製造例９

（Ｋ剤の製造：実施例２２～４１）

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「Ｕ－ＣＡＴ１８Ｘ」、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３に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）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。

[0224]　実施例２２～４１

（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８で得られた白色顔料含有エポキシ樹脂、製造例９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（２０００ｒｐｍ、５分間）、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0225] （硬化物の製造）

上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を、オーブン（商品名「ＧＰＨＨ－２０１」、エスペック（株）製）に入れて、１２０℃で５時間加熱することによって、硬化物を得た。

[0226] 製造例１０

（白色顔料含有エポキシ樹脂の製造：実施例４２～６０、比較例１４～１７）

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）製）、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）、トリスグリシジルイソシアヌレート（商品名「ＴＥＰＩＣ－ＰＡＳ　Ｂ２６」、日産化学工業（株）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」、ビックケミー・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」、ビックケミー・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「ナノストレングス　Ｍ５２Ｎ」、アルケマ製）、製造例７で得られたゴム粒子分散エポキシ化合物を、表４に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って混合し、さらに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、エポキシ樹脂（混合物）を得た（比較例１４～１７の場合には、エポキシ樹脂の成分が一種であるため当該混合を行わず、そのままエポキシ樹脂とした）。次いで、上記エポキシ樹脂と白色顔料（酸化チタン；商品名「ＴＣＲ－５２」、堺化学工業（株）製）とを、表４に示す配合処方（配合割合）（単位：重量部）に従って、ディゾルバーを使用して均一に混合し、ロールミルによって所定条件下（ロールピッチ：０．２ｍｍ、回転数：２５ヘルツ、３パス）で混練して、白色顔料含有エポキシ樹脂（エポキシ樹脂組成物）を得た。

[0227] 製造例１１

（脂環式ポリエステル樹脂の製造：実施例４２～６０、比較例１４～１７）

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。

[0228] 実施例４２～６０、比較例１４～１７

（硬化性エポキシ樹脂組成物の製造）

表４に示す配合処方（単位：重量部）となるように、製造例１０で得られ

た白色顔料含有エポキシ樹脂、製造例１１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　ＳＩ－１００Ｌ」、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ＡＲ－２５０」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し（２０００ｒｐｍ、５分間）、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0229] （硬化物の製造）

上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を、オーブン（商品名「ＧＰＨＨ－２０１」、エスペック（株）製）に入れて、１２０℃で５時間加熱することによって、硬化物を得た。

[0230] ＜評価＞

実施例及び比較例で得られた硬化物について、下記の手順に従って、４５０ｎｍの光に対する反射率を測定し、さらに成形（切削加工）時、リフロー時にクラックが生じるか否かの評価を行った。評価結果を表１～４に示す。

[0231] ［反射率評価］

実施例及び比較例で得られた硬化物を切削加工して、厚み３ｍｍの試験片を作製した。次いで、分光光度計（商品名「分光光度計　ＵＶ－２４５０」、（株）島津製作所製）を用いて、波長４５０ｎｍの光に対する各試験片の反射率（「初期反射率」とする）を測定した。結果を表１～４の「初期反射率」の欄に示した。

[0232] ［耐熱性試験（加熱エージング２５０時間）］

初期反射率を測定した試験片（厚み３ｍｍ）を、１２０℃で２５０時間加熱した後、波長４５０ｎｍの光に対する反射率（「加熱エージング（２５０時間）後の反射率」とする）を測定した。そして、下記式により、反射率保持率（加熱エージング前後；２５０時間）を算出した。結果を表１～４の「反射率保持率　加熱エージング前後（２５０時間）」の欄に示した。

［反射率保持率（加熱エージング前後；２５０時間）］＝［加熱エージング（２５０時間）後の反射率］／［初期反射率］×１００

[0233] ［耐熱性試験（加熱エージング５００時間）］

初期反射率を測定した試験片（厚み３ｍｍ）を、１２０℃で５００時間加熱した後、波長４５０ｎｍの光に対する反射率（「加熱エージング（５００時間）後の反射率」とする）を測定した。そして、下記式により、反射率保持率（加熱エージング前後；５００時間）を算出した。結果を表１～４の「反射率保持率　加熱エージング前後（５００時間）」の欄に示した。

［反射率保持率（加熱エージング前後；５００時間）］＝［加熱エージング（５００時間）後の反射率］／［初期反射率］×１００

[0234] ［耐光性試験］

初期反射率を測定した試験片（厚み３ｍｍ）に対し、強度１０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を２５０時間照射した後、波長４５０ｎｍの光に対する反射率（「紫外線エージング後の反射率」とする）を測定した。そして、下記式により、反射率保持率（紫外線エージング前後）を算出した。結果を表１～４の「反射率保持率　紫外線エージング前後」の欄に示した。

［反射率保持率（紫外線エージング前後）］＝［紫外線エージング後の反射率］／［初期反射率］×１００

[0235] ［切削加工時のクラック発生有無の評価（強靭性評価）］

実施例及び比較例で得られた硬化物を切削加工することによって、幅５ｍｍ×長さ５ｍｍ×厚さ３ｍｍの試験片を作製した。上記硬化物の切削加工には、マイクロ・カッティング・マシン（商品名「ＢＳ－３００ＣＬ」、メイワフォーシス（株）製）を使用し、切削加工の際に硬化物にクラックが生じたか否かを、デジタルマイクロスコープ（商品名「ＶＨＸ－９００」、（株）キーエンス製）を用いて観察し、確認した。表１～４の「切削加工時のクラック数」の欄には、１サンプルにつき１０個の試験片を作製し、そのうちクラックの発生が確認された試験片の個数［個］（「クラック数」と称する）を評価結果として示す。なお、表１～４においては、クラックの発生が確認された試験片の個数（クラック数）がｎ個である場合を、「ｎ／１０」のように示した。

[0236] ［リフロー時のクラック発生有無の評価（強靭性評価）］

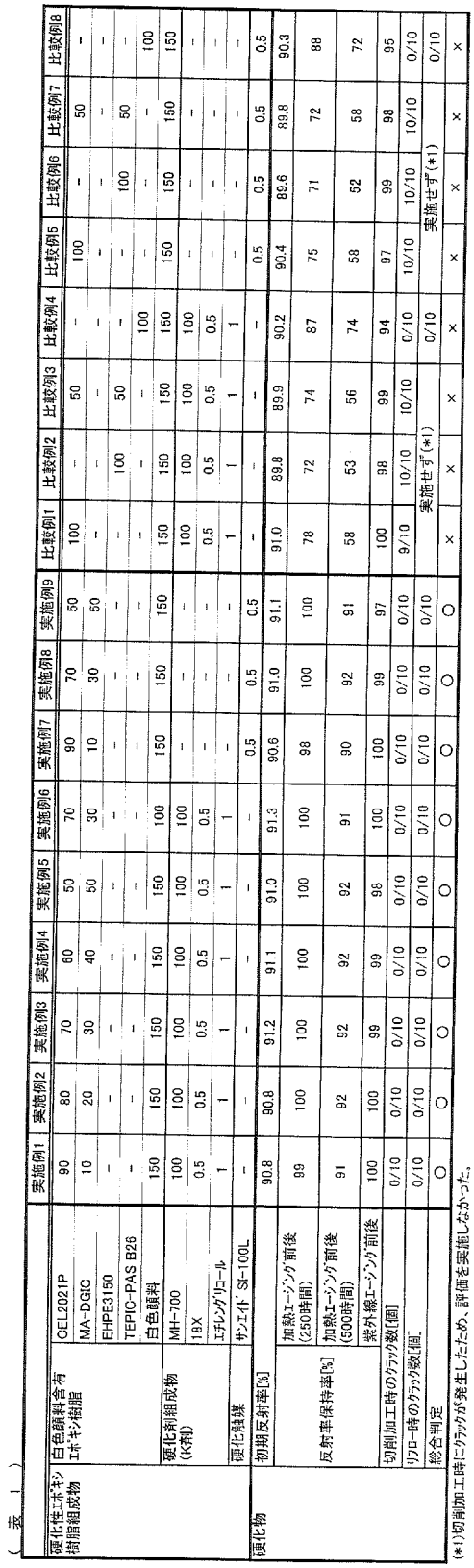
上記切削加工により得られた試験片（幅５ｍｍ×長さ５ｍｍ×厚さ３ｍｍ）に対し、リフロー炉（商品名「ＵＮＩ－５０１６Ｆ」、日本アントム（株）製）を用いて、２６０℃を最高温度として５秒間、全リフロー時間を９０秒としてリフロー処理を施した。その後、当該リフロー処理により試験片にクラックが生じたか否かを、デジタルマイクロスコープ（商品名「ＶＨＸ－９００」、（株）キーエンス製）を用いて観察し、確認した。表１～４には、１サンプルにつき１０個の試験片のリフロー処理を行い、そのうちクラックの発生が確認された試験片の個数［個］（クラック数）を評価結果として示す。なお、表１～４の「リフロー時のクラック数」の欄には、クラックの発生が確認された試験片の個数（クラック数）がｎ個である場合を、「ｎ／１０」のように示した。

[0237] ［総合評価］

初期反射率が９０％以上のもので、耐熱性試験（加熱エージング５００時間）において反射率保持率が９０％以上、耐光性試験において反射率保持率が９０％以上、ならびに、切削加工時のクラック有無評価（強靭性評価）、及びリフロー時のクラック有無評価（強靭性評価）においてクラック数が０個となったものを、総合判定○（良好）とした。一方、これ以外のものを総合判定×（不良）とした。結果を表１～４の「総合判定」の欄に示す。

[0238]

[表1]



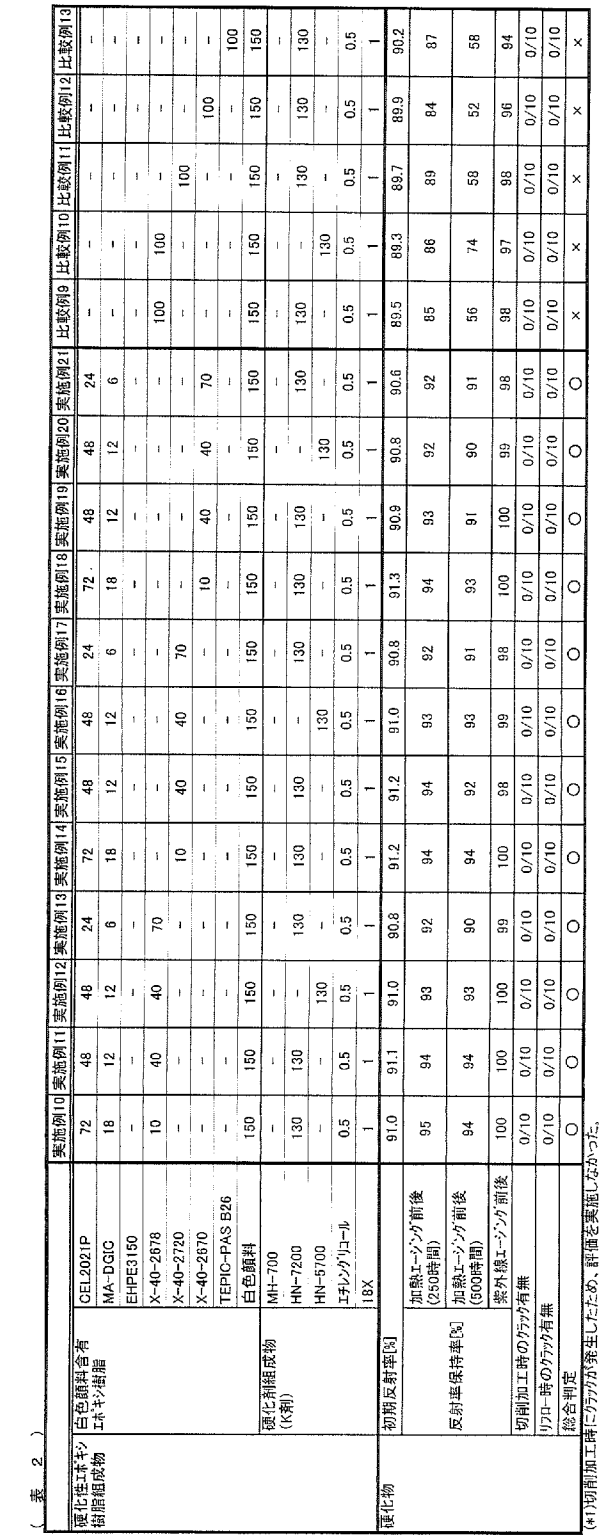
（表 1）

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
硬化性エポキシ樹脂組成物	白色顔料含有エポキシ樹脂	CEL2021P	90	80	70	60	50	70	90	70	50	100	–	50	–	100	–	50	–
		MA-DGIC	10	20	30	40	50	30	10	30	50	–	–	–	–	–	–	–	–
		EHPE3150	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	50	–	–	100	50	–
		TEPIC-PAS B26	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	100
		白色顔料	150	150	150	150	150	100	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	硬化剤組成物（A剤）	MH-700	100	100	100	100	100	100	–	–	–	100	100	100	100	–	–	–	–
		18X	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	–	–	–	0.5	0.5	0.5	0.5	–	–	–	–
		エチレングリコール	1	1	1	1	1	1	–	–	–	1	1	1	1	–	–	–	–
	硬化触媒	サンエイド SI-100L	–	–	–	–	–	–	0.5	0.5	0.5	–	–	–	–	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化物	初期反射率[%]		90.8	90.8	91.2	91.1	91.0	91.3	90.6	91.0	91.1	91.0	89.8	89.9	90.2	90.4	89.6	89.8	90.3
	反射率保持率[%]	加熱エージング前後（250時間）	99	100	100	100	100	100	98	100	100	78	72	74	87	75	71	72	88
		加熱エージング前後（500時間）	91	92	92	92	92	91	90	92	91	58	53	56	74	58	52	58	72
		紫外線エージング前後	100	100	99	99	98	100	100	99	97	100	98	99	94	97	99	98	95
	切削加工時のクラック数[個]		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	9/10	10/10	10/10	0/10	10/10	10/10	10/10	0/10
	リフロー時のクラック数[個]		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	実施せず(*1)			0/10	実施せず(*1)			0/10
	総合判定		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×

(*1)切削加工時にクラックが発生したため、評価を実施しなかった。

[0239]

[表2]



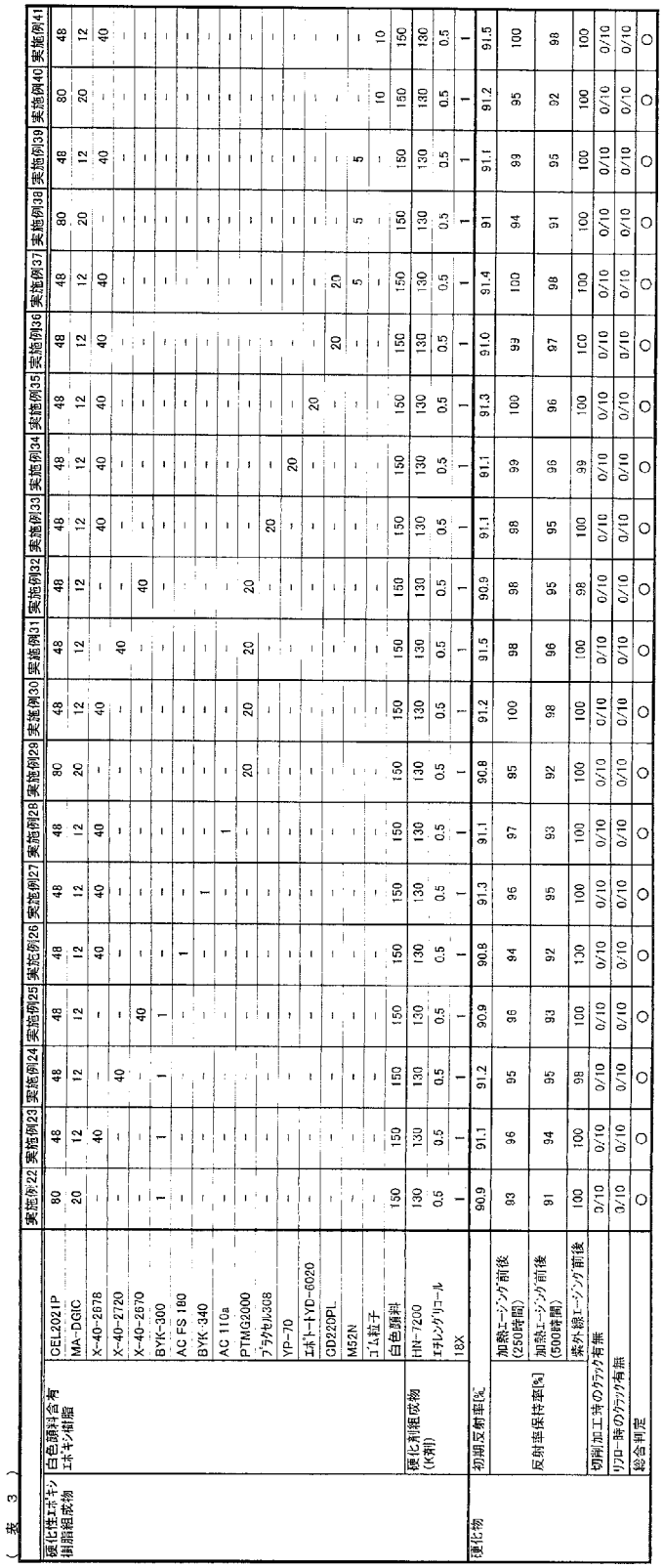
（表 2）

			実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13
硬化性エポキシ樹脂組成物	白色顔料含有エポキシ樹脂	CEL2021P	72	48	48	24	72	48	48	24	72	48	48	24	-	-	-	-	-
		MA-DGIC	18	12	12	6	18	12	12	6	18	12	12	6	-	-	-	-	-
		EHPE3150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		X-40-2678	10	40	40	70	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	-	-	-
		X-40-2720	-	-	-	-	10	40	40	70	-	-	-	-	-	-	100	-	-
		X-40-2670	-	-	-	-	-	-	-	-	10	40	40	70	-	-	-	100	-
		TEPIC-PAS B26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
		白色顔料	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	硬化剤組成物（K剤）	MH-700	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		HN-7200	130	130	-	130	130	130	-	130	130	130	-	130	130	-	130	130	130
		HN-5700	-	-	130	-	-	-	130	-	-	-	130	-	-	130	-	-	-
		エチレングリコール	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
		18X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化物	初期反射率[%]		91.0	91.1	91.0	90.8	91.2	91.2	91.0	90.8	91.3	90.9	90.8	90.6	89.5	89.3	89.7	89.9	90.2
	反射率保持率[%]	加熱エージング前後（250時間）	95	94	93	92	94	94	93	92	94	93	92	92	85	86	89	84	87
		加熱エージング前後（500時間）	94	94	93	90	94	92	93	91	93	91	90	91	56	74	58	52	58
		紫外線エージング前後	100	100	100	99	100	98	99	98	100	100	99	98	98	97	98	96	94
	切削加工時のクラック有無		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	リフロー時のクラック有無		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	総合判定		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

(*1)切削加工時にクラックが発生したため、評価を実施しなかった。

[0240]

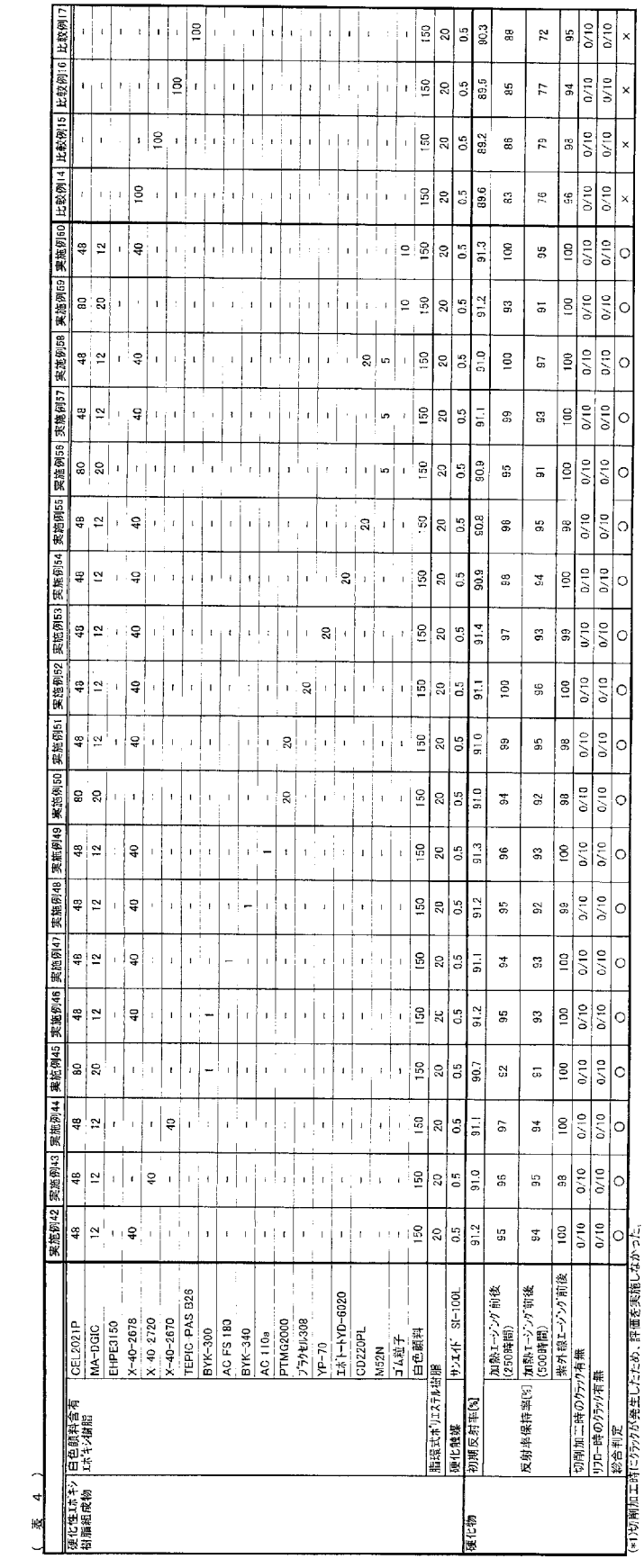
[表3]



（表 3）			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	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41
硬化性エポキシ樹脂組成物	白色顔料含有エポキシ樹脂	GEL2021P	80	48	48	48	48	48	48	80	48	48	48	48	48	48	48	48	80	48	80	48
		MA-DGIC	20	12	12	12	12	12	12	20	12	12	12	12	12	12	12	12	20	12	20	12
		X-40-2678	-	40	-	-	40	40	40	-	40	-	-	40	40	40	40	40	-	40	-	40
		X-40-2720	-	-	40	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		X-40-2670	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BYK-300	1	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		AC FS 180	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BYK-340	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		AC 110a	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		PTMG2000	-	-	-	-	-	-	-	20	20	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		プラクセル308	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
		YP-70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-
		エポトートYD-6020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-
		GD220PL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-
		M52N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	5	-	-
		ゴム粒子	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	10
		白色顔料	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
	硬化剤組成物（A剤）	HN-7200	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
		エチレングリコール	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	0.5	0.5	0.5
		18X	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化物	初期反射率[%]		90.9	91.1	91.2	90.9	90.8	91.3	91.1	90.8	91.2	91.5	90.9	91.1	91.1	91.3	91.0	91.4	91	91.1	91.2	91.5
	反射率保持率[%]	加熱エージング前後（250時間）	93	96	95	96	94	95	97	95	100	98	98	98	99	100	99	100	94	99	95	100
		加熱エージング前後（500時間）	91	94	95	93	92	95	93	92	98	96	95	95	96	96	97	98	91	95	92	98
		紫外線エージング前後	100	100	98	100	100	100	100	100	100	100	98	100	99	100	100	100	100	100	100	100
	切削加工等のクラック有無		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	リフロー時のクラック有無		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	総合判定		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0241]

[表4]



（表 4）

			実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
硬化性エポキシ樹脂組成物	白色顔料含有エポキシ樹脂	CEL2021P	48	48	48	80	48	48	48	48	80	48	48	48	48	48	48	48	48	80	48	-	-	-	-
		MA-DGIC	12	12	12	20	12	12	12	12	20	12	12	12	12	12	20	12	12	20	12	-	-	-	-
		EHPE3150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		X-40-2678	40	-	-	-	40	40	40	40	-	40	40	40	40	40	-	40	40	-	40	100	-	-	-
		X-40-2720	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-
		X-40-2670	-	-	40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-
		TEPIC PAS B26	-	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
		BYK-300	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		AG FS 180	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		BYK-340	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		AG 110a	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		PTMG2000	-	-	-	-	-	-	-	-	20	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		プラクセル308	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		YP-70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		エポトートYD-6020	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CD220PL	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	20	-	-	-	-	-	-
		N52N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	5	-	-	-	-	-
		ゴム粒子	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
		白色顔料	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	-	10	150	150	150	150	150
	脂環式ポリエステル樹脂		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	硬化触媒	サンエイド SI-100L	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	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化物	初期反射率[%]		91.2	91.0	91.1	90.7	91.2	91.1	91.2	91.3	91.0	91.0	91.1	91.4	90.9	90.8	90.9	91.1	91.0	91.2	91.3	89.6	89.2	85.5	90.3
	反射率保持率[%]	加熱エージング前後(250時間)	95	95	97	92	95	94	95	96	94	99	100	97	96	98	95	99	100	93	100	83	88	85	88
		加熱エージング前後(500時間)	94	95	94	91	93	93	92	93	92	95	96	93	94	95	91	93	97	91	95	76	79	77	72
		紫外線エージング前後	100	98	100	100	100	100	98	100	98	98	100	99	100	98	100	100	100	100	100	96	98	94	95
	切削加工時のクラック有無		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	リフロー時のクラック有無		0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	総合判定		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

(※1)切削加工時にクラックが発生したため、評価を実施しなかった。

[0242] 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

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

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）シクロヘキサン付加物、（株）ダイセル製

ＴＥＰＩＣ－ＰＡＳ Ｂ２６：トリスグリシジルイソシアヌレート、日産化学工業（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

ＢＹＫ－３００：シリコーン系レベリング剤（シリコーン系重合体を含むレベリング剤）、ビックケミー・ジャパン（株）製

ＡＣ ＦＳ １８０：シリコーン系レベリング剤（シリコーン系重合体を含むレベリング剤）、Ａｌｇｉｎ Ｃｈｅｍｉｅ製

ＢＹＫ－３４０：フッ素系レベリング剤（含フッ素アクリル系重合体を含むレベリング剤）、ビックケミー・ジャパン（株）製

ＡＣ １１０ａ：フッ素系レベリング剤（含フッ素ポリエーテル系重合体を含むレベリング剤）、Ａｌｇｉｎ Ｃｈｅｍｉｅ製

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

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

［白色顔料］

酸化チタン、商品名「ＴＣＲ－５２」、堺化学工業（株）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

１８Ｘ（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

[0243] 表１～４に示すように、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物（実施例）は、優れた光反射性を有し、また、切削加工時及びリフロー時にクラックが生じることなく、強靭であった。さらに、加熱エージング及び紫外線エージング後にも、高い光反射性を維持しており、耐熱性及び耐光性に優れ

ていた。特に、脂環式エポキシ化合物及びモノアリルジグリシジルイソシアヌレートに加え、さらに脂環式ポリエステル樹脂（又は、さらに脂環式ポリエステル樹脂及び分子内に２以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体）を含む場合（実施例１０～６０）には、より長時間（５００時間）の加熱によっても光反射性がほとんど低下せず、非常に優れた耐熱性を発揮した。

一方、本発明の規定を満たさない硬化性エポキシ樹脂組成物より形成した硬化物（比較例）は、加熱エージング及び紫外線エージング後に光反射性が低下し、耐熱性及び耐光性に劣っていた。さらに、切削加工時やリフロー時にクラックが生じやすく、靭性にも劣っていた。

符号の説明

[0244] １： リフレクター（本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物からなるリフレクター）

２： 金属配線

３： 光半導体素子

４： ボンディングワイヤ

５： 封止樹脂

６： パッケージ樹脂

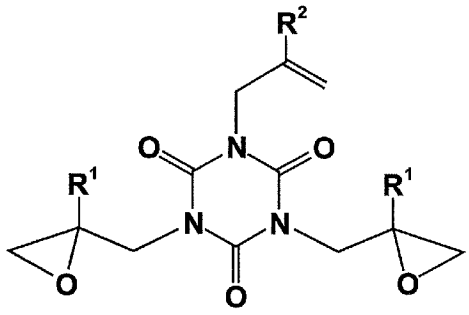
産業上の利用可能性

[0245] 本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、ＬＥＤパッケージ用途（ＬＥＤパッケージの構成材、例えば、光半導体装置におけるリフレクター材、ハウジング材等）、電子部品の接着用途、液晶ディスプレイ用途（例えば、反射板など）、白色基板用インク、シーラー等として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]



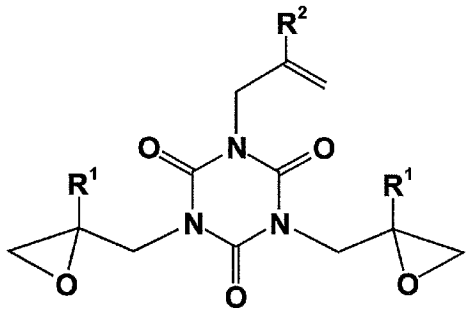
（１）

[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、白色顔料（Ｃ）と、硬化剤（Ｄ）と、硬化促進剤（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2] 脂環式エポキシ化合物（Ａ）と、下記式（１）

[化2]



（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]

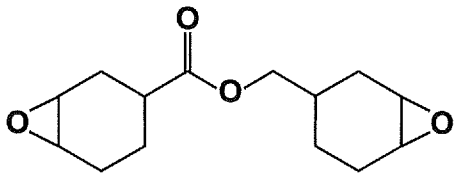
で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（Ｂ）と、白色顔料（Ｃ）と、硬化触媒（Ｅ）とを含むことを特徴とする硬化性エポキシ樹脂組成物。

[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（Ｉ－１）

[化3]



（Ｉ－１）

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] さらに、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（Ｇ）を含む請求項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、脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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] 前記脂環式ポリエステル樹脂（Ｈ）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６に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項8] さらに、ゴム粒子を含む請求項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、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] さらに、ポリオール化合物を含む請求項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。

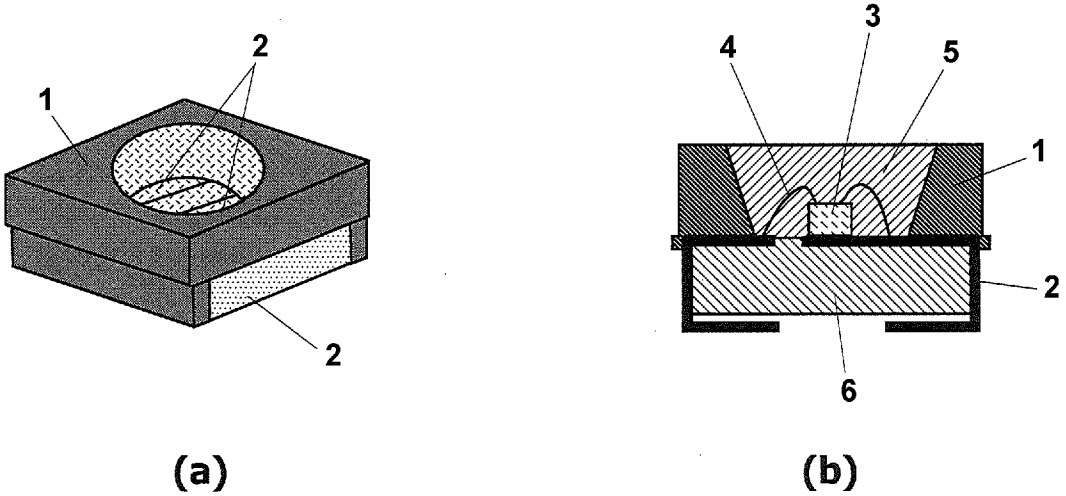
[請求項11] さらに、アクリルブロック共重合体を含む請求項１～１０のいずれか１項に記載の硬化性エポキシ樹脂組成物。

[請求項12] 請求項１～１１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13］ 請求項１～１１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反射用硬化性樹脂組成物。

［請求項14］ 光半導体素子と、請求項１３に記載の光反射用硬化性樹脂組成物の硬化物からなるリフレクターとを少なくとも備えることを特徴とする光半導体装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/066966

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L63/00(2006.01)i, *C08G59/26*(2006.01)i, *C08L21/00*(2006.01)i, *C08L53/00*(2006.01)i, *C08L67/00*(2006.01)i, *C08L83/06*(2006.01)i, *G02B5/26*(2006.01)i, *H01L33/60*(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)
C08L63/00, C08G59/26, C08L21/00, C08L53/00, C08L67/00, C08L83/06, G02B5/26, H01L33/60

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	1-14
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	1-14
Y A	JP 2000-344867 A (Shikoku Kasei Co., Ltd.), 12 December 2000 (12.12.2000), claims; paragraph [0003]; examples (Family: none)	1-4,12-14 5-11

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 August, 2012 (16.08.12)	28 August, 2012 (28.08.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/066966

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	WO 2009/088059 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; paragraphs [0099] to [0101]; examples & JP 2010-100798 A & JP 2010-215913 A & JP 2010-242095 A & JP 2010-106226 A & US 2011/0031527 A1 & US 2011/0039978 A1 & EP 2233507 A1 & CN 101910239 A & KR 10-2010-0110769 A & TW 200938560 A	1-4,12-14 5-11
A Y	JP 2009-256604 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 05 November 2009 (05.11.2009), claims; examples & TW 200948846 A & CN 101565549 A	1-4,6-14 5
A Y	JP 2009-227849 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims; examples (Family: none)	1-5,8-14 5
A Y	JP 2004-131553 A (Yokohama TLO Co., Ltd.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims; paragraph [0004]; examples (Family: none)	1-5,8-14 6,7
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	1-7,12-14 8-11
A Y	JP 2008-143954 A (JSR Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; paragraphs [0078], [0088] (Family: none)	1-7,12-14 8-11
A Y	JP 2008-260853 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 October 2008 (30.10.2008), paragraphs [0251], [0259], [0262] (Family: none)	1-7,12-14 8-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６６９６６

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, C08L21/00(2006.01)i, C08L53/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, C08L83/06(2006.01)i, G02B5/26(2006.01)i, H01L33/60(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.　C08L63/00, C08G59/26, C08L21/00, C08L53/00, C08L67/00, C08L83/06, G02B5/26, H01L33/60

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	１－１４
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	１－１４

☑　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／ＪＰ） 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）　４Ｊ　４５１４ 久保　道弘 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）	1-4、12-14 5-11
Ｙ Ａ	WO 2009/088059 A1（日立化成工業株式会社）2009.07.16, 特許請求の範囲、［００９９］－［０１０１］、実施例 & JP 2010-100798 A & JP 2010-215913 A & JP 2010-242095 A & JP 2010-106226 A & US 2011/0031527 A1 & US 2011/0039978 A1 & EP 2233507 A1 & CN 101910239 A & KR 10-2010-0110769 A & TW 200938560 A	1-4、12-14 5-11
Ａ Ｙ	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	1-4、6-14 5
Ａ Ｙ	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、8-14 5
Ａ Ｙ	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、8-14 6、7
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	1-7、12-14 8-11
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）	1-7、12-14 8-11
Ａ Ｙ	JP 2008-260853 A（日立化成工業株式会社）2008.10.30, 【０２５１】【０２５９】【０２６２】（ファミリーなし）	1-7、12-14 8-11