

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月17日(17.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/138490 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) C08L 33/06 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01) H01L 33/60 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/004214
- (22) 国際出願日: 2017年2月6日(06.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-025328 2016年2月12日(12.02.2016) JP
特願 2016-025327 2016年2月12日(12.02.2016) JP
特願 2016-025326 2016年2月12日(12.02.2016) JP
特願 2016-025325 2016年2月12日(12.02.2016) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 鈴木弘世(SUZUKI, Hirose); 〒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). 海老浦康貴(EBIURA, Yasutaka); 〒7390695 広島県大竹市東栄2丁目1番4号株式会社ダイセル内 Hiroshima (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

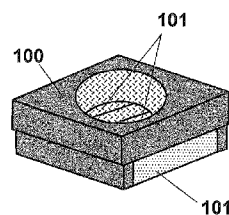
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

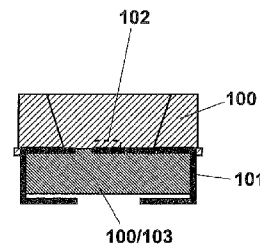
(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION FOR REFLECTING LIGHT, CURED PRODUCT THEREOF, AND OPTICAL SEMICONDUCTOR DEVICE

(54) 発明の名称: 光反射用硬化性樹脂組成物及びその硬化物、並びに光半導体装置

[図1]



(a)



(b)

(57) Abstract: A curable resin composition for reflecting light is provided which is capable of forming, by being compression moulded, a cured product which exhibits high light reflectance, and excellent heat resistance and light resistance, and which has a light reflectance which does not readily deteriorate over time. The curable resin composition for reflecting light is characterized by: including an alicyclic epoxy compound (A), rubber particles (B), a white pigment (C), and an inorganic filler (D); further including a curing agent (E) and a curing accelerator (F), or a curing catalyst (G); and being liquid at 25°C.

(57) 要約: コンプレッション成型により、高い光反射性を有し、且つ、耐熱性及び耐光性に優れ、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を形成できる光反射用硬化性樹脂組成物を提供する。脂環式エポキシ化合物(A)、ゴム粒子(B)、白色顔料(C)、及び無機充填剤(D)を含有し、さらに、硬化剤(E)及び硬化促進剤(F)、又は、硬化触媒(G)を含有し、25°Cにおいて液状であることを特徴とする、光反射用硬化性樹脂組成物。



WO 2017/138490 A1

明 細 書

発明の名称：

光反射用硬化性樹脂組成物及びその硬化物、並びに光半導体装置

技術分野

[0001] 本発明は、光反射用硬化性樹脂組成物及びその硬化物、該硬化物により形成されたりフレクターと光半導体素子とを有する光半導体装置に関する。本願は、2016年2月12日に、日本に出願した特願2016-025325号、特願2016-025326号、特願2016-025327号、及び特願2016-025328号の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、各種の屋内又は屋外表示板、画像読み取り用光源、交通信号、大型ディスプレイ用ユニット等においては、光半導体素子（LED素子）を光源とする発光装置（光半導体装置）の採用が進んでいる。このような光半導体装置としては、一般に、基板（光半導体素子搭載用基板）上に光半導体素子が搭載され、さらに該光半導体素子が透明な封止材により封止された光半導体装置が普及している。このような光半導体装置における基板には、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、光を反射させるための部材（リフレクター）が形成されている。

[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、例えば、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等が知られている（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、その他に、例えば、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、例えば、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] 上述の特許文献1～5に記載の材料より作製したリフレクターは、高出力の青色光半導体や白色光半導体を光源とする光半導体装置において、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等して劣化し、光反射性が経時で低下するという問題を有していた。さらに、鉛フリーはんだの採用に伴い、発光装置の製造の際のリフロー工程（はんだリフロー工程）における加熱温度がより高くなる傾向にあり、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] このため、より高出力、短波長の光や高温に対しても光反射性が経時で低下しにくい、耐熱性及び耐光性に優れる材料が求められているのが現状である。

[0008] また、上記リフレクターは、一般に、該リフレクターを形成するための材料（樹脂組成物）を、トランスファー成型やコンプレッション成型に付すことによって製造される。しかしながら、従来のリフレクターを形成するための樹脂組成物は、トランスファー成型に適したものが多いため、該樹脂組成

物より形成したリフレクターは耐熱性に優れるが、コンプレッション成型により形成したリフレクターは耐熱性が比較的劣るものが多かった。

[0009] 従って、本発明の目的は、コンプレッション成型により、高い光反射性を有し、且つ、耐熱性及び耐光性に優れ、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を形成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、コンプレッション成型による生産性に優れ、高い光反射性を有し、且つ、耐熱性及び耐光性に優れ、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。

さらに、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。

[0010] さらに、上記リフレクターには、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、強靱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。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定のエポキシ化合物と、ゴム粒子と、無機充填剤と、白色顔料とを含み、さらに硬化剤及び硬化促進剤、又は、硬化触媒を含み、且つ、25℃で液状である硬化性樹脂組成物が、コンプレッション成型により、高い光反射性を有し、且つ、耐熱性及び耐光性に優れ、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を形成できることを見出した。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）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、及び無機充填剤（D）を含有し、さらに、硬化剤（E）及び硬化促進剤（F）、又は、硬化触媒（G）を含有し、25℃において液状で

あることを特徴とする、光反射用硬化性樹脂組成物を提供する。

[0013] 前記光反射用硬化性樹脂組成物において、白色顔料（C）及び無機充填剤（D）の最大粒子径は $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0014] 前記光反射用硬化性樹脂組成物において、下記混合物（X）又は下記混合物（Y）の 25°C における粘度は $5000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましい。

混合物（X）：脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、硬化剤（E）、及び硬化促進剤（F）の混合物（但し、前記光反射用硬化性樹脂組成物が脂肪族多価アルコールを含む場合、混合物（X）は脂肪族多価アルコールを含む）

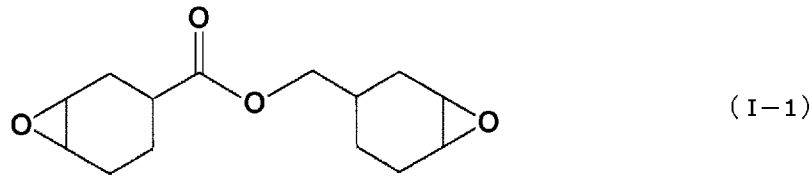
混合物（Y）：脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、及び硬化触媒（G）の混合物

[0015] 前記光反射用硬化性樹脂組成物は、蛍光増白剤（H）を含有することが好ましい。蛍光増白剤（H）は、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、トリアジン誘導体、チアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キサントン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チオフェン誘導体、クマリン誘導体、及びナフタルイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0016] 前記光反射用硬化性樹脂組成物において、ゴム粒子（B）が、（メタ）アクリル酸エステルをモノマー成分とするポリマーで構成され、表面にヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基を有し、ゴム粒子（B）の平均粒子径が $10\sim500\text{nm}$ であり、最大粒子径が $50\sim1000\text{nm}$ であることが好ましい。

[0017] 前記光反射用硬化性樹脂組成物において、脂環式エポキシ化合物（A）は、下記式（I-1）

[化1]



で表される化合物を含有することが好ましい。

[0018] 前記光反射用硬化性樹脂組成物において、白色顔料（C）は、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、及び硫酸バリウムからなる群より選択される少なくとも一種を含有し、さらに無機充填剤（D）は、シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

[0019] 前記光反射用硬化性樹脂組成物において、無機充填剤（D）は、表面処理が施された無機充填剤を含有することが好ましい。

[0020] 前記光反射用硬化性樹脂組成物は、トランスファー成型用又はコンプレッション成型用の樹脂組成物であることが好ましい。

[0021] 前記光反射用硬化性樹脂組成物は、リフレクター形成用樹脂組成物であることが好ましい。

[0022] また、本発明は、前記光反射用硬化性樹脂組成物の硬化物を提供する。

[0023] また、本発明は、光半導体素子と、前記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を提供する。

[0024] 即ち、本発明は、以下に関する。

〔1〕脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、及び無機充填剤（D）を含有し、さらに、硬化剤（E）及び硬化促進剤（F）、又は、硬化触媒（G）を含有し、25℃において液状であることを特徴とする、光反射用硬化性樹脂組成物。

〔2〕白色顔料（C）及び無機充填剤（D）の最大粒子径が200μm以下（好ましくは185μm以下、より好ましくは175μm以下、さらに好ましくは150μm以下）である、〔1〕に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[3] 下記混合物 (X) 又は下記混合物 (Y) の 25℃における粘度が 500 mPa・s 以下 (好ましくは 4000 mPa・s 以下、より好ましくは 3500 mPa・s 以下、さらに好ましくは 3000 mPa・s 以下) である、[1] 又は [2] に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

混合物 (X) : 脂環式エポキシ化合物 (A)、ゴム粒子 (B)、硬化剤 (E)、及び硬化促進剤 (F) の混合物 (但し、前記光反射用硬化性樹脂組成物が脂肪族多価アルコールを含む場合、混合物 (X) は脂肪族多価アルコールを含む)

混合物 (Y) : 脂環式エポキシ化合物 (A)、ゴム粒子 (B)、及び硬化触媒 (G) の混合物

[4] 蛍光増白剤 (H) を含有する、[1] ~ [3] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[5] 蛍光増白剤 (H) が、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、トリアジン誘導体、チアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キサントン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チオフェン誘導体、クマリン誘導体、及びナフタルイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、[4] に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[6] 蛍光増白剤 (H) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物 (100 重量%) に対して、0.0001 ~ 5 重量% (好ましくは 0.001 ~ 3 重量%、より好ましくは 0.01 ~ 1 重量%) である、[4] 又は [5] に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[7] 蛍光増白剤 (H) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物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、0.001 ~ 10 重量部 (好ましくは 0.01 ~ 5 重量部、より好ましくは 0.1 ~ 3 重量部) である、[4] ~ [6] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[8] ゴム粒子 (B) が、(メタ) アクリル酸エステルをモノマー成分とするポリマーで構成される、[1] ~ [7] のいずれか 1 つに記載の光反射用

硬化性樹脂組成物。

[9] ゴム粒子 (B) が、表面にヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基を有する、[1] ～ [8] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[1 0] ゴム粒子 (B) の平均粒子径が 1 0 ～ 5 0 0 n m (好ましくは 2 0 ～ 4 0 0 n m) である、[1] ～ [9] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[1 1] ゴム粒子 (B) の最大粒子径が 5 0 ～ 1 0 0 0 n m (好ましくは 1 0 0 ～ 8 0 0 n m) である、[1] ～ [1 0] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[1 2] ゴム粒子 (B) が、(メタ)アクリル酸エステルをモノマー成分とするポリマーで構成され、表面にヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基を有し、ゴム粒子 (B) の平均粒子径が 1 0 ～ 5 0 0 n m (好ましくは 2 0 ～ 4 0 0 n m) であり、最大粒子径が 5 0 ～ 1 0 0 0 n m (好ましくは 1 0 0 ～ 8 0 0 n m) である、[1] ～ [7] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[1 3] ゴム粒子 (B) がコアシェル構造を有する、[1] ～ [1 2] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[1 4] 前記コアシェル構造におけるコア部分が、(メタ)アクリル酸エステル／芳香族ビニル／共役ジエン (特に、アクリル酸ブチル／スチレン／ジビニルベンゼン) の三元共重合体より構成されたコア部分である、[1 3] に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[1 5] 前記コアシェル構造におけるコア部分を構成するポリマーのガラス転移温度が、 $-100 \sim 10^{\circ}\text{C}$ (好ましくは $-80 \sim -10^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $-60 \sim -20^{\circ}\text{C}$) である、[1 3] 又は [1 4] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[1 6] 前記コアシェル構造におけるシェル層を構成するポリマーが、前記コアシェル構造におけるコア部分を構成するポリマーとは異なるモノマー組成を有するポリマーである、[1 3] ～ [1 5] のいずれか 1 つに記載の光

反射用硬化性樹脂組成物。

〔１７〕前記コアシェル構造におけるシェル層が、ヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基を有する、〔１３〕～〔１６〕のいずれか１つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

〔１８〕前記コアシェル構造におけるシェル層が、（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル／ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、及び／又は、（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル／ α ， β -不飽和酸の三元共重合体から構成されている、〔１３〕～〔１７〕のいずれか１つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

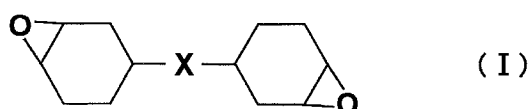
〔１９〕前記コアシェル構造におけるシェル層を構成するポリマーのガラス転移温度が、 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは $40\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $60\sim 160^{\circ}\text{C}$ ）である、〔１３〕～〔１８〕のいずれか１つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

〔２０〕ゴム粒子（Ｂ）の屈折率が $1.40\sim 1.60$ （好ましくは $1.42\sim 1.58$ ）である、〔１〕～〔１９〕のいずれか１つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

〔２１〕ゴム粒子（Ｂ）の屈折率と、前記光反射用硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が、 ± 0.03 以内である、〔１〕～〔２０〕のいずれか１つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

〔２２〕脂環式エポキシ化合物（Ａ）が、脂環式エポキシ基を有する化合物を含有する、〔１〕～〔２１〕のいずれか１つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

〔２３〕前記脂環式エポキシ基を有する化合物が、下記式（１）
〔化２〕



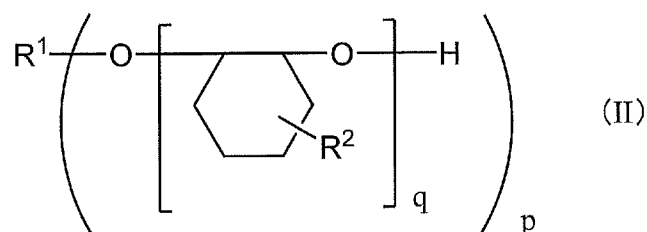
〔式（１）中、Xは単結合又は連結基を示す。〕

で表される化合物である、[22]に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[24] 脂環式エポキシ化合物(A)が、脂環に直接単結合で結合しているエポキシ基を有する化合物を含有する、[1]～[23]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

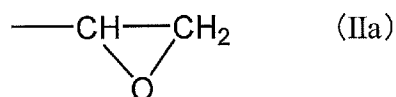
[25] 前記脂環に直接単結合で結合しているエポキシ基を有する化合物が、下記式(II)

[化5]



[式(II)中、 R^1 はp価の有機基を示す。pは、1～20の整数を示す。qは、1～50の整数を示す。 R^2 は、式中に示されるシクロヘキサン環上の置換基であり、下記式(IIa)～(IIc)

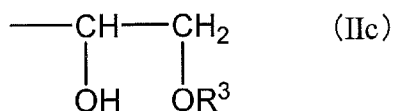
[化6]



[化7]



[化8]



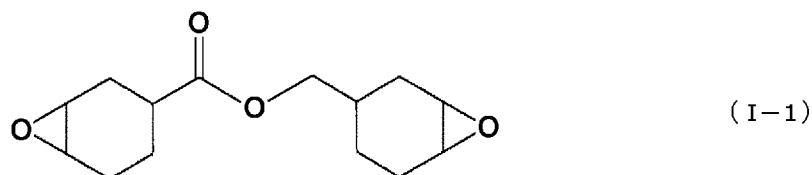
[式(IIc)中、 R^3 は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を示す。]

で表される基のいずれかを示す。式(II)における R^2 の少なくとも1つは、式(IIa)で表される基(エポキシ基)である。]

で表される化合物である、[24]に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[26] 脂環式エポキシ化合物 (A) が、下記式 (I-1)

[化1]



で表される化合物を含有する、[1]～[25]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[27] 白色顔料 (C) が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、及び硫酸バリウムからなる群より選択される少なくとも一種を含有し、さらに無機充填剤 (D) が、シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、[1]～[26]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[28] 無機充填剤 (D) が、表面処理が施された無機充填剤を含有する、[1]～[27]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[29] 脂環式エポキシ化合物 (A) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物 (100重量%) に対して、1.5～60重量% (好ましくは2～50重量%、より好ましくは5～40重量%) である、[1]～[28]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[30] 硬化剤 (E) を含有し、硬化剤 (E) が酸無水物系硬化剤である、[1]～[29]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[31] 前記酸無水物系硬化剤の使用量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物に含まれる全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5当量となる割合である、[30]に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[32] 前記光反射用硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ化合物の全量 (100重量%) に対する脂環式エポキシ化合物 (A) の割合が、50重量%以上 (例えば50～100重量%、好ましくは60重量%以上、より好まし

くは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上)である、[1]～[31]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[33] ゴム粒子(B)の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、0.01～20重量%(好ましくは0.05～15重量%、より好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.2～10重量%)である、[1]～[32]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[34] ゴム粒子(B)の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物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(好ましくは1～20重量部)である、[1]～[33]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[35] 白色顔料(C)の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、0.1～50重量%(好ましくは1～40重量%、より好ましくは5～35重量%)である、[1]～[34]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[36] 白色顔料(C)の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物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、3～400重量部(好ましくは10～350重量部、より好ましくは30～300重量部)である、[1]～[35]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[37] 白色顔料(C)が酸化チタンを含有し、白色顔料(C)と無機充填剤(D)の総量(100重量%)に対する酸化チタンの割合が、5～70重量%(好ましくは10～60重量%)である、[1]～[36]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[38] 無機充填剤(D)の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、10～90重量%(好ましくは13～75重量%、より好ましくは15～70重量%、さらに好ましくは20～70重量%)である、[1]～[37]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物

。

[39] 無機充填剤 (D) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物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、10～1500 重量部（好ましくは 50～1200 重量部、より好ましくは 70～1000 重量部、さらに好ましくは 100～1000 重量部）である、[1]～[38] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[40] 硬化剤 (E) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物（100 重量%）に対して、1～40 重量%（好ましくは 3～35 重量%、より好ましくは 5～30 重量%）である、[1]～[39] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[41] 硬化剤 (E) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物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、40～200 重量部（好ましくは 50～150 重量部）である、[1]～[40] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[42] 硬化促進剤 (F) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物（100 重量%）に対して、0.0001～5 重量%（好ましくは 0.001～1 重量%）である、[1]～[41] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[43] 硬化促進剤 (F) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物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、0.05～15 重量部（好ましくは 0.1～12 重量部、より好ましくは 0.2～10 重量部、さらに好ましくは 0.25～8 重量部）である、[1]～[42] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[44] 硬化触媒 (G) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物（100 重量%）に対して、0.0001～5 重量%（好ましくは 0.001～1 重量%）である、[1]～[43] のいずれか 1 つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[45] 硬化触媒 (G) の含有量が、前記光反射用硬化性樹脂組成物に含ま

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、0.0001～15重量部（好ましくは0.01～12重量部、より好ましくは0.05～10重量部、さらに好ましくは0.05～8重量部）である、[1]～[44]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[46] ゴム粒子（B）は、あらかじめ脂環式エポキシ化合物（A）中に分散させた状態で配合されている、[1]～[45]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[47] 25℃における粘度が、100～1000000mPa・s（好ましくは200～800000mPa・s、より好ましくは300～800000mPa・s）である、[1]～[46]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[48] トランスファー成型用又はコンプレッション成型用の樹脂組成物である、[1]～[47]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[49] リフレクター形成用樹脂組成物である、[1]～[48]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[50] [1]～[49]のいずれか1つに記載の光反射用硬化性樹脂組成物の硬化物。

[51] 450nm（特に、450～800nm）の光の反射率（初期反射率）が90%以上（好ましくは91%以上、より好ましくは92%以上である、[50]に記載の硬化物。

[52] 120℃で250時間加熱した後の波長450nm（特に、450～800nm）の光の反射率の、初期反射率に対する保持率が、70%以上（好ましくは75%以上、より好ましくは80%以上）である、[50]又は[51]に記載の硬化物。

[53] 強度10mW/cm²の紫外線を250時間照射した後の波長450nm（特に、450～800nm）の光に対する反射率の、初期反射率に対する保持率が、80%以上（好ましくは85%以上、より好ましくは90%

以上)である、[50]～[52]のいずれか1つに記載の硬化物。

[54] 光半導体素子と、[50]～[53]のいずれか1つに記載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。

発明の効果

[0025] 本発明の光反射用硬化性樹脂組成物は上記構成を有するため、コンプレッション成型により、高い光反射性を有し、且つ、耐熱性及び耐光性に優れ、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を形成することができる。このため、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ができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の光半導体素子搭載用基板の一例を示す概略図である。左側の図(a)は斜視図であり、右側の図(b)は断面図である。

[図2]本発明の光半導体装置の一例を示す概略図(断面図)である。

[図3]本発明の光半導体装置の他の一例を示す概略図(断面図; ヒートシンクを有する場合)である。

[図4]本発明の光半導体装置の他の一例を示す概略図(ヒートシンク(放熱フィン)を有する場合)である。左側の図(a)は上面図であり、右側の図(b)は(a)におけるA-A'断面図である。

発明を実施するための形態

[0027] <光反射用硬化性樹脂組成物>

本発明の光反射用硬化性樹脂組成物(単に「本発明の硬化性樹脂組成物」と称する場合がある)は、脂環式エポキシ化合物(A)、ゴム粒子(B)、白色顔料(C)、及び無機充填剤(D)を含有し、さらに、硬化剤(E)及び硬化促進剤(F)、又は、硬化触媒(G)を含有し、25℃において液状である硬化性樹脂組成物である。言い換えると、本発明の光反射用硬化性樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物(A)、ゴム粒子(B)、白色顔料(C)、無機充填剤(D)、硬化剤(E)、及び硬化促進剤(F)を必須成分と

して含む、25℃において液状である硬化性樹脂組成物、又は、脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、無機充填剤（D）、及び硬化触媒（G）を必須成分として含む、25℃において液状である硬化性樹脂組成物である。本発明の硬化性樹脂組成物は、上記必須成分以外にも、必要に応じて蛍光増白剤（H）等のその他の成分を含んでいてもよい。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱により硬化させて硬化物へと転化可能な熱硬化性組成物（熱硬化性エポキシ樹脂組成物）として使用できる。

[0028] なお、本明細書において「光反射用硬化性樹脂組成物」とは、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いう。具体的には、例えば、波長450nmの光に対する反射率が50%以上（特に、80%以上）である硬化物を形成可能な硬化性樹脂組成物が好ましい。

[0029] 本発明の硬化性樹脂組成物は、25℃において液状（液体）である。本発明の硬化性樹脂組成物は、25℃において液体であることにより、コンプレッション成型に適する傾向があり、本発明の硬化性樹脂組成物を用いてコンプレッション成型によって形成された硬化物（リフレクター）は、光反射性に優れ、且つ、耐熱性及び耐光性に優れる傾向がある。なお、本明細書において「25℃において液状」とは、常圧において25℃で測定した粘度が1000000mPa・s以下（好ましくは、800000mPa・s以下）であることをいう。なお、上記粘度は、例えば、デジタル粘度計（型番「DVUE11型」、（株）トキメック製）を用いて、ローター：標準1°34'×R24、温度：25℃、回転数：0.5～10rpmの条件で測定することができる。

[0030] 25℃において液体である本発明の硬化性樹脂組成物は、例えば、用いる成分（例えば、脂環式エポキシ化合物（A）、硬化剤（E）、硬化促進剤（F）、硬化触媒（G）等）として、25℃で液体の成分を用いることにより得やすくなる。なお、上記成分として25℃で固体の成分を用いてもよいが、その含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物が25℃において液状となるように調整される。また、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、無機充填剤（D

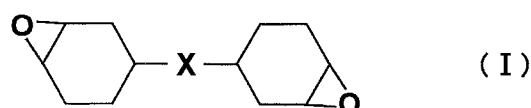
）等の25℃で固体である成分の含有量を、本発明の効果を損なわない範囲内で調整することによっても得やすくなる。

[0031] [脂環式エポキシ化合物（A）]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である脂環式エポキシ化合物（脂環式エポキシ樹脂）（A）は、分子内（一分子中）に脂環（脂肪族環）構造とエポキシ基（オキシラニル基）とを少なくとも有する化合物である。本発明の硬化性樹脂組成物においては、公知乃至慣用の脂環式エポキシ化合物を使用することができる。脂環式エポキシ化合物（A）としては、より具体的には、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（脂環式エポキシ基）を有する化合物、（ii）脂環に直接単結合で結合しているエポキシ基を有する化合物等が挙げられる。

[0032] 上述の（i）脂環式エポキシ基を有する化合物としては、分子内に脂環式エポキシ基を1つ以上有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されない。上記脂環式エポキシ基としては、硬化性樹脂組成物の硬化性並びに硬化物（リフレクター）の耐熱性及び耐光性（特に、耐紫外線性）の観点で、シクロヘキセンオキシド基が好ましい。特に、硬化物（リフレクター）の耐熱性及び耐光性（特に、耐紫外線性）の観点で、分子内に2つ以上のシクロヘキセンオキシド基を有する化合物が好ましく、より好ましくは下記式（I）で表される化合物である。

[化2]



[0033] 式（I）中、Xは単結合又は連結基（1以上の原子を有する二価の基）を示す。上記連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、これらが複数個連結した基等が挙げられ

る。なお、式（１）におけるシクロヘキサン環（シクロヘキセンオキシド基）を構成する炭素原子の１以上には、アルキル基等の置換基が結合しているもよい。

[0034] 式（１）中のXが単結合である化合物としては、３，４，３'，４'－ジエポキシビスシクロヘキサン等が挙げられる。

[0035] 上記二価の炭化水素基としては、炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基、二価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が１～１８の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基等が挙げられる。上記二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

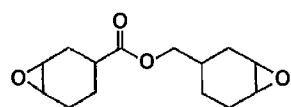
[0036] 上記炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（エポキシ化アルケニレン基）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、１－ブテニレン基、２－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数２～８の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。特に、上記エポキシ化アルケニレン基としては、炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化されたアルケニレン基が好ましく、より好ましくは炭素－炭素二重結合の全部がエポキシ化された炭素数２～４のアルケニレン基である。

[0037] 上記Xにおける連結基としては、特に、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、－CO－、－O－CO－O－、－COO－、－O－、－CONH－、エポキシ化アルケニレン基；これらの基が複数個連結した基；これらの基の１又は２以上と二価の炭化水素基の１又は２以上とが連結した基等が挙げられる。二価の炭化水素基としては上記で例示したものが挙げら

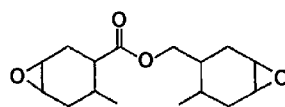
れる。

[0038] 上記式(1)で表される化合物の代表的な例としては、下記式(1-1)～(1-10)で表される化合物、2, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)プロパン、1, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)エタン、1, 2-エポキシ-1, 2-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン-1-イル)エタン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル等が挙げられる。なお、下記式(1-5)、(1-7)中の l 、 m は、それぞれ1～30の整数を表す。下記式(1-5)中の R は炭素数1～8のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、 s -ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基等の炭素数1～3の直鎖又は分岐鎖状のアルキレン基が好ましい。下記式(1-9)、(1-10)中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ1～30の整数を示す。

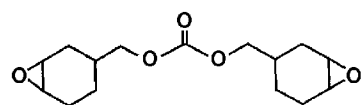
[化3]



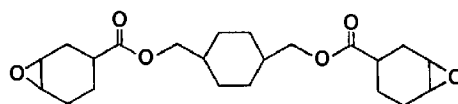
(I-1)



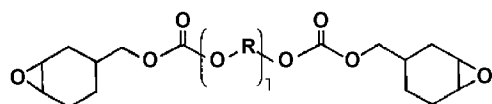
(I-2)



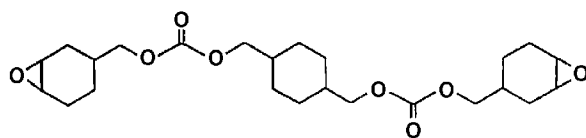
(I-3)



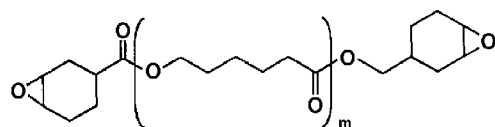
(I-4)



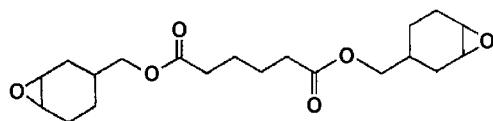
(I-5)



(I-6)

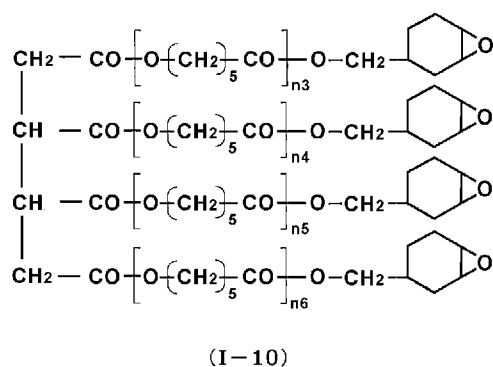
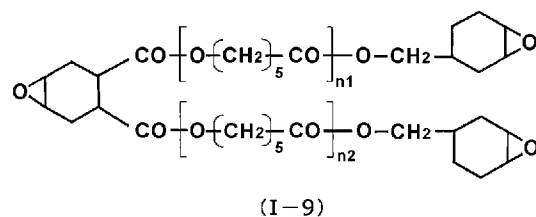


(I-7)



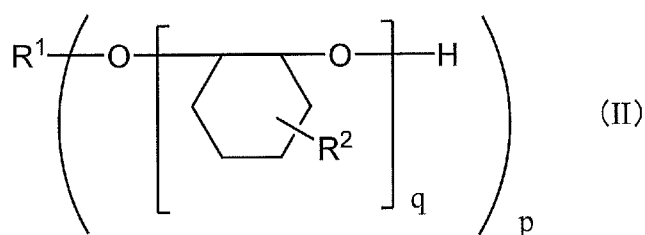
(I-8)

[化4]



[0039] 上述の (ii) 脂環に直接単結合で結合しているエポキシ基を有する化合物としては、例えば、下記式 (II) で表される化合物（エポキシ樹脂）等が挙げられる。

[化5]

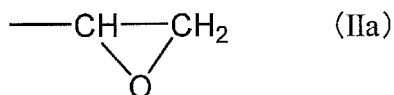


[0040] 上記式 (II) 中、 R^1 は p 価の有機基を示す。 p は、1～20の整数を示す。 p 価の有機基としては、例えば、後述の p 個のヒドロキシ基を有する有機化合物の構造式から p 個のヒドロキシ基を除いて形成された構造を有する p 価の有機基等が挙げられる。

[0041] 式 (II) 中、 q は、1～50の整数を示す。なお、 p が2以上の整数の場合、複数の q は同一であってもよいし、異なってもよい。式 (II) における q の和（総和）は、3～100の整数である。

[0042] 式 (II) 中、 R^2 は、式中に示されるシクロヘキサン環上の置換基であり、下記式 (II a) ~ (II c) で表される基のいずれかを示す。上記シクロヘキサン環上の R^2 の結合位置は特に限定されないが、通常、酸素原子と結合するシクロヘキサン環の2つの炭素原子の位置を1位、2位とした場合、4位又は5位の炭素原子である。また、式 (II) で表される化合物が複数のシクロヘキサン環を有する場合、それぞれのシクロヘキサン環における R^2 の結合位置は同一であってもよいし、異なってもよい。式 (II) における R^2 の少なくとも1つは、式 (II a) で表される基 (エポキシ基) である。なお、式 (II) で表される化合物が2以上の R^2 を有する場合、複数の R^2 は同一であってもよいし、異なってもよい。

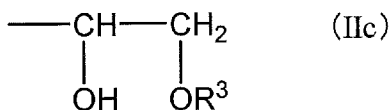
[化6]



[化7]



[化8]



[0043] 式 (II c) 中、 R^3 は、水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基、又は置換若しくは無置換のアリールカルボニル基を示す。上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-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、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基等の炭素数1~20の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。上記アルキルカルボニル基としては、例えば、メチルカルボニル基 (アセチル基)、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、イソプロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、イソブチルカルボニル基、*s*

ーブチルカルボニル基、*t*-ブチルカルボニル基等の炭素数1～20の直鎖又は分岐鎖状のアルキルカルボニル基等が挙げられる。上記アリールカルボニル基としては、例えば、フェニルカルボニル基（ベンゾイル基）、1-ナフチルカルボニル基、2-ナフチルカルボニル基等の炭素数6～20のアリールカルボニル基等が挙げられる。

[0044] 上述のアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基が有していてもよい置換基としては、例えば、炭素数0～20（より好ましくは炭素数0～10）の置換基等が挙げられる。上記置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ヒドロキシ基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基等のアルコキシ基（好ましくはC₁₋₆アルコキシ基、より好ましくはC₁₋₄アルコキシ基）；アリールオキシ基等のアルケニルオキシ基（好ましくはC₂₋₆アルケニルオキシ基、より好ましくはC₂₋₄アルケニルオキシ基）；アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基等のアシルオキシ基（好ましくはC₁₋₁₂アシルオキシ基）；メルカプト基；メチルチオ基、エチルチオ基等のアルキルチオ基（好ましくはC₁₋₆アルキルチオ基、より好ましくはC₁₋₄アルキルチオ基）；アリールチオ基等のアルケニルチオ基（好ましくはC₂₋₆アルケニルチオ基、より好ましくはC₂₋₄アルケニルチオ基）；カルボキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基（好ましくはC₁₋₆アルコキシカルボニル基）；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のモノ又はジアルキルアミノ基（好ましくはモノ又はジ-C₁₋₆アルキルアミノ基）；アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等のアシルアミノ基（好ましくはC₁₋₁₁アシルアミノ基）；エチルオキシセタニルオキシ基等のオキシセタニル基含有基；アセチル基、プロピオニル基等のアシル基；オキソ基；これらの2以上が必要に応じてC₁₋₆アルキレン基を介して結合した基等が挙げられる。また、上述のアリールカルボニル基が有していてもよい置換基としては、さらに、上記

置換若しくは無置換のアルキル基、上記置換若しくは無置換のアルキルカルボニル基も挙げられる。

[0045] 式 (II) で表される化合物における R^2 の全量 (100モル%) に対する、式 (IIa) で表される基 (エポキシ基) の割合は、特に限定されないが、40モル%以上 (例えば、40～100モル%) が好ましく、より好ましくは60モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上である。上記割合が40モル%以上であると、硬化物の耐熱性や耐光性、機械特性等がより向上する傾向がある。なお、上記割合は、例えば、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル測定や、オキシラン酸素濃度測定等により算出することができる。

[0046] 式 (II) で表される化合物は、特に限定されないが、例えば、分子内に p 個のヒドロキシ基を有する有機化合物 $[\text{R}^1(\text{OH})_p]$ を開始剤として (即ち、当該化合物のヒドロキシ基 (活性水素) を出発点として)、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン (3-ビニル-7-オキサビシクロ [4.1.0] ヘプタン) を開環重合 (カチオン重合) させ、その後、酸化剤によりエポキシ化することによって製造される。

[0047] 上記分子内に p 個のヒドロキシ基を有する有機化合物 $[\text{R}^1(\text{OH})_p]$ としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール; エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサンジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS等の多価アルコール; ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、アクリルポリオール樹脂、スチレン-アリルアルコール共重合樹脂、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリ

プロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートポリオール類、ヒドロキシ基を有するポリブタジエン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース系ポリマー等のヒドロキシ基を有するオリゴマー又はポリマー等が挙げられる。

[0048] 上記 1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンは、公知乃至慣用の方法により製造でき、特に限定されないが、例えば、ブタジエンの二量化反応によって得られる 4-ビニルシクロヘキセンを、過酢酸等の酸化剤を使用して部分エポキシ化することによって得られる。また、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンとしては、市販品を使用することもできる。

[0049] また、上記酸化剤としては、過酸化水素や有機過酸等の公知乃至慣用の酸化剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、有機過酸としては、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸等が挙げられる。中でも、過酢酸は工業的に安価に入手可能であり、かつ安定度も高いため、好ましい。

[0050] なお、上述の開環重合及びエポキシ化は、より具体的には、例えば、特開昭 60-161973 号公報等に記載の周知慣用の方法に従って実施することができる。

[0051] 式 (II) で表される化合物の標準ポリスチレン換算の重量平均分子量は、特に限定されないが、300~100000 が好ましく、より好ましくは 1000~10000 である。重量平均分子量が 300 以上であると、硬化物の機械強度や耐熱性、耐光性がより向上する傾向がある。一方、重量平均分子量が 100000 以下であると、粘度が高くなり過ぎず成型時の流動性を低く維持しやすい傾向がある。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定される。

[0052] 式 (II) で表される化合物のエポキシ基の当量 (エポキシ当量) は、特に限定されないが、50~1000 が好ましく、より好ましくは 100~500 である。エポキシ当量が 50 以上であると、硬化物が脆くなりにくい傾向

がある。一方、エポキシ当量が1000以下であると、硬化物の機械強度が向上する傾向がある。なお、エポキシ当量は、JIS K7236:2001に準じて測定される。

[0053] 本発明の硬化性樹脂組成物において脂環式エポキシ化合物（A）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、脂環式エポキシ化合物（A）は、公知乃至慣用の方法により製造することもできるし、例えば、商品名「セロキサイド2021P」、「セロキサイド2081」（以上、（株）ダイセル製）等の市販品を使用することもできる。

[0054] 脂環式エポキシ化合物（A）は、調合時、及び注型時などの作業性の点から、常温（25℃）で液状を呈するものが好ましい。また、常温（25℃）で固体である脂環式エポキシ化合物（A）であっても、配合した後に液状を呈するものであれば、含有していてもよい。

[0055] 中でも、本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化物（リフレクター）の光反射性、耐熱性、及び耐光性がより向上する観点から、（i）脂環式エポキシ基を有する化合物を少なくとも含むことが好ましく、さらに（ii）脂環に直接単結合で結合しているエポキシ基を有する化合物を含むことがより好ましい。

[0056] 本発明の硬化性樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物（A）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、1.5～60重量%が好ましく、より好ましくは2～50重量%、さらに好ましくは5～40重量%である。脂環式エポキシ化合物（A）の含有量を1.5重量%以上とすることにより、硬化物（リフレクター）の耐熱性（特に、耐黄変性）及び耐光性（特に、耐紫外線性）がより向上する傾向がある。一方、脂環式エポキシ化合物（A）の含有量を60重量%以下とすることにより、硬化物（リフレクター）の線膨張係数が低減され、光半導体素子搭載用基板におけるリードフレームの反り等の不具合の発生が抑制される傾向がある。また、硬化物（リフレクター）の耐熱性及び耐光性がより向

上する傾向がある。

[0057] なお、本明細書において、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる各成分（例えば、脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、無機充填剤（D）、硬化剤（E）、硬化促進剤（F）、硬化触媒（G）、後述する蛍光増白剤（H）等）の含有量は、それぞれ、合計が100重量%以下となるように、記載の範囲内から適宜選択することができる。

[0058] 本発明の硬化性樹脂組成物に含まれるエポキシ化合物の全量（100重量%）に対する脂環式エポキシ化合物（A）の割合は、特に限定されないが、50重量%以上（例えば、50～100重量%）が好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上、特に好ましくは90重量%以上である。上記割合を50重量%以上とすることにより、硬化物（リフレクター）の耐熱性及び耐光性がより向上する傾向がある。

[0059] [ゴム粒子（B）]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分であるゴム粒子（B）は、ゴム弾性を有する粒子である。本発明の硬化性樹脂組成物は、ゴム粒子（B）を脂環式エポキシ化合物（A）、白色顔料（C）、及び無機充填剤（D）と組み合わせて用いることにより、コンプレッション成型により形成される硬化物の光反射性、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性に優れる傾向がある。さらに、後述する蛍光増白剤（H）と組み合わせて用いることにより、これらの効果はさらに向上する傾向がある。ゴム粒子（B）としては、例えば、粒子状NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、反応性末端カルボキシ基NBR（CTBN）、メタルフリーNBR、粒子状SBR（スチレンブタジエンゴム）等のゴム粒子が挙げられる。ゴム粒子（B）としては、分散性が良好であり靱性向上（耐クラック性向上）の効果を得られやすい観点から、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（以下、「コアシェル型ゴム粒子」と称する場合がある）が好ましい。ゴム粒子（B）は、硬化物の耐熱性及び耐光性がより向上する観点から、特に、（メタ）ア

クリル酸エステルを必須のモノマー成分とするポリマー（重合体）で構成され、表面に脂環式エポキシ化合物（A）等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基及び／又はカルボキシ基（ヒドロキシ基及びカルボキシ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。即ち、ゴム粒子（B）は、（メタ）アクリル酸エステルを必須のモノマー成分とするポリマー（アクリル系ポリマー）で構成された、コアシェル型ゴム粒子であることが特に好ましい。なお、本発明の硬化性樹脂組成物においてゴム粒子（B）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0060] ゴム粒子（B）がコアシェル型ゴム粒子である場合、上記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）アクリル酸ブチル等の（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ポリマーであることが好ましい。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 -メチルスチレン等の芳香族ビニル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン；エチレン、プロピレン、イソブテン等の α -オレフィン等をモノマー成分として含んでもよい。

[0061] 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一種又は二種以上を組み合わせることで含むことが好ましい。即ち、上記コア部分を構成するポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル、（メタ）アクリル酸エステル／共役ジエン等の二元共重合体；（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル／共役ジエン等の三元共重合体等が挙げられる。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等のシリコンやポリウレタン等が含まれていてもよい。

[0062] 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等の分子内に2個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。

[0063] 上記コア部分は、中でも、（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル（特に、アクリル酸ブチル／スチレン）の二元共重合体又は（メタ）アクリル酸エステル／芳香族ビニル／共役ジエン（特に、アクリル酸ブチル／スチレン／ジビニルベンゼン）の三元共重合体より構成されたコア部分であることが、コアシェル型ゴム粒子の屈折率を容易に調整できる点で好ましい。

[0064] 上記コア部分を構成するポリマーのガラス転移温度は、特に限定されないが、 $-100 \sim 10^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-80 \sim -10^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $-60 \sim -20^\circ\text{C}$ である。上記ポリマーのガラス転移温度を上記範囲内とすることにより硬化物の耐クラック性が向上する傾向がある。なお、上記コア部分を構成するポリマーのガラス転移温度は、下記Foxの式により算出される計算値を意味する（Bull. Am. Phys. Soc., 1 (3) 123 (1956) 参照）。下記Foxの式中、 T_g はコア部分を構成するポリマーのガラス転移温度（単位：K）を示し、 W_i はコア部分を構成するポリマーを構成する単量体全量に対する単量体*i*の重量分率を示す。また、 T_{g_i} は単量体*i*の単独重合体のガラス転移温度（単位：K）を示す。下記Foxの式は、コアを構成するポリマーが単量体1、単量体2、・・・、及び単量体*n*の共重合体である場合の式を示す。

$$1/T_g = W_1/T_{g_1} + W_2/T_{g_2} + \dots + W_n/T_{g_n}$$

上記単独重合体のガラス転移温度は、各種文献に記載の値を採用することができ、例えば、「POLYMER HANDBOOK 第3版」（John Wiley & Sons, Inc. 発行）に記載の値を採用できる。なお、文献に記載のないものについては、単量体を常法により重合して得られる単独重合体の、DSC法により測定されるガラス転移温度の値を採用することができる。

[0065] 上記コア部分は、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等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いし、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いし、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。

[0066] なお、ゴム粒子（B）として、コアシェル構造を有しないゴム粒子を用いる場合には、例えば、上記コア部分のみからなるゴム粒子等を使用することができる。

[0067] コアシェル型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（異なるモノマー組成を有するポリマー）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）等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基及び／又はカルボキシ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コアシェル型ゴム粒子を含む硬化性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。

[0068] 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）アクリル酸ブチル等の（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ポリマーであることが好ましい。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は、例えば、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等）を使用することが好ましい。（メタ）アクリル酸エステル以外に含んでもよいモノマー成分としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル

等が挙げられる。コアシェル型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、又は二種以上を組み合わせる含むことが好ましく、特に、少なくとも芳香族ビニルを含むことが、コアシェル型ゴム粒子の屈折率を容易に調整できる点で好ましい。

[0069] 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)等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基及び／又はカルボキシ基を形成するために、ヒドロキシ基含有モノマー(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等)や、カルボキシ基含有モノマー(例えば、(メタ)アクリル酸等の α , β -不飽和酸; マレイン酸無水物等の α , β -不飽和酸無水物等)を含有することが好ましい。

[0070] 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、(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一種又は二種以上を組み合わせる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等から構成されたシェル層であることが好ましい。

[0071] 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等の分子内に2個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。

[0072] 上記シェル層を構成するポリマーのガラス転移温度は、特に限定されないが、20～200℃が好ましく、より好ましくは40～180℃、さらに好ましくは60～160℃である。上記ポリマーのガラス転移温度を20℃以上とすることにより、硬化物の耐熱性及び耐光性がより向上する傾向がある

。一方、上記ポリマーのガラス転移温度を200℃以下とすることにより、ゴム粒子（B）の分散性及び硬化物の耐クラック性が向上する傾向がある。なお、上記シェル層を構成するポリマーのガラス転移温度は、上記F o xの式により算出される計算値を意味し、例えば、上述のコアを構成するポリマーのガラス転移温度と同様にして測定できる。

[0073] コアシェル型ゴム粒子は、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ポリマー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等が挙げられる。

[0074] ゴム粒子（B）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、ゴム粒子（B）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。平均粒子径を500nm以下（又は、最大粒子径を1000nm以下）とすることにより、硬化物におけるゴム粒子（B）の分散性が向上し、耐クラック性が向上する傾向がある。一方、平均粒子径を10nm以上（又は、最大粒子径を50nm以上）とすることにより、硬化物の耐クラック性が向上する傾向がある。

[0075] ゴム粒子（B）の屈折率は、特に限定されないが、1.40～1.60が好ましく、より好ましくは1.42～1.58である。また、ゴム粒子（B）の屈折率と、該ゴム粒子（B）を含む硬化性樹脂組成物（本発明の硬化性樹脂組成物）を硬化させて得られる硬化物の屈折率との差は±0.03以内であることが好ましい。屈折率の差を±0.03以内とすることにより、硬化物の優れた透明性及び光反射性が確保され、光半導体装置の光度が高く保持される傾向がある。

[0076] ゴム粒子（B）の屈折率は、例えば、ゴム粒子（B）1gを型に注型して210℃、4MPaで圧縮成型し、厚さ1mmの平板を得、得られた平板か

ら、縦20mm×横6mmの試験片を切り出し、中間液としてモノブロモナフタレンを使用してプリズムと該試験片とを密着させた状態で、多波長アッペ屈折計（商品名「DR-M2」、（株）アタゴ製）を使用し、20℃、ナトリウムD線での屈折率を測定することにより求めることができる。

[0077] 本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物の屈折率は、例えば、下記硬化物の項に記載の加熱硬化方法により得られた硬化物から、縦20mm×横6mm×厚さ1mmの試験片を切り出し、中間液としてモノブロモナフタレンを使用してプリズムと該試験片とを密着させた状態で、多波長アッペ屈折計（商品名「DR-M2」、（株）アタゴ製）を使用し、20℃、ナトリウムD線での屈折率を測定することにより求めることができる。

[0078] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるゴム粒子（B）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.01～20重量%が好ましく、より好ましくは0.05～15重量%、さらに好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは0.2～10重量%である。ゴム粒子の含有量を0.01重量%以上とすることにより、硬化物の光反射性、耐熱性、及び耐光性がより優れる傾向がある。また、硬化物の耐クラック性が向上する傾向がある。一方、ゴム粒子の含有量を20重量%以下とすることにより、硬化物の耐熱性及び耐光性がより向上する傾向がある。

[0079] 本発明の硬化性樹脂組成物におけるゴム粒子（B）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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。ゴム粒子の含有量を0.5重量部以上とすることにより、硬化物の光反射性、耐熱性、及び耐光性がより優れる傾向がある。また、硬化物の耐クラック性が向上する傾向がある。一方、ゴム粒子の含有量を30重量部以下とすることにより、硬化物の耐熱性及び耐光性がより向上する傾向がある。

[0080] [白色顔料（C）]

本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である白色顔料（C）は、主に、硬

化物（リフレクター）に対して高い光反射性を付与し、また、その線膨張率を低減させる働きを有する。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、クレール、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、金属塩〔例えば、アルカリ土類金属塩等〕等の無機白色顔料；スチレン系樹脂、ベンゾグアナミン系樹脂、尿素－ホルマリン系樹脂、メラミン－ホルマリン系樹脂、アミド系樹脂等の樹脂顔料等の有機白色顔料（プラスチックピグメント等）；中空構造（バルーン構造）を有する中空粒子等が挙げられる。

[0081] 白色顔料（C）としては、リフレクターの反射率を高くするため屈折率が高い白色顔料を使用することが好ましく、例えば、屈折率が1.5以上の白色顔料が好ましい。但し、中空粒子構造を有する白色顔料は内部（コア）に低屈折率の気体を含み表面反射率が非常に大きいので、シェル部分は屈折率が1.5より低い材料で構成されていてもよい。なお、白色顔料（C）として例示するもののうち、無機充填剤（D）にも該当するものについては、屈折率が1.5以上のものは白色顔料（C）とし、屈折率が1.5より小さいものは無機充填剤（D）とする。

[0082] 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〔例えば、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等〕、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛等が挙げられる。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、硫酸バリウム等が挙げられる。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、硫化亜鉛等が挙げられる。

[0083] 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、石英等〕

、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等の無機物により構成された無機中空粒子（シラスバルーン等の天然物も含む）；スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂、アクリルスチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、スチレン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）等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－有機中空粒子等が挙げられる。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、二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。

[0084] 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、シリコン等の表面処理剤による表面処理等〕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、硬化性樹脂組成物における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。

[0085] 中でも、白色顔料（C）としては、入手性、耐熱性、耐光性の観点、及び硬化物（リフレクター）の高反射率及び添加量に対する光反射性の上昇率の観点で、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、酸化亜鉛、硫酸バリウム、無機中空粒子、さらに好ましくは酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、硫酸バリウムである。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。

[0086] 白色顔料（C）の形状は、特に限定されず、例えば、球状、破碎状、繊維状、針状、鱗片状等が挙げられる。中でも、分散性の観点で、球状の酸化チ

タンが好ましく、特に真球状の酸化チタン（例えば、アスペクト比が1.2以下の球状の酸化チタン）が好ましい。

[0087] 白色顔料（C）の中心粒径は、特に限定されないが、硬化物（リフレクター）の光反射性向上の観点で、0.1～50 μm が好ましい。特に、白色顔料（C）として酸化チタンを使用する場合、該酸化チタンの中心粒径は、特に限定されないが、0.1～50 μm が好ましく、より好ましくは0.1～30 μm 、さらに好ましくは0.1～20 μm 、特に好ましくは0.1～10 μm 、最も好ましくは0.1～5 μm 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、0.1～50 μm が好ましく、より好ましくは0.1～30 μm である。なお、上記中心粒径は、レーザー回折・散乱法で測定した粒度分布における積算値50%での粒径（メディアン径）を意味する。

[0088] 本発明の硬化性樹脂組成物において白色顔料（C）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。また、白色顔料（C）は、公知乃至慣用の方法により製造することもできるし、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」、「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）等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）、商品名「DCF-T-17007」、「DCF-T-17008」、「DCF-T-17050」（以上、レジノカラー工業（株）製）等のアナターゼ型酸化チタン等の市販品を使用することもできる。

[0089] 中でも、白色顔料（C）としては、特に硬化物（リフレクター）の光反射性及び耐黄変性向上の観点で、商品名「R-62N」、「CR-60」、「DCF-T-17007」、「DCF-T-17008」、「DCF-T-17050」、「FTR-700」が好ましい。

[0090] 本発明の硬化性樹脂組成物における白色顔料（C）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.1～50重量%が好ましく、より好ましくは1～40重量%、さらに好ましくは5～35重量%である。白色顔料（C）の含有量を0.1重量%以上とすることにより、硬化物（リフレクター）の光反射性がより向上する傾向がある。また、耐熱性（特に、耐黄変性）及び耐光性（特に、耐紫外線性）がより向上する傾向がある。一方、白色顔料（C）の含有量を50重量%以下とすることにより、硬化物（リフレクター）の成型性が向上し、量産により適する傾向がある。

[0091] 本発明の硬化性樹脂組成物における白色顔料（C）の含有量（配合量）は

、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、3～400重量部が好ましく、より好ましくは10～350重量部、さらに好ましくは30～300重量部である。白色顔料（C）の含有量が3重量部以上であることにより、硬化物（リフレクター）の光反射性がより向上する傾向がある。また、耐熱性（特に、耐黄変性）及び耐光性（特に、耐紫外線性）がより向上する傾向がある。一方、白色顔料（C）の含有量が400重量部以下であることにより、硬化物（リフレクター）の成型性が向上し、量産により適する傾向がある。

[0092] 本発明の硬化性樹脂組成物が酸化チタンを含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる白色顔料（C）と無機充填剤（D）の総量（100重量％）に対する酸化チタンの割合は、特に限定されないが、硬化物（リフレクター）の耐熱性（特に、耐黄変性）と光反射性のバランスの観点で、5～70重量％が好ましく、より好ましくは10～60重量％である。酸化チタンの割合を5重量％以上とすることにより、硬化物（リフレクター）の光反射性がより向上する傾向がある。また、耐熱性（特に、耐黄変性）及び耐光性（特に、耐紫外線性）がより向上する傾向がある。一方、酸化チタンの割合を70重量％以下とすることにより、硬化物（リフレクター）の成型性が向上し、量産により適する傾向がある。

[0093] [無機充填剤（D）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、白色顔料（C）とは別に、無機充填剤（D）を必須成分として含む。本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分である無機充填剤（D）は、主に、硬化性樹脂組成物をコンプレッション成型により形成する場合において、形成された硬化物に優れた耐熱性及び耐光性（特に、優れた耐熱性）を付与する。また、硬化物（リフレクター）の線膨張率を低減させる働きを有する。また、無機充填剤（D）の種類によっては、硬化物（リフレクター）に対して優れた光反射性を付与できる場合もある。

[0094] 無機充填剤（D）としては、公知乃至慣用の無機充填剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カ

ルシウム、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、フォステライト、ステアタイト、スピネル、クレー、カオリン、ドロマイト、ヒドロキシアパタイト、ネフェリンサイナイト、クリストバライト、ウォラストナイト、珪藻土、タルク等の粉体、又はこれらの成型体（例えば、球形化したビーズ等）等が挙げられる。また、無機充填剤（D）としては、上述の無機充填剤に公知乃至慣用の表面処理が施されたもの等も挙げられる。中でも、無機充填剤（D）としては、硬化物（リフレクター）の耐熱性（特に、耐黄変性）、耐光性、及び流動性の観点で、シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ホウ素が好ましく、より好ましくはシリカ（シリカフィラー）である。

[0095] シリカとしては、特に限定されず、例えば、熔融シリカ、結晶シリカ、高純度合成シリカ等の公知乃至慣用のシリカを使用できる。なお、シリカとしては、公知乃至慣用の表面処理〔例えば、金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、シリコーン等の表面処理剤による表面処理等〕が施されたものを使用することもできる。

[0096] シリカの形状は、特に限定されないが、例えば、粉体、球状、破碎状、繊維状、針状、鱗片状等が挙げられる。中でも、分散性の観点で、球状のシリカが好ましく、特に真球状のシリカ（例えば、アスペクト比が1.2以下の球状のシリカ）が好ましい。

[0097] シリカの中心粒径は、特に限定されないが、硬化物（リフレクター）の光反射性向上の観点で、0.1～50 μm が好ましく、より好ましくは0.1～30 μm である。なお、上記中心粒径は、レーザー回折・散乱法で測定した粒度分布における積算値50%での粒径（メディアン径）を意味する。

[0098] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において無機充填剤（D）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもでき

る。また、無機充填剤（D）は、公知乃至慣用の製造方法により製造することもできるし、例えば、商品名「FB-910」、「FB-940」、「FB-950」、「FB-105」、「FB-105FD」、「FB-5D」、「FB-8S」、「FB-7SDC」、「FB-5SDC」、「FB-3SDC」、「FB-9FDC」、「FB-7FDC」、「FB-5FDC」、「FB-970FD」、「FB-975FD」、「FB-950FD」、「FB-40RFD」等のFBシリーズ、商品名「DAW-03DC」、「DAW-0525」、「DAW-1025」等のDAWシリーズ、商品名「SGP」（以上、デンカ（株）製）、商品名「HF-05」（（株）トクヤマ製）、商品名「10 μ m SE-CC5」（（株）アドマテックス製）、商品名「MSR-2212」、「MSR-25」（以上、（株）龍森製）、商品名「HS-105」、「HS-106」、「HS-107」（以上、マイクロン社製）等の市販品を使用することもできる。

[0099] 本発明の硬化性樹脂組成物における無機充填剤（D）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、10～90重量%が好ましく、より好ましくは13～75重量%、さらに好ましくは15～70重量%、特に好ましくは20～70重量%である。無機充填剤（D）の含有量を10重量%以上とすることにより、硬化性樹脂組成物をコンプレッション成型により形成する場合において、形成された硬化物の耐熱性及び耐光性（特に、優れた耐熱性）がより向上する傾向がある。また、硬化物（リフレクター）の線膨張係数が低くなって、該リフレクターを用いた光半導体素子搭載用基板におけるリードフレームの反り等の不具合が生じにくくなる傾向がある。一方、無機充填剤（D）の含有量を90重量%以下とすることにより、硬化性樹脂組成物が良好な流動性を有するため、成型（特に、トランスファー成型）時の未充填等の問題が抑制される傾向がある。また、硬化物（リフレクター）の成型性が向上し、量産により適する傾向がある。

[0100] 本発明の硬化性樹脂組成物における無機充填剤（D）の含有量（配合量）

は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、10～1500 重量部が好ましく、より好ましくは 50～1200 重量部、さらに好ましくは 70～1000 重量部、特に好ましくは 100～1000 重量部である。無機充填剤 (D) の含有量を 10 重量部以上とすることにより、硬化性樹脂組成物をコンプレッション成型により形成する場合において、形成された硬化物の耐熱性及び耐光性（特に、優れた耐熱性）がより向上する傾向がある。また、硬化物（リフレクター）の線膨張係数が低くなって、該リフレクターを用いた光半導体素子搭載用基板におけるリードフレームの反り等の不具合が生じにくくなる傾向がある。一方、無機充填剤 (D) の含有量を 1500 重量部以下とすることにより、硬化性樹脂組成物が良好な流動性を有するため、成型（特に、トランスファー成型）時の未充填等の問題が抑制される傾向がある。また、硬化物（リフレクター）の成型性が向上し、量産により適する傾向がある。

[0101] 本発明の硬化性樹脂組成物における白色顔料 (C) 及び無機充填剤 (D) の最大粒子径は、特に限定されないが、200 μm 以下が好ましく、より好ましくは 185 μm 以下、さらに好ましくは 175 μm 以下、特に好ましくは 150 μm 以下である。上記最大粒子径が 200 μm 以下であると、最大粒子径が 200 μm を超える白色顔料又は無機充填剤を用いる場合よりも、硬化性樹脂組成物をコンプレッション成型により形成された形成された硬化物の耐熱性、耐光性、及び耐クラック性（特に、優れた耐熱性）がさらに優れる傾向がある。また、最大粒子径が小さい白色顔料 (C) 及び無機充填剤 (E) を用いることにより、これらの含有量を増やすことが可能となり、硬化物の光反射性、耐熱性、及び耐光性がよりいっそう向上する傾向がある。上記最大粒子径の下限は、例えば 0.01 μm 以上である。なお、上記最大粒子径は、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれる白色顔料 (C) 及び無機充填剤 (D) のトータルの最大粒子径である。上記最大粒子径は、レーザー回折・散乱法で測定した粒度分布における最大の粒径を意味する。

[0102] [硬化剤 (E)]

本発明の硬化性樹脂組成物における硬化剤（E）は、脂環式エポキシ化合物（A）等のエポキシ基を有する化合物と反応することにより、硬化性樹脂組成物を硬化させる働きを有する化合物である。硬化剤（E）としては、公知乃至慣用のエポキシ樹脂用硬化剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、酸無水物類（酸無水物系硬化剤）、アミン類（アミン系硬化剤）、ポリアミド樹脂、イミダゾール類（イミダゾール系硬化剤）、ポリメルカプタン類（ポリメルカプタン系硬化剤）、フェノール類（フェノール系硬化剤）、ポリカルボン酸類、ジシアンジアミド類、有機酸ヒドラジド等が挙げられる。

[0103] 硬化剤（E）としての酸無水物類（酸無水物系硬化剤）としては、公知乃至慣用の酸無水物系硬化剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸（4-メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-メチルテトラヒドロ無水フタル酸等）、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸（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等）、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、無水フタル酸、無水マレイン酸、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、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、水素化メチルナジック酸無水物、4-（4-メチル-3-ペンテニル）テトラヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水アジピン酸、無水セバシン酸、無水ドデカン二酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物、ビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体、アルキルスチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、均一な硬化性樹脂組成物を効率的に調製することができる観点、脂環式エポキシ化合物（A）と混合して25℃で液状の混合物（硬化剤組成物）としやすい観点で、25℃で液状の酸無水物〔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等〕が好ましい。一方、

25℃で固体状の酸無水物については、例えば、25℃で液状の酸無水物に溶解させて液状の混合物とすることで、本発明の硬化性樹脂組成物における硬化剤（E）としての取り扱い性が向上する傾向がある。酸無水物系硬化剤としては、硬化物の耐熱性、透明性、光反射性の観点で、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。

[0104] 硬化剤（E）としてのアミン類（アミン系硬化剤）としては、公知乃至慣用のアミン系硬化剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ポリプロピレントリアミン等の脂肪族ポリアミン；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、N-アミノエチルピペラジン、3,9-ビス（3-アミノプロピル）-3,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕ウンデカン等の脂環式ポリアミン；m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、トリレン-2,4-ジアミン、トリレン-2,6-ジアミン、メシチレン-2,4-ジアミン、3,5-ジエチルトリレン-2,4-ジアミン、3,5-ジエチルトリレン-2,6-ジアミン等の単核ポリアミン、ビフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,5-ナフチレンジアミン、2,6-ナフチレンジアミン等の芳香族ポリアミン等が挙げられる。

[0105] 硬化剤（E）としてのフェノール類（フェノール系硬化剤）としては、公知乃至慣用のフェノール系硬化剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、ノボラック型フェノール樹脂、ノボラック型クレゾール樹脂、パラキシリレン変性フェノール樹脂、パラキシリレン・メタキシリレン変性フェノール樹脂等のアラルキル樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、トリフェノールプロパン等が挙げられる。

[0106] 硬化剤（E）としてのポリアミド樹脂としては、例えば、分子内に第1級

アミノ基及び第2級アミノ基のいずれか一方又は両方を有するポリアミド樹脂等が挙げられる。

[0107] 硬化剤（E）としてのイミダゾール類（イミダゾール系硬化剤）としては、公知乃至慣用のイミダゾール系硬化剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-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、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウムイソシアヌレート、2,4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-[2-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン等が挙げられる。

[0108] 硬化剤（E）としてのポリメルカプタン類（ポリメルカプタン系硬化剤）としては、例えば、液状のポリメルカプタン、ポリスルフィド樹脂等が挙げられる。

[0109] 硬化剤（E）としてのポリカルボン酸類としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、トリメリット酸、カルボキシ基含有ポリエステル等が挙げられる。

[0110] 中でも、硬化剤（E）としては、硬化物の耐熱性、耐光性、透明性、光反射性の観点で、酸無水物類（酸無水物系硬化剤）が好ましい。なお、本発明の硬化性樹脂組成物において硬化剤（E）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。なお、硬化剤は公知乃至慣用の方法により製造することもできるし、例えば、商品名「リカシッドMH-700」、「リカシッドMH-700F」、「リカシッドMH-700G」、「リカシッドTH」、「リカシッドHH」、「リカシッドH

NA-100」(以上、新日本理化(株)製) ; 商品名「HN-5500」(日立化成工業(株)製) ; 商品名「H-TMAN-S」、「H-TMAN」(以上、三菱ガス化学(株)製) ; 商品名「YH1120」(三菱化学(株)製)等の市販品を使用することもできる。

[0111] 本発明の硬化性樹脂組成物が硬化剤(E)を含有する場合、硬化剤(E)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物(100重量%)に対して、1~40重量%が好ましく、より好ましくは3~35重量%、さらに好ましくは5~30重量%である。硬化剤(E)の含有量を1重量%以上とすることにより、硬化がより十分となり、硬化物の耐クラック性が向上する傾向がある。一方、硬化剤(E)の含有量を40重量%以下とすることにより、着色がより抑制され色相に優れた硬化物(リフレクター)が得られやすい傾向がある。

[0112] 本発明の硬化性樹脂組成物が硬化剤(E)を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における硬化剤(E)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、40~200重量部が好ましく、より好ましくは50~150重量部である。より具体的には、硬化剤(E)として酸無水物類を使用する場合、本発明の硬化性樹脂組成物に含まれ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事が好ましい。硬化剤(E)の含有量を40重量部以上とすることにより、硬化がより十分となり、硬化物の耐クラック性が向上する傾向がある。一方、硬化剤(E)の含有量を200重量部以下とすることにより、着色がより抑制され色相に優れた硬化物(リフレクター)が得られやすい傾向がある。

[0113] [硬化促進剤(F)]

本発明の硬化性樹脂組成物における硬化促進剤(F)は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤(E)と反応する際に、その反応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、例えば、1，8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）又はその塩（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等）；1，5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノネン-5（DBN）又はその塩（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等）；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等の第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等のイミダゾール；リン酸エステル、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラ（p-トリル）ボレート等のホスホニウム化合物；オクチル酸亜鉛やオクチル酸スズ等の有機金属塩；金属キレート等が挙げられる。

[0114] 本発明の硬化性樹脂組成物において硬化促進剤（F）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、硬化促進剤（F）は、公知乃至慣用の方法により製造することもできるし、例えば、商品名「UCAT SA 506」、「UCAT SA 102」、「UCAT 5003」、「UCAT 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。

[0115] 本発明の硬化性樹脂組成物が硬化促進剤（F）を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における硬化促進剤（F）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.0001～5重量%が好ましく、より好ましくは0.001～1重量%である。硬化促進剤（F）の含有量を0.0001重量%以上とすることにより、より効率的に硬化反応を進行させることができる傾向がある。一方、硬化促進剤（F）の含有量を5重量%以下とすることにより、硬化性樹脂組成物の保存性

がより向上したり、着色がより抑制され色相に優れた硬化物（リフレクター）が得られやすい傾向がある。

[0116] 本発明の硬化性樹脂組成物が硬化促進剤（F）を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における硬化促進剤（F）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、0.05～15重量部が好ましく、より好ましくは0.1～12重量部、さらに好ましくは0.2～10重量部、特に好ましくは0.25～8重量部である。硬化促進剤（F）の含有量を0.05重量部以上とすることにより、より効率的に硬化反応を進行させることができる傾向がある。一方、硬化促進剤（F）の含有量を15重量部以下とすることにより、硬化性樹脂組成物の保存性がより向上したり、着色がより抑制され色相に優れた硬化物（リフレクター）が得られやすい傾向がある。

[0117] [硬化触媒（G）]

本発明の硬化性樹脂組成物における硬化触媒（G）は、脂環式エポキシ化合物（A）等のカチオン重合性化合物の硬化反応（重合反応）を開始及び／又は促進させることにより、硬化性樹脂組成物を硬化させる働きを有する化合物である。硬化触媒（G）としては、特に限定されないが、例えば、光照射や加熱処理等を施すことによりカチオン種を発生して、重合を開始させるカチオン重合開始剤（光カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤等）や、ルイス酸・アミン錯体、ブレンステッド酸塩類、イミダゾール類等が挙げられる。

[0118] 硬化触媒（G）としての光カチオン重合開始剤としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモネート塩、ペンタフルオロヒドロキシアнтиモネート塩、ヘキサフルオロホスフェート塩、ヘキサフルオロアルセネート塩等が挙げられ、より具体的には、例えば、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート（例えば、p-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等）、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のスルホニウム塩（特に、トリアリールスルホニウム塩）

；ジアリールヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジアリールヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（ドデシルフェニル）ヨードニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、ヨードニウム〔4-（4-メチルフェニル-2-メチルプロピル）フェニル〕ヘキサフルオロホスフェート等のヨードニウム塩；テトラフルオロホスホニウムヘキサフルオロホスフェート等のホスホニウム塩；N-ヘキシルピリジニウムテトラフルオロボレート等のピリジニウム塩等が挙げられる。また、光カチオン重合開始剤としては、例えば、商品名「UVACURE 1590」（ダイセル・サイテック（株）製）；商品名「CD-1010」、「CD-1011」、「CD-1012」（以上、米国サートマー製）；商品名「イルガキュア264」（BASF社製）；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。

[0119] 硬化触媒（G）としての熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリアルジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アレノイオン錯体等が挙げられ、商品名「PP-33」、「CP-66」、「CP-77」（以上（株）ADEKA製）；商品名「FC-509」（スリーエム社製）；商品名「UVE1014」（G. E. 社製）；商品名「サンエイドS1-60L」、「サンエイドS1-80L」、「サンエイドS1-100L」、「サンエイドS1-110L」、「サンエイドS1-150L」（以上、三新化学工業（株）製）；商品名「CG-24-61」（BASF社製）等の市販品を好ましく使用することができる。さらに、熱カチオン重合開始剤としては、アルミニウムやチタン等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等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等も挙げられる。

[0120] 硬化触媒（G）としてのルイス酸・アミン錯体としては、公知乃至慣用のルイス酸・アミン錯体系硬化触媒を使用することができ、特に限定されない

が、例えば、 $\text{BF}_3 \cdot n$ -ヘキシルアミン、 $\text{BF}_3 \cdot$ モノエチルアミン、 $\text{BF}_3 \cdot$ ベンジルアミン、 $\text{BF}_3 \cdot$ ジエチルアミン、 $\text{BF}_3 \cdot$ ピペリジン、 $\text{BF}_3 \cdot$ トリエチルアミン、 $\text{BF}_3 \cdot$ アニリン、 $\text{BF}_4 \cdot n$ -ヘキシルアミン、 $\text{BF}_4 \cdot$ モノエチルアミン、 $\text{BF}_4 \cdot$ ベンジルアミン、 $\text{BF}_4 \cdot$ ジエチルアミン、 $\text{BF}_4 \cdot$ ピペリジン、 $\text{BF}_4 \cdot$ トリエチルアミン、 $\text{BF}_4 \cdot$ アニリン、 $\text{PF}_5 \cdot$ エチルアミン、 $\text{PF}_5 \cdot$ イソプロピルアミン、 $\text{PF}_5 \cdot$ ブチルアミン、 $\text{PF}_5 \cdot$ ラウリルアミン、 $\text{PF}_5 \cdot$ ベンジルアミン、 $\text{AsF}_5 \cdot$ ラウリルアミン等が挙げられる。

[0121] 硬化触媒（G）としてのブレンステッド酸塩類としては、公知乃至慣用のブレンステッド酸塩類を使用することができ、特に限定されないが、例えば、脂肪族スルホニウム塩、芳香族スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。

[0122] 硬化触媒（G）としてのイミダゾール類としては、公知乃至慣用のイミダゾール類を使用することができ、特に限定されないが、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-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、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート、2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウムイソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-エチル-4-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-s-トリアジン等が挙げられる。

[0123] 本発明の硬化性樹脂組成物において硬化触媒（G）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。なお、上述のように、硬化触媒（G）としては市販品を使用することもできる。

[0124] 本発明の硬化性樹脂組成物が硬化触媒（G）を含有する場合、本発明の硬

化性樹脂組成物における硬化触媒（G）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.0001～5重量%が好ましく、より好ましくは0.001～1重量%である。硬化触媒（G）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。

[0125] 本発明の硬化性樹脂組成物が硬化触媒（G）を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における硬化触媒（G）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、0.0001～15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0.05～8重量部である。硬化触媒（G）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。

[0126] 本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、脂環式エポキシ化合物（A）以外のエポキシ化合物（「その他のエポキシ化合物」と称する場合がある）を含んでいてもよい。上記その他のエポキシ化合物としては、分子内に1以上のエポキシ基（オキシラン環）を有する公知乃至慣用の化合物を使用することができ、特に限定されないが、例えば、芳香族エポキシ化合物（芳香族エポキシ樹脂）、脂肪族エポキシ化合物（脂肪族エポキシ樹脂）、複素環式エポキシ化合物（複素環式エポキシ樹脂）、分子内にエポキシ基を1個以上有するシロキサン誘導体等が挙げられる。上記その他のエポキシ化合物は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0127] 上記複素環式エポキシ化合物としては、例えば、分子内にエポキシ基を1個以上有するイソシアヌル酸誘導体等が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物が上記イソシアヌル酸誘導体を含む場合、硬化物の電極に対する密着性、耐熱性、耐吸湿リフロー性が向上する傾向がある。

[0128] [蛍光増白剤（H）]

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述のように、蛍光増白剤（H）を含有し

ていてもよい。蛍光増白剤（H）は、紫外線を吸収し、可視光線を発光可能な化合物である。蛍光増白剤（H）としては公知乃至慣用の蛍光増白剤を使用することができ、例えば、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、トリアジン誘導体、チアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キサントン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チオフェン誘導体、クマリン誘導体、ナフタルイミド誘導体等が挙げられる。蛍光増白剤（H）を含有することにより、光反射性がより向上すると共に、耐熱性及び耐光性がより向上する。

[0129] 蛍光増白剤（H）として、より具体的には、4，4′-ビス（ジフェニルトリアジニル）スチルベン、スチルベニルナフトトリアゾール、2，2′-（チオフェンジイル）-ビス（*tert*-ブチル-ベンゾオキサゾール）、2-（スチルビル-4′′）-（ナフト-1′，2′，4，5）-1，2，3-トリアゾール-2′′-スルホン酸フェニルエステル、7-（4′-クロロ-6′′-ジエチルアミノ-1′，3′，5′-トリアジン-4′-イル）-アミノ-3-フェニル-クマリン、2，5-ビス（6，6′-ビス（*tert*-ブチル）-ベンゾオキサゾール-2-イル）チオフェン、2，5-チオフェンジイル（5-*tert*-ブチル-1，3-ベンゾキサゾール）、4，4′-ビス（ベンゾオキサゾール-2-イル）スチルベン、ジベンゾオキサゾリルエチレン、N-メチル-5-メトキシナフタルイミド等が挙げられる。

[0130] 本発明の硬化性樹脂組成物において蛍光増白剤（H）は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、蛍光増白剤（H）は、例えば、商品名「H a k k o I P Y - 1 8 0 0」（昭和化学工業（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0131] 本発明の硬化性樹脂組成物が蛍光増白剤（H）を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における蛍光増白剤（H）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物（100重量%）に対して、0.0001～5重量%が好ましく、より好ましくは0.001～3重量%、さらに好ま

しくは0.01～1重量%である。蛍光増白剤（H）の含有量を0.0001重量%以上とすることにより、形成された硬化物の耐熱性及び耐光性（特に、優れた耐熱性）がより向上する傾向がある。一方、蛍光増白剤（H）の含有量を5重量%以下とすることにより、硬化性樹脂組成物が良好な流動性を有するため、成型（特に、トランスファー成型）時の未充填等の問題が抑制される傾向がある。

[0132] 本発明の硬化性樹脂組成物が蛍光増白剤（H）を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における蛍光増白剤（H）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、0.001～10重量部が好ましく、より好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部である。蛍光増白剤（H）を上記範囲内で使用することにより、耐熱性、耐光性により優れた硬化物を得ることができ、硬化性樹脂組成物が良好な流動性を有するため、成型（特に、トランスファー成型）時の未充填等の問題が抑制される傾向がある。

[0133] [離型剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、離型剤を含んでいてもよい。離型剤を含むことにより、トランスファー成型等の金型を使用した成型法による連続成型が容易となり、高い生産性で硬化物（リフレクター）を製造することが可能となる。離型剤としては、公知乃至慣用の離型剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、フッ素系離型剤（フッ素原子含有化合物；例えば、フッ素オイル、ポリテトラフルオロエチレン等）、シリコーン系離型剤（シリコーン化合物；例えば、シリコーンオイル、シリコーンワックス、シリコーン樹脂、ポリオキシアルキレン単位を有するポリオルガノシロキサン等）、ワックス系離型剤（ワックス類；例えば、カルナウバワックス等の植物ロウ、羊毛ワックス等の動物ロウ、パラフィンワックス等のパラフィン類、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス等）、高級脂肪酸又はその塩（例えば、金属塩等）、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸ア

ミド、鉱油等が挙げられる。

[0134] なお、本発明の硬化性樹脂組成物において離型剤は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、離型剤は、公知乃至慣用の方法によって製造することもできるし、市販品を使用することもできる。

[0135] 本発明の硬化性樹脂組成物が離型剤を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における離型剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、1～12 重量部が好ましく、より好ましくは 2～10 重量部である。離型剤の含有量を 1 重量部以上とすることにより、硬化物（リフレクター）の離型性がより向上し、リフレクターの生産性がより向上する傾向がある。一方、離型剤の含有量を 12 重量部以下とすることにより、光半導体素子搭載用基板におけるリフレクターのリードフレームに対する良好な密着性を確保できる傾向がある。

[0136] [酸化防止剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、酸化防止剤を含んでいてもよい。酸化防止剤を含むことにより、いっそう耐熱性（特に、耐黄変性）に優れた硬化物（リフレクター）を製造することが可能となる。酸化防止剤としては、公知乃至慣用の酸化防止剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、フェノール系酸化防止剤（フェノール系化合物）、ヒンダードアミン系酸化防止剤（ヒンダードアミン系化合物）、リン系酸化防止剤（リン系化合物）、イオウ系酸化防止剤（イオウ系化合物）等が挙げられる。

[0137] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール類；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(

3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のビスフェノール類; 1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-s-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類等が挙げられる。

[0138] ヒンダードアミン系酸化防止剤としては、例えば、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、メチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。

[0139] リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(オクタデシル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-

ーブチルー４－メチルフェニル）ホスファイト、ビス〔２－ｔ－ブチルー６－メチルー４－〔２－（オクタデシルオキシカルボニル）エチル〕フェニル〕ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド、１０－（３，５－ジ－ｔ－ブチルー４－ヒドロキシベンジル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサー１０－ホスファフェナントレン－１０－オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類等が挙げられる。

[0140] イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ドデカンチオール、ジラウリルー３，３’－チオジプロピオネート、ジミリスチルー３，３’－チオジプロピオネート、ジステアリルー３，３’－チオジプロピオネート等が挙げられる。

[0141] 本発明の硬化性樹脂組成物において酸化防止剤は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせることもできる。また、酸化防止剤は、公知乃至慣用の方法により製造することもできるし、例えば、商品名「Irganox 1010」（ＢＡＳＦ社製、フェノール系酸化防止剤）、商品名「AO-60」、「AO-80」（（株）ＡＤＥＫＡ製、フェノール系酸化防止剤）、商品名「Irgafos 168」（ＢＡＳＦ社製、リン系酸化防止剤）、商品名「アデカスタブHP-10」、「アデカスタブPEP-36」（（株）ＡＤＥＫＡ製、リン系酸化防止剤）、商品名「HCA」（三光（株）製、リン系酸化防止剤）等の市販品を使用することもできる。

[0142] 本発明の硬化性樹脂組成物が酸化防止剤を含有する場合、本発明の硬化性樹脂組成物における酸化防止剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性樹脂組成物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、０．１～５重量部が好ましく、より好ましくは０．５～３重量部である。酸化防止剤の含有量を０．１重量部以上とすることにより、硬化物（リフレクター）の酸化が効率的に防止され、耐熱性、耐黄変性がより向上する傾向がある。一方、酸化防止剤の含有量を５重量部以下とすることにより、

より、着色が抑制され、色相がより良好なリフレクターが得られやすい傾向がある。

[0143] [添加剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、上述の成分以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤を含有していてもよい。上記添加剤として、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、グリセリン等のヒドロキシ基を有する化合物（特に、脂肪族多価アルコール）を含有させると、反応を緩やかに進行させることができる。その他にも、粘度や透明性、光反射性を損なわない範囲内で、消泡剤、レベリング剤、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランや3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、界面活性剤、難燃剤、着色剤、イオン吸着体、紫外線吸収剤、光安定剤、白色顔料（C）以外の顔料等の慣用の添加剤を使用することができる。これら添加剤の含有量は特に限定されず、適宜選択可能である。

[0144] 本発明の硬化性樹脂組成物が、脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、無機充填剤（D）、硬化剤（E）、及び硬化促進剤（F）を含有する場合、脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、硬化剤（E）、及び硬化促進剤（F）の混合物の25℃における粘度は、特に限定されないが、5000 mPa・s以下であることが好ましい。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、エチレングリコール等の上記脂肪族多価アルコールを含んでいてもよく、この場合、上記混合物は、脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、硬化剤（E）、硬化促進剤（F）、及び脂肪族多価アルコールの混合物である。なお、本明細書において、上記混合物、即ち、脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、硬化剤（E）、及び硬化促進剤（F）の混合物（但し、本発明の硬化性樹脂組成物が脂肪族多価アルコールを含む場合、脂肪族多価アルコールを含む）を「混合物（X）」と称する場合がある。

[0145] 一方、本発明の硬化性樹脂組成物が、脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム

粒子（Ｂ）、白色顔料（Ｃ）、無機充填剤（Ｄ）、及び硬化触媒（Ｇ）を含有する場合、脂環式エポキシ化合物（Ａ）、ゴム粒子（Ｂ）、及び硬化触媒（Ｇ）の混合物の２５℃における粘度は、特に限定されないが、５０００ｍPa・s以下であることが好ましい。なお、本明細書において、上記混合物、即ち、脂環式エポキシ化合物（Ａ）、ゴム粒子（Ｂ）、及び硬化触媒（Ｇ）の混合物を「混合物（Ｙ）」と称する場合がある。

[0146] 本発明の硬化性樹脂組成物が蛍光増白剤（Ｈ）を含む場合、混合物（Ｘ）に蛍光増白剤（Ｈ）を添加した混合物、及び、混合物（Ｙ）に蛍光増白剤（Ｈ）を添加した混合物の２５℃における粘度も、５０００ｍPa・s以下であることが好ましい。即ち、下記混合物（Ｖ）又は下記混合物（Ｗ）の２５℃における粘度は、５０００ｍPa・s以下であることが好ましい。なお、本明細書において、上記の四種の混合物（混合物（Ｖ）、混合物（Ｗ）、混合物（Ｘ）、及び混合物（Ｙ））の２５℃における粘度を、総称して、「樹脂粘度」と称する場合がある。

混合物（Ｖ）：脂環式エポキシ化合物（Ａ）、ゴム粒子（Ｂ）、硬化剤（Ｅ）、硬化促進剤（Ｆ）、及び蛍光増白剤（Ｈ）の混合物（但し、前記光反射用硬化性樹脂組成物が脂肪族多価アルコールを含む場合、混合物（Ｖ）は脂肪族多価アルコールを含む）

混合物（Ｗ）：脂環式エポキシ化合物（Ａ）、ゴム粒子（Ｂ）、硬化触媒（Ｇ）、及び蛍光増白剤（Ｈ）の混合物

[0147] 上記樹脂粘度は、常圧において２５℃で測定した粘度である。上記樹脂粘度は、５０００ｍPa・s以下であることが好ましく、より好ましくは４０００ｍPa・s以下、さらに好ましくは３５００ｍPa・s以下、特に好ましくは３０００ｍPa・s以下である。上記樹脂粘度が５０００ｍPa・s以下であると、樹脂粘度が５０００ｍPa・sを超える場合よりも、硬化性樹脂組成物をコンプレッション成型により形成された硬化物の耐熱性、耐光性、及び耐クラック性（特に、優れた耐熱性）がさらに優れる傾向がある。また、上記樹脂粘度が比較的低いことにより、白色顔料（Ｃ）や

無機充填剤（D）等の他の成分の含有量を増やすことが可能となり、硬化物の光反射性、耐熱性、及び耐光性がよりいっそう向上する傾向がある。上記樹脂粘度の下限は、例えば100 mPa・s以上である。なお、上記樹脂粘度は、例えば、デジタル粘度計（型番「DVU-E11型」、（株）トキメック製）を用いて、ローター：標準1°34'×R24、温度：25℃、回転数：0.5～10 rpmの条件で測定することができる。

[0148] 上記樹脂粘度は、例えば、用いる成分（例えば、脂環式エポキシ化合物（A）、硬化剤（E）、硬化促進剤（F）、硬化触媒（G）、蛍光増白剤（H）等）として、25℃で液体の成分を用いることにより得やすくなる。なお、上記成分として25℃で固体の成分を用いてもよいが、その含有量は、上記樹脂粘度が5000 mPa・s以下となるように調整されることが好ましい。また、ゴム粒子（B）の含有量を、本発明の効果を損なわない範囲内で調整することによっても得やすくなる。

[0149] 本発明の硬化性樹脂組成物（光反射用硬化性樹脂組成物）は、中でも、下記（a）～（c）の硬化性樹脂組成物が特に好ましい。下記（a）～（c）の硬化性樹脂組成物は、コンプレッション成型により、高い光反射性を有し、且つ、耐熱性及び耐光性に優れ、光反射性が経時で低下しにくい硬化物を形成できるという効果がよりいっそう向上する傾向がある。

（a）脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、及び無機充填剤（D）を含有し、さらに、硬化剤（E）及び硬化促進剤（F）、又は、硬化触媒（G）を含有し、白色顔料（C）及び無機充填剤（D）の最大粒子径が200 μm以下（好ましくは185 μm以下、より好ましくは175 μm以下、さらに好ましくは150 μm以下）であり、25℃において液状である、光反射用硬化性樹脂組成物。

（b）脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、及び無機充填剤（D）を含有し、さらに、硬化剤（E）及び硬化促進剤（F）、又は、硬化触媒（G）を含有し、下記混合物（X）又は下記混合物（Y）の25℃における粘度が5000 mPa・s以下（好ましくは4000 mPa・s以下）である、光反射用硬化性樹脂組成物。

a・s 以下、より好ましくは 3500 mPa・s 以下、さらに好ましくは 3000 mPa・s 以下) であり、25℃において液状である、光反射用硬化性樹脂組成物。

混合物 (X) : 脂環式エポキシ化合物 (A)、ゴム粒子 (B)、硬化剤 (E)、及び硬化促進剤 (F) の混合物 (但し、上記光反射用硬化性樹脂組成物が脂肪族多価アルコールを含む場合、混合物 (X) は脂肪族多価アルコールを含む)

混合物 (Y) : 脂環式エポキシ化合物 (A)、ゴム粒子 (B)、及び硬化触媒 (G) の混合物

(c) 脂環式エポキシ化合物 (A)、ゴム粒子 (B)、白色顔料 (C)、無機充填剤 (D)、及び蛍光増白剤 (H) を含有し、さらに、硬化剤 (E)、及び硬化促進剤 (F)、又は、硬化触媒 (G) を含有し、25℃において液状である、光反射用硬化性樹脂組成物。

[0150] なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、加熱して該硬化性樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物 (A) 及び硬化剤 (E) の一部を反応させることによって得られる、B ステージ化させた硬化性樹脂組成物 (B ステージ状態の硬化性樹脂組成物) であってもよい。

[0151] 上述のように、本発明の硬化性樹脂組成物は硬化後の光反射性、耐熱性、及び耐光性に優れるため、特に、トランスファー成型用樹脂組成物やコンプレッション成型用樹脂組成物として好ましく使用できる。中でも、本発明の硬化性樹脂組成物は、コンプレッション成型によって形成された硬化物 (リフレクター) の光反射性、耐熱性、及び耐光性に特に優れるため、コンプレッション成型用の樹脂組成物であることが特に好ましい。

[0152] 本発明の硬化性樹脂組成物は、特に限定されないが、上記の各成分を、必要に応じて加熱した状態で攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分があらかじめ混合されたものをそのまま使用する 1 液系の組成物として使用することもできるし、例えば、別々に保管しておいた 2 以上の成分を使用前に所定の割合で混合して使用

する多液系（例えば、２液系）の組成物として使用することもできる。上記攪拌・混合の方法は、特に限定されず、例えば、ディゾルバー、ホモジナイザー等の各種ミキサー、ニーダー、ロール、ビーズミル、自公転式攪拌装置等の公知乃至慣用の攪拌・混合手段を使用できる。また、攪拌・混合後、真空下にて脱泡してもよい。

[0153] 特に限定されないが、ゴム粒子（Ｂ）は、あらかじめ脂環式エポキシ化合物（Ａ）中に分散させた組成物（当該組成物を「ゴム粒子分散エポキシ化合物」と称する場合がある）の状態で配合することが好ましい。即ち、本発明の硬化性樹脂組成物は、上記ゴム粒子分散エポキシ化合物と、白色顔料（Ｃ）と、無機充填剤（Ｄ）と、硬化剤（Ｅ）及び硬化促進剤（Ｆ）、又は、硬化触媒（Ｇ）と、必要に応じてその他の成分とを混合することにより調製することが好ましい。このような調製方法により、特に、硬化性樹脂組成物におけるゴム粒子（Ｂ）の分散性を向上させることができる。ただし、ゴム粒子（Ｂ）の配合方法は、上記方法に限定されず、それ単独で配合する方法であってもよい。

[0154] （ゴム粒子分散エポキシ化合物）

上記ゴム粒子分散エポキシ化合物は、ゴム粒子（Ｂ）を脂環式エポキシ化合物（Ａ）に分散させることによって得られる。なお、上記ゴム粒子分散エポキシ化合物における脂環式エポキシ化合物（Ａ）は、硬化性樹脂組成物を構成する脂環式エポキシ化合物（Ａ）の全量であってもよいし、一部の量であってもよい。同様に、上記ゴム粒子分散エポキシ化合物におけるゴム粒子（Ｂ）は、硬化性樹脂組成物を構成するゴム粒子（Ｂ）の全量であってもよいし、一部の量であってもよい。

[0155] 上記ゴム粒子分散エポキシ化合物の粘度は、例えば、反応性希釈剤を併用することにより調整することができる（即ち、ゴム粒子分散エポキシ化合物は、さらに反応性希釈剤を含んでいてもよい）。上記反応性希釈剤としては、例えば、常温（２５℃）における粘度が２００ｍＰａ・ｓ以下の脂肪族ポリグリシジルエーテルを好ましく使用できる。粘度（２５℃）が２００ｍＰ

a・s以下の脂肪族ポリグリシジルエーテルとしては、例えば、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0156] 上記反応性希釈剤の使用量は、適宜調整することができ、特に限定されないが、上記ゴム粒子分散エポキシ化合物全量100重量部に対して、30重量部以下が好ましく、より好ましくは25重量部以下（例えば、5～25重量部）である。使用量が30重量部以下であると、強靱性（耐クラック性向上）等の所望の性能を得やすくなる傾向がある。

[0157] 上記ゴム粒子分散エポキシ化合物の製造方法は、特に限定されず、周知慣用の方法を使用することができる。例えば、ゴム粒子（B）を脱水乾燥して粉体とした後に、脂環式エポキシ化合物（A）に混合し、分散させる方法や、ゴム粒子（B）のエマルジョンと脂環式エポキシ化合物（A）とを直接混合し、続いて脱水する方法等が挙げられる。

[0158] 本発明の硬化性樹脂組成物の25℃における粘度は、特に限定されないが、100～1000000mPa・sが好ましく、より好ましくは200～800000mPa・s、さらに好ましくは300～800000mPa・sである。また、上限は、100000mPa・sであってもよく、80000mPa・sであってもよい。25℃における粘度を100mPa・s以上とすることにより、注型時の作業性が向上したり、硬化物の耐熱性及び耐光性がより向上する傾向がある。一方、25℃における粘度を1000000mPa・s以下とすることにより、注型時の作業性が向上したり、硬化物に注型不良に由来する不具合が生じにくくなる傾向がある。

[0159] 特に、本発明の硬化性樹脂組成物が上記（b）の硬化性樹脂組成物である場合の硬化性樹脂組成物の25℃における粘度は、100～10000mPa・sが好ましく、より好ましくは200～9000mPa・s、さらに好

ましくは300～8000 mPa・sである。25℃における粘度を100 mPa・s以上とすることにより、注型時の作業性がより向上したり、硬化物の耐熱性及び耐光性がよりいっそう向上する傾向がある。一方、25℃における粘度を10000 mPa・s以下とすることにより、注型時の作業性がより向上したり、硬化物に注型不良に由来する不具合がより生じにくくなる傾向がある。

[0160] <硬化物>

本発明の硬化性樹脂組成物を加熱によって硬化させることにより、光反射性に優れ、耐熱性、耐光性、及び耐クラック性に優れた硬化物を得ることができる。なお、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物、即ち本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物を「本発明の硬化物」と称する場合がある。硬化の際の加熱温度（硬化温度）は、特に限定されないが、50～200℃が好ましく、より好ましくは80～180℃である。また、硬化の際に加熱する時間（硬化時間）は、特に限定されないが、60～1800秒が好ましく、より好ましくは90～900秒である。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限値より低い場合は硬化が不十分となり、逆に上記範囲の上限値より高い場合は熱分解による黄変が発生するので好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、例えば、硬化温度を高くした場合は硬化時間を短く、硬化温度を低くした場合は硬化時間を長くする等により、適宜調整することができる。また、硬化処理は一段階（例えば、コンプレッション成型のみ）で行ってもよいし、例えば、多段階（例えば、コンプレッション成型後にポストキュアー（二次硬化）としてオープン等でさらに加熱する等）で行ってもよい。ポストキュアーを行う場合、この際の加熱温度は、50～200℃が好ましく、より好ましくは60～180℃、さらに好ましくは硬化温度と同程度の温度である。また、ポストキュアーを行う時間は、0.5～10時間が好ましく、より好ましくは1～8時間である。

[0161] 本発明の硬化物は、高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れる。このため、上記硬化物は劣化しにくく、経時で反射率が低下しにくい。従って

、本発明の硬化性樹脂組成物は、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用の硬化性樹脂組成物（即ち、リフレクター形成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。

[0162] 本発明の硬化物の反射率（初期反射率）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91%以上、さらに好ましくは92%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91%以上、さらに好ましくは92%以上である。

[0163] 特に、本発明の硬化物が上記（a）の硬化性樹脂組成物の硬化物である場合の硬化物の反射率（初期反射率）は、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92%以上、さらに好ましくは93%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92%以上、さらに好ましくは93%以上である。

[0164] 特に、本発明の硬化物が上記（b）の硬化性樹脂組成物の硬化物である場合の硬化物の反射率（初期反射率）は、波長450nmの光の反射率が、92%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上、さらに好ましくは94%以上である。特に、450～800nmの光の反射率が92%以上であることが好ましく、より好ましくは93%以上、さらに好ましくは94%以上である。

[0165] 特に、本発明の硬化物が上記（c）の硬化性樹脂組成物の硬化物である場合の硬化物の反射率（初期反射率）は、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93%以上、さらに好ましくは95%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93%以上、さらに好ましくは95%以上である。

[0166] 本発明の硬化物の、120℃で250時間加熱した後の波長450nmの光の反射率（「加熱エージング後の反射率」と称する場合がある）の、初期反射率に対する保持率（ $\frac{\text{〔加熱エージング後の反射率〕}}{\text{〔初期反射率〕}} \times 100$ ）は、特に限定されないが、70%以上であることが好ましく、より好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上である。特に、450～800nmの光の場合の保持率が70%以上であることが好ましく、より好ましくは75%以上、さらに好ましくは80%以上である。本発明の硬化性樹脂組成物によれば、コンプレッション成型により形成された硬化物は、上記のように上記保持率を80%以上とすることが可能である。

[0167] 特に、本発明の硬化物が上記（a）～（c）の硬化性樹脂組成物の硬化物である場合の硬化物の、加熱エージング後の反射率の初期反射率に対する保持率（ $\frac{\text{〔加熱エージング後の反射率〕}}{\text{〔初期反射率〕}} \times 100$ ）は、特に限定されないが、75%以上であることが好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。特に、450～800nmの光の場合の保持率が75%以上であることが好ましく、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。上記（a）～（c）の硬化性樹脂組成物によれば、コンプレッション成型により形成された硬化物は、上記のように上記保持率を85%以上とすることが可能である。

[0168] 本発明の硬化物の、強度10mW/cm²の紫外線を250時間照射した後の波長450nmの光に対する反射率（「紫外線エージング後の反射率」と称する場合がある）の、初期反射率に対する保持率（ $\frac{\text{〔紫外線エージング後の反射率〕}}{\text{〔初期反射率〕}} \times 100$ ）は、特に限定されないが、80%以上であることが好ましく、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。特に、450～800nmの光の場合の保持率が80%以上であることが好ましく、より好ましくは85%以上、さらに好ましくは90%以上である。

[0169] なお、上記反射率は、例えば、本発明の硬化物（厚み：3 mm）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。

[0170] 本発明の硬化性樹脂組成物が光半導体装置におけるリフレクター用の硬化性樹脂組成物である場合、本発明の硬化性樹脂組成物は、光半導体装置における光半導体素子の基板（光半導体素子搭載用基板）が有するリフレクター（光反射部材）を形成する用途に用いられる成型材料（金型等で成型するのに使用する材料）である。従って、本発明の硬化性樹脂組成物を成型する（かつ硬化させる）ことによって、高い光反射性を有し、耐熱性及び耐光性に優れ、さらに耐クラック性に優れたリフレクターを有する高品質な（例えば、高耐久性の）光半導体素子搭載用基板を製造することができる。なお、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させて、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。本発明の硬化物により形成されたリフレクターを少なくとも有する、光半導体素子搭載用に用いられる基板を、「本発明の光半導体素子搭載用基板」と称する場合がある。

[0171] ＜光半導体素子搭載用基板＞

本発明の光半導体素子搭載用基板は、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物（本発明の硬化性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化物）により形成されたリフレクター（白色リフレクター）を少なくとも有する基板である。図1は、本発明の光半導体素子搭載用基板の一例を示す概略図であり、（a）は斜視図、（b）は断面図を示す。図1における100は白色リフレクター、101は金属配線（リードフレーム）、102は光半導体素子の搭載領域、103はパッケージ基板を示す。なお、パッケージ基板103には、金属配線101、さらに白色リフレクター100が取り付けられており、その中央（光半導体素子の搭載領域102）に光半導体素子107が置かれてダイボンディングされ、光半導体素子107とパッケージ基板103上の金属配線101の間はワイヤボンディングで接続される。パッケージ基板

103の材質としては、樹脂、セラミックなどが使用されるが、白色リフレクターと同じものであってもよい。本発明の光半導体素子搭載用基板における上側の白色リフレクター100は、光半導体素子の搭載領域102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凹状の形状を有している。本発明の光半導体素子搭載用基板は、上記凹状の形状の内側の表面が少なくとも本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されていればよい。また、図1に示すように、金属配線101に囲まれた部分（102の下部）は、パッケージ基板103の場合もあるし、白色リフレクター100の場合もある（即ち、図1における「100／103」は、白色リフレクター100であってもよいし、パッケージ基板103であってもよいことを意味する）。但し、本発明の光半導体素子搭載用基板は、図1に示す態様には限定されない。

[0172] 本発明の光半導体素子搭載用基板における白色リフレクターを形成する方法としては、公知乃至慣用の成型方法（例えば、コンプレッション成型等）を使用することができ、特に限定されないが、例えば、本発明の硬化性樹脂組成物を、トランスファー成型、コンプレッション成型、インジェクション成型、LIM成型（インジェクション成型）、ディスペンスによるダム成型等の各種成型方法に付す方法等が挙げられる。リフレクターを形成する際の硬化の条件としては、例えば、上述の硬化物を形成する際の条件等から適宜選択することができる。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靱性（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。

[0173] 本発明の光半導体素子搭載用基板を光半導体装置における基板として使用し、該基板に対して光半導体素子を搭載することによって、本発明の光半導体装置が得られる。

[0174] <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

樹脂組成物の硬化物からなるリフレクター（反射材）とを少なくとも備える光半導体装置である。より具体的には、本発明の光半導体装置は、本発明の光半導体素子搭載用基板と、該基板に搭載された光半導体素子とを少なくとも有する光半導体装置である。本発明の光半導体装置は、リフレクターとして本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物により形成されたリフレクターを有するため、経時で光の輝度が低下しにくく、信頼性が高い。図2は、本発明の光半導体装置の一例を示す概略図（断面図）である。図2における100は白色リフレクター、101は金属配線（リードフレーム）、103はパッケージ基板、104はボンディングワイヤ、105は封止材、106はダイボンディング、107は光半導体素子（LED素子）を示す。図2に示す光半導体装置においては、光半導体素子107から発せられた光が白色リフレクター100の表面（反射面）で反射するため、高い効率で光半導体素子107からの光が取り出される。なお、図2に示すように、本発明の光半導体装置における光半導体素子は、通常、透明な封止材（図2における105）によって封止されている。

[0175] 図3、4は、本発明の光半導体装置の他の一例を示す図である。図3、4における108は、ヒートシンク（ケースヒートシンク）を示し、このようなヒートシンク108を有することにより、光半導体装置における放熱効率が向上する。図3は、ヒートシンクの放熱経路が光半導体素子の直下に位置する例であり、図4は、ヒートシンクの放熱経路が光半導体装置の横方向に位置する例である〔（a）は上面図、（b）は（a）におけるA-A'断面図を示す〕。図4における光半導体装置の側面に突出したヒートシンク108は、放熱フィンと称される場合がある。また、図4における109は、カソードマークを示す。但し、本発明の光半導体装置は、図2～4に示される態様に限定されない。

実施例

[0176] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。なお、表1～表8における硬化

性樹脂組成物の各成分の配合量の単位は、重量部である。また、表1～表8における「－」は、当該成分の配合を行わなかったことを意味する。

[0177] 製造例1

(ゴム粒子の製造)

還流冷却器付きの1 L 重合容器に、イオン交換水500 g、及びジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.68 gを仕込み、窒素気流下に攪拌しながら、80℃に昇温した。ここに、ゴム粒子のコア部分を形成するために必要とする量の約5重量%分に該当するアクリル酸ブチル9.5 g、スチレン2.57 g、及びジビニルベンゼン0.39 gからなる単量体混合物を一括添加し、20分間攪拌して乳化させた後、ペルオキソ二硫酸カリウム9.5 mgを添加し、1時間攪拌して最初のシード重合を行った。続いて、ペルオキソ二硫酸カリウム180.5 mgを添加し、5分間攪拌した。ここに、コア部分を形成するために必要とする量の残り（約95重量%分）のアクリル酸ブチル180.5 g、スチレン48.89 g、及びジビニルベンゼン7.33 gにジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.95 gを溶解させてなる単量体混合物を2時間かけて連続的に添加し、2度目のシード重合を行い、その後、1時間熟成してコア部分を得た。

次いで、ペルオキソ二硫酸カリウム60 mgを添加して5分間攪拌し、ここに、メタクリル酸メチル60 g、アクリル酸1.5 g、及びアリルメタクリレート0.3 gにジオクチルスルホコハク酸ナトリウム0.3 g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120 μm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108 nm、最大粒子径は289 nmであった。

[0178] 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、上記試料としては、下記製造例2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用いた。

[0179] 製造例2

（ゴム粒子分散エポキシ化合物の製造）

製造例1で得られたゴム粒子5重量部を、窒素気流下、60℃に加温した状態でディゾルバーを使用して、商品名「セロキサイド2021P」（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（3,4-エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、（株）ダイセル製）100重量部に分散させ（1000rpm、60分間）、真空脱泡して、ゴム粒子分散エポキシ化合物（25℃での粘度：1036mPa・s）を得た。

なお、製造例2で得られたゴム粒子分散エポキシ化合物（5重量部のゴム粒子を100重量部のセロキサイド2021Pに分散させたもの）の25℃での粘度は、デジタル粘度計（商品名「DVU-E11型」、（株）トキメック製）を使用して測定した。

[0180] 製造例3

表1～表8に示す配合処方（単位：重量部）で、商品名「リカシッドMH-700」（新日本理化（株）製）、商品名「UCAT 18X」（サンアプロ（株）製）、及びエチレングリコール（和光純薬工業（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、脱泡して硬化剤組成物を得た。

[0181] 実施例A1

まず、表1に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物、酸化チタン（商品名「DCF-T-17050

」、レジノカラー工業（株）製）、及びシリカ（商品名「FB-105」、デンカ（株）製）を、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）で熔融混練して混練物を得た。

次に、表1に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、製造例3で得た硬化剤組成物と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、硬化性樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、150℃のコンプレッション成型用の金型内に置き、3.0MPaの圧力で600秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュア（150℃で5時間）を行うことによって、硬化物を得た。

[0182] 実施例A2～A4、比較例A1～A3、A6～A9、A12～A14

硬化性樹脂組成物の組成を表1又は表2に示す組成に変更したこと以外は実施例A1と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表1又は表2に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0183] 実施例A5

表1に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物、酸化チタン（商品名「DCF-T-17050」、レジノカラー工業（株）製）、及びシリカ（商品名「FB-105」、デンカ（株）製）を、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）で熔融混練して混練物を得た。

次に、表1に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、硬化触媒（商品名「サンエイドSI-100L」、三新化学工業

(株)製)と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、硬化性樹脂組成物(硬化性エポキシ樹脂組成物)を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、150℃のコンプレッション成型用の金型内に置き、3.0MPaの圧力で600秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュア(150℃で5時間)を行うことによって、硬化物を得た。

[0184] 実施例A6、比較例A4、A5、A10、A11

硬化性樹脂組成物の組成を表1又は表2に示す組成に変更したこと以外は実施例A5と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表1又は表2に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0185] なお、実施例A1～A6、比較例A1～A3、A6～A9、A12、及びA13で得られた硬化性樹脂組成物は、25℃において液状であった。一方、比較例A4、A5、A10、A11、及びA14で得られた硬化性樹脂組成物は、25℃において固体であった。

[0186] <評価>

実施例A1～A6及び比較例A1～A14で得られた硬化物について、下記の評価を実施した。結果を表1及び表2に示す。

[0187] [初期反射率]

実施例及び比較例で得られた硬化物を切削加工して、長さ30mm×幅30mm×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。

なお、初期反射率が92%以上であれば、光反射用材料として特に優れていると言える。

[0188] [加熱エージング前後の反射率保持率]

初期反射率の評価を行った試験片（硬化物；長さ30mm×幅30mm×3mm厚）を用いて、当該試験片を120℃の乾燥機に入れて250時間放置する試験（耐熱試験）を行った後、波長450nmの光の反射率を初期反射率と同様に測定した。そして、下記式により、反射率保持率（加熱エージング前後）を算出した。

$$[\text{反射率保持率（加熱エージング前後）}] = ([\text{加熱エージング後の反射率}] / [\text{初期反射率}]) \times 100$$

この反射率保持率が高いほど、硬化物が耐熱性に優れることが示唆される。なお、120℃、250時間加熱後の反射率保持率が80%以上であれば、光反射用材料として耐熱性に特に優れていると言える。

[0189] [紫外線エージング前後の反射率保持率]

初期反射率の評価を行った試験片（硬化物；長さ30mm×幅30mm×3mm厚）を用いて、当該試験片に対し、強度10mW/cm²の紫外線を250時間照射する試験（耐光試験）を行った後、波長450nmの光の反射率を初期反射率と同様に測定した。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。

$$[\text{反射率保持率（紫外線エージング前後）}] = ([\text{紫外線エージング後の反射率}] / [\text{初期反射率}]) \times 100$$

この反射率保持率が高いほど、硬化物が耐光性に優れることが示唆される。なお、強度10mW/cm²、250時間照射後の反射率保持率が90%以上であれば、光反射用材料として耐光性に特に優れていると言える。

[0190] [切削加工時のクラック有無評価（強靱性評価）]

実施例及び比較例で得られた硬化物を切削加工して、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／１０個〕を評価結果として示す。

[0191] [リフロー時のクラック有無評価（強靱性評価）]

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／１０個〕を評価結果として示す。

[0192] [総合判定]

各試験の結果、下記（１）～（５）をいずれも満たすものを○（良好）と判定した。一方、下記（１）～（５）のいずれかを満たさない場合には×（不良）と判定した。

- （１）初期反射率：光反射率が９２％以上
- （２）加熱エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が８０％以上
- （３）紫外線エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が９０％以上
- （４）切削加工時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が０個
- （５）リフロー時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が０個

[0193]

[表1]

(表 1)

		実施例A1	実施例A2	実施例A3	実施例A4	実施例A5	実施例A6	比較例A1	比較例A2	比較例A3	比較例A4
硬化性樹脂組成物	ゴム粒子分散エポキシ化合物	100	100	70	70	100	70	100	70	70	100
	エポキシ化合物	-	-	30	-	-	15	-	30	-	-
	セロキサイト2021P	-	-	-	30	-	15	-	-	30	-
	EHPE3150	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	硬化剤組成物	100	100	100	100	-	-	100	100	100	-
	MH-700	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	0.5	0.5	0.5	-
	18X	1	1	1	1	-	-	1	1	1	-
	エチングリコール	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	0.5
	サンエイド SI-100L	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	DCF-T-17050	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬化性樹脂組成物の固液状態	白色顔料	100	300	300	300	150	150	-	-	-	-
	無機充填剤	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基
	ゴム粒子表面の官能基	108	108	108	108	108	108	108	108	108	108
	ゴム粒子の平均粒子径[nm]	289	289	289	289	289	289	289	289	289	289
	ゴム粒子の最大粒子径[nm]	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	固体
	初期反射率[%]	92.1	92.3	92.9	92.8	92.7	92.9	91.2	91.1	90.3	90.7
	反射率保持率[%]	80	83	85	86	85	86	79	78	73	75
	加熱エージング前後	98	99	100	100	100	100	100	99	99	99
	紫外線エージング前後	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	切削加工時のクランク数[個]	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
硬化物	リフロー時のクランク数[個]	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
	総合判定	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[表2]

(表 2)

硬化性 樹脂組成物	ゴム粒子分散エポキシ化合物 エポキシ化合物	比較例A5	比較例A6	比較例A7	比較例A8	比較例A9	比較例A10	比較例A11	比較例A12	比較例A13	比較例A14
硬化性 樹脂組成物	セロキサイト202IP	70	-	-	-	-	-	-	-	100	100
	EHPE3150	15	100	-	50	100	100	85	100	-	-
	MH-700	15	-	100	50	-	-	15	-	-	-
	硬化剤組成物	-	100	100	100	100	-	-	100	100	100
	18X	-	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
	硬化触媒	0.5	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-
	サンエイト Si-100L	150	150	150	150	150	150	150	100	150	100
	白色顔料	150	-	-	-	-	-	-	300	-	1600
	無機充填剤	-	-	-	-	-	-	-	-	カルボキシ基	カルボキシ基
硬化性樹脂組成物の固液状態	ゴム粒子表面の官能基	カルボキシ基	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ゴム粒子の平均粒子径[nm]	108	-	-	-	-	-	-	-	108	108
	ゴム粒子の最大粒子径[nm]	289	-	-	-	-	-	-	-	289	289
	初期反発率[%]	固体	液体	液体	液体	液体	固体	固体	液体	液体	固体
	反射率保持率[%]	90.0	91.0	89.8	90.3	90.4	90.6	89.9	90.4	91.2	91.0
	加熱エージング前後	71	78	72	73	76	75	70	76	79	82
	紫外線エージング前後	99	100	98	99	100	99	99	100	100	100
	切削加工時のクラック数[個]	0/10	9/10	10/10	10/10	10/10	0/10	0/10	10/10	0/10	0/10
	リフロー時のクラック数[個]	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。

まず、表3に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物、酸化チタン（商品名「DCF-T-17050」、レジノカラー工業（株）製）、及びシリカ（商品名「FB-970FD」、デンカ（株）製）を、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）で熔融混練して混練物を得た。

次に、表3に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、製造例3で得た硬化剤組成物と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、硬化性樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、150℃のコンプレッション成型用の金型内に置き、3.0MPaの圧力で600秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュアー（150℃で5時間）を行うことによって、硬化物を得た。

[0196] 実施例B2～B7、比較例B1～B3、B6～B10、参考例B1

硬化性樹脂組成物の組成を表3又は表4に示す組成に変更したこと以外は実施例B1と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表3又は表4に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0197] 実施例B8

表3に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物、酸化チタン（商品名「DCF-T-17050」、レジノカラー工業（株）製）、及びシリカ（商品名「FB-970FD」、デンカ（株）製）を、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）で熔融混練して、混練物を得た。

次に、表3に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、硬化触媒（商品名「サンエイド S I - 1 0 0 L」、三新化学工業（株）製）とを自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎 A R - 2 5 0」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し（2 0 0 0 r p m、5 分間）、脱泡して、硬化性樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、1 5 0 °C のコンプレッション成型用の金型内に置き、3 . 0 M P a の圧力で6 0 0 秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュア（1 5 0 °C で5 時間）を行うことによって、硬化物を得た。

[0198] 実施例 B 9、比較例 B 4、B 5、B 1 1、B 1 2

硬化性樹脂組成物の組成を表3又は表4に示す組成に変更したこと以外は実施例 B 8 と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表3又は表4に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0199] なお、実施例 B 1 ～ B 9、比較例 B 1 ～ B 3、及び B 6 ～ B 1 0 で得られた硬化性樹脂組成物は、2 5 °C において液状であった。一方、比較例 B 4、B 5、B 1 1、B 1 2、及び参考例 B 1 で得られた硬化性樹脂組成物は、2 5 °C において固体であった。

[0200] <評価>

実施例 B 1 ～ B 9、比較例 B 1 ～ B 1 2、及び参考例 B 1 で得られた硬化物について、上記の評価を実施した。なお、[総合評価]については、下記の基準で評価を行った。結果を表3及び表4に示す。

[0201] [総合判定]

各試験の結果、下記（1）～（5）をいずれも満たすものを○（良好）と判定した。一方、下記（1）～（5）のいずれかを満たさない場合には×（不良）と判定した。

（1）初期反射率：光反射率が93%以上

- (2) 加熱エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が85%以上
- (3) 紫外線エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が90%以上
- (4) 切削加工時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が0個
- (5) リフロー時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が0個

[表3]

(表 3)

		実施例B1	実施例B2	実施例B3	実施例B4	実施例B5	実施例B6	実施例B7	実施例B8	実施例B9
硬化性 樹脂組成物	ゴム粒子分散エポキシ化合物	100	100	100	70	70	100	100	100	70
	脂環式エポキシ化合物	-	-	-	30	-	-	-	-	15
		-	-	-	-	30	-	-	-	15
	硬化剤組成物	100	100	100	100	100	100	100	-	-
	18X	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	-	-
	サニイット SI-100L	-	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	白色顔料	100	150	200	100	100	100	100	50	50
	無機充填剤	400	-	-	600	600	-	-	200	200
		-	400	-	-	-	-	-	-	-
硬化性樹脂組成物の固液状態	10 μmSE-CC5	-	-	400	-	-	-	-	-	-
	DAW-1025	-	-	-	-	-	400	-	-	-
	HF-05	-	-	-	-	-	-	400	-	-
	無機充填剤の表面処理有無	無	無	有	無	無	無	無	無	無
	白色顔料及び無機充填剤の 最大粒子径[μm]	70	32	25	70	70	32	20	70	70
	ゴム粒子表面の官能基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基
	ゴム粒子の平均粒子径[nm]	108	108	108	108	108	108	108	108	108
	ゴム粒子の最大粒子径[nm]	289	289	289	289	289	289	289	289	289
		液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	初期反射率[%]	93.3	93.6	93.8	93.7	93.4	93.1	93.0	93.5	93.6
硬化物	反射率保持率[%]	87	90	91	90	89	88	87	88	90
	紫外線エージング前後	99	100	100	100	100	99	99	100	100
	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
	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
	総合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[表4]

(表 4)

硬化性 樹脂組成物	比較例B1	参考例B1	比較例B2	比較例B3	比較例B4	比較例B5	比較例B6	比較例B7	比較例B8	比較例B9	比較例B10	比較例B11	比較例B12
ゴム粒子分散エポキシ化合物	100	100	70	70	100	70	-	-	-	-	-	-	-
脂環式エポキシ化合物	-	-	30	-	-	15	100	-	50	100	100	100	85
EHPE3150	-	-	-	30	-	15	-	100	50	-	-	-	15
硬化剤組成物	100	100	100	100	-	-	100	100	100	100	100	-	-
MH-700	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	-	-
エチレンジグリコール	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	-	-
サニート SI-100L	-	-	-	-	150	150	150	150	150	150	150	150	150
DCF-T-17050	-	-	-	-	-	-	-	-	-	300	300	-	-
無機充填剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FB-970FD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
無機充填剤の表面処理有無	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
白色顔料及び無機充填剤の 最大粒子径[μm]	1 μm以下	1 μm以下	1 μm以下	1 μm以下	1 μm以下	1 μm以下	1 μm以下	1 μm以下	1 μm以下	70	70	1 μm以下	1 μm以下
ゴム粒子表面の官能基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	-	-	-	-	-	-	-
ゴム粒子の平均粒子径[nm]	108	108	108	108	108	108	-	-	-	-	-	-	-
ゴム粒子の最大粒子径[nm]	289	289	289	289	289	289	-	-	-	-	-	-	-
硬化性樹脂組成物の固液状態	液状	固体	液状	液状	固体	固体	液状	液状	液状	液状	液状	固体	固体
初期反折率[%]	91.2	93.5	91.1	90.3	90.7	90.0	91.0	89.8	90.3	90.4	91.1	90.6	89.9
反射率保持率[%]	79	83	78	73	75	71	78	72	73	76	79	75	70
加熱エージング前後 紫外線エージング前後	100	100	99	99	99	99	100	98	99	100	100	99	99
切削加工時のクラック数[個]	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	9/10	10/10	10/10	10/10	10/10	0/10	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	0/10	0/10	0/10	0/10
総合判定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

(*)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。

[0202] 実施例 C 1

まず、表 5 に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例 2 で得たゴム粒子分散エポキシ化合物、酸化チタン（商品名「DCF-T-17050」、レジノカラー工業（株）製）、及びシリカ（商品名「FB-105」、デンカ（株）製）を、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：0.2 mm、回転数：25 ヘルツ、3 パス）で熔融混練して混練物を得た。

次に、表 5 に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、製造例 3 で得た硬化剤組成物と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（2000 rpm、5 分間）、脱泡して、硬化性樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、150℃のコンプレッション成型用の金型内に置き、3.0 MPa の圧力で600 秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュア（150℃で5 時間）を行うことによって、硬化物を得た。

[0203] 実施例 C 2～C 5、比較例 C 1～C 4、C 8～C 11

硬化性樹脂組成物の組成を表 5 又は表 6 に示す組成に変更したこと以外は実施例 C 1 と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例 2 で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表 5 又は表 6 に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0204] 実施例 C 6

表 5 に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例 2 で得たゴム粒子分散エポキシ化合物、酸化チタン（商品名「DCF-T-17050」、レジノカラー工業（株）製）、及びシリカ（商品名「FB-105」、デンカ（株）製）を、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：0.2 mm、回転数：25 ヘルツ、3 パス）で

溶融混練して、混練物を得た。

次に、表5に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、硬化触媒（商品名「サンエイド S I - 1 0 0 L」、三新化学工業（株）製）とを自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎 A R - 2 5 0」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し（2 0 0 0 r p m、5 分間）、脱泡して、硬化性樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、1 5 0 ° C のコンプレッション成型用の金型内に置き、3 . 0 M P a の圧力で6 0 0 秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュアー（1 5 0 ° C で5 時間）を行うことによって、硬化物を得た。

[0205] 実施例 C 7、比較例 C 5 ~ C 7、C 1 2、C 1 3

硬化性樹脂組成物の組成を表5又は表6に示す組成に変更したこと以外は実施例 C 6 と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例2で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表5又は表6に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0206] なお、実施例 C 1 ~ C 7、比較例 C 1 ~ C 3、及び C 8 ~ C 1 1 で得られた硬化性樹脂組成物は、2 5 ° C において液状であった。一方、比較例 C 4 ~ C 7、C 1 2、及び C 1 3 で得られた硬化性樹脂組成物は、2 5 ° C において固体であった。

[0207] [樹脂粘度]

実施例 C 1 ~ C 7 及び比較例 C 1 ~ C 1 3 で得られた硬化性樹脂組成物について、該硬化性樹脂組成物とは別途、白色顔料及び無機充填剤を除く混合物（即ち、脂環式エポキシ化合物、ゴム粒子、硬化剤、硬化促進剤、及びエチレングリコールの混合物、又は、脂環式エポキシ化合物、ゴム粒子、及び硬化触媒の混合物）を作製し、樹脂粘度を測定した。上記樹脂粘度は、常圧、2 5 ° C の環境下において、デジタル粘度計（商品名「D V U - E I I 型」、（株）トキメック製）を使用して測定した。結果を表5及び表6に示す。

[0208] <評価>

実施例C 1～C 7 及び比較例C 1～C 1 3 で得られた硬化物について、上記の評価を実施した。なお、〔総合評価〕については、下記の基準で評価を行った。結果を表5 及び表6 に示す。

[0209] [総合判定]

各試験の結果、下記(1)～(5)をいずれも満たすものを○(良好)と判定した。一方、下記(1)～(5)のいずれかを満たさない場合には×(不良)と判定した。

- (1) 初期反射率：光反射率が94%以上
- (2) 加熱エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が85%以上
- (3) 紫外線エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が90%以上
- (4) 切削加工時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が0個
- (5) リフロー時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が0個

[0210]

[表5]

(表 5)

		実施例C1	実施例C2	実施例C3	実施例C4	実施例C5	実施例C6	実施例C7
硬化性 樹脂組成物	ゴム粒子分散エポキシ化合物	100	100	70	100	100	100	90
	脂環式エポキシ化合物	-	-	30	-	-	-	5
	セロキサイト [®] 2021P	-	-	-	-	-	-	5
	EHPE3150	-	-	-	-	-	-	-
	硬化剤組成物	100	100	100	100	100	-	-
	MH-700	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
	18X	1	1	1	1	1	-	-
	エチレンジグリコール	-	-	-	-	-	-	-
	サンエイト [®] SI-100L	-	-	-	-	-	0.5	0.5
	25℃における樹脂粘度[mPa・s]	820	820	540	820	820	1220	2700
硬化性樹脂組成物の固液状態	白色顔料	100	150	100	100	100	50	50
	無機充填剤	500	500	700	-	-	300	300
	FB-105	-	-	-	500	-	-	-
	DAW-1025	-	-	-	-	-	-	-
	HF-05	-	-	-	-	500	-	-
	ゴム粒子表面の官能基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基
	ゴム粒子の平均粒子径[nm]	108	108	108	108	108	108	108
	ゴム粒子の最大粒子径[nm]	289	289	289	289	289	289	289
	初期反射率[%]	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	反射率保持率[%]	94.3	94.5	94.6	94.1	94.2	94.4	94.5
硬化物	加熱エージング前後	88	92	89	87	86	89	91
	紫外線エージング前後	100	100	100	99	99	100	100
	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
	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
	総合判定	○	○	○	○	○	○	○

[表6]

(表 6)

硬化性樹脂組成物		比較例G1	比較例G2	比較例G3	比較例G4	比較例G5	比較例G6	比較例G7	比較例G8	比較例G9	比較例G10	比較例G11	比較例G12	比較例G13
硬化性樹脂組成物の固液状態	ゴム粒子分散エポキシ化合物	100	70	70	10	100	70	40	-	-	-	-	-	-
	脂環式エポキシ化合物	-	30	-	45	-	15	30	100	-	50	100	100	85
	EHPE3150	-	-	30	45	-	15	30	-	100	50	-	-	15
	硬化剤組成物	100	100	100	100	-	-	-	100	100	100	100	-	-
	IBX	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
	エチレンジグリコール	1	1	1	1	-	-	-	1	1	1	1	-	-
	サンエイト® ST-100L	-	-	-	-	0.5	0.5	0.5	-	-	-	0.5	0.5	0.5
	25℃における樹脂粘度[mPa・s]	820	820	820	5800	1220	2450	12700	250	50000	42000	250	300	6370
	白色顔料	150	150	150	100	150	150	100	150	150	150	150	150	150
	無機充填剤	-	-	-	500	-	-	-	500	-	-	300	-	-
硬化性樹脂組成物の固液状態	ゴム粒子表面の官能基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	-	-	-	-	-	-
	ゴム粒子的平均粒子径[nm]	108	108	108	108	108	108	108	-	-	-	-	-	-
	ゴム粒子的最大粒子径[nm]	289	289	289	289	289	289	289	-	-	-	-	-	-
	液状	液状	液状	液状	固體	固體	固體	固體	液状	液状	液状	液状	固體	固體
	91.2	91.1	90.3	90.5	90.7	90.0	90.4	90.4	91.0	89.8	90.3	90.4	90.6	89.9
	79	78	73	85	75	71	86	86	78	72	73	76	75	70
	100	99	99	99	99	99	99	99	100	98	99	100	99	99
	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	9/10	10/10	10/10	10/10	0/10	0/10
	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	10/10	10/10	10/10	0/10	0/10
	総合判定	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

(*)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。

[0212] 実施例 D 1

まず、表 7 に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例 2 で得たゴム粒子分散エポキシ化合物及び蛍光増白剤（商品名「H a k k o I P Y - 1 8 0 0」、昭和化学工業（株）製）を、自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎 A R - 2 5 0」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し、脱泡して、混合物を作製した。なお、上記混合は、蛍光増白剤を溶解させるために、6 0 °C で 1 時間攪拌して実施した。

次に、表 7 に示す配合処方（単位：重量部）に従って、上記で得た混合物と、白色顔料（酸化チタン；商品名「D C F - T - 1 7 0 5 0」、レジノカラー工業（株）製）と、無機充填剤（シリカ；商品名「F B - 9 7 0 F D」、デンカ（株）製）とを、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. 2 m m、回転数：2 5 ヘルツ、3 パス）で熔融混練して混練物を得た。

次に、表 7 に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、製造例 3 で得た硬化剤組成物とを自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎 A R - 2 5 0」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し（2 0 0 0 r p m、5 分間）、脱泡して、硬化性樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、1 5 0 °C のコンプレッション成型用の金型内に置き、3. 0 M P a の圧力で 6 0 0 秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュアー（1 5 0 °C で 5 時間）を行うことによって、硬化物を得た。

[0213] 実施例 D 2 ~ D 5、比較例 D 1 ~ D 4、D 7 ~ D 1 1、D 1 4

硬化性樹脂組成物の組成を表 7 又は表 8 に示すように変更したこと以外は実施例 D 1 と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例 2 で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表 7 又は表 8 に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0214] 実施例 D 6

まず、表 7 に示す配合処方（単位：重量部）に従って、製造例 2 で得たゴム粒子分散エポキシ化合物及び蛍光増白剤（商品名「H a k k o I P Y - 1 8 0 0」、昭和化学工業（株）製）を、自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎 A R - 2 5 0」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し、脱泡して、混合物を作製した。なお、上記混合は、蛍光増白剤を溶解させるために、6 0 °C で 1 時間攪拌して実施した。

次に、表 7 に示す配合処方（単位：重量部）に従って、上記で得た混合物と、白色顔料（酸化チタン；商品名「D C F - T - 1 7 0 5 0」、レジノカラー工業（株）製）と、無機充填剤（シリカ；商品名「F B - 9 7 0 F D」、デンカ（株）製）とを、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. 2 m m、回転数：2 5 ヘルツ、3 パス）で熔融混練して混練物を得た。

次に、表 7 に示す配合処方（単位：重量部）となるように、上記で得た混練物と、硬化触媒（商品名「サンエイド S I - 1 0 0 L」、三新化学工業（株）製）とを自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎 A R - 2 5 0」、（株）シンキー製）を使用して均一に混合し（2 0 0 0 r p m、5 分間）、脱泡して、硬化性樹脂組成物（硬化性エポキシ樹脂組成物）を得た。

上記硬化性樹脂組成物をポリエステルからなる離型フィルムで挟み込み、1 5 0 °C のコンプレッション成型用の金型内に置き、3. 0 M P a の圧力で 6 0 0 秒間加熱及び加圧して硬化させ、その後、ポストキュアー（1 5 0 °C で 5 時間）を行うことによって、硬化物を得た。

[0215] 実施例 D 7、比較例 D 5、D 6、D 1 2、D 1 3

硬化性樹脂組成物の組成を表 7 又は表 8 に示す組成に変更したこと以外は実施例 D 6 と同様にして、硬化性樹脂組成物及び硬化物を調製した。なお、一部の実施例及び比較例においては、硬化性樹脂組成物の構成成分として、製造例 2 で得たゴム粒子分散エポキシ化合物に代えて又は合わせて、表 7 又は表 8 に示す脂環式エポキシ化合物を使用した。

[0216] なお、実施例 D 1 ～ D 7、比較例 D 1、D 3、D 4、D 7 ～ D 1 1、及び D 1 4 で得られた硬化性樹脂組成物は、25℃において液状であった。一方、比較例 D 2、D 5、D 6、D 1 2、及び D 1 3 で得られた硬化性樹脂組成物は、25℃において固体であった。

[0217] <評価>

実施例 D 1 ～ D 7 及び比較例 D 1 ～ D 1 4 で得られた硬化物について、上記の評価を実施した。なお、[総合評価]については、下記の基準で評価を行った。結果を表 7 及び表 8 に示す。

[0218] [総合判定]

各試験の結果、下記 (1) ～ (5) をいずれも満たすものを○(良好)と判定した。一方、下記 (1) ～ (5) のいずれかを満たさない場合には×(不良)と判定した。

(1) 初期反射率：光反射率が 95%以上

(2) 加熱エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が 85%以上

(3) 紫外線エージング前後の反射率保持率：反射率保持率が 90%以上

(4) 切削加工時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が 0 個

(5) リフロー時のクラック有無評価：クラックが発生した個数が 0 個

[0219]

[表7]

(表 7)

		実施例D1	実施例D2	実施例D3	実施例D4	実施例D5	実施例D6	実施例D7
硬化性 樹脂組成物	ゴム粒子分散エポキシ化合物	100	100	70	100	100	100	90
	脂環式エポキシ化合物	-	-	30	-	-	-	5
	セロキサート2021P	-	-	-	-	-	-	5
	EHPE3150	-	-	-	-	-	-	-
	硬化剤組成物	100	100	100	100	100	-	-
	MH-700	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	-
	18X	1	1	1	1	1	-	-
	エチレングリコール	-	-	-	-	-	-	-
	サンイット SI-100L	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	蛍光増白剤	100	100	100	100	100	50	50
硬化性樹脂組成物の固液状態	白色顔料	500	500	700	-	-	300	300
	無機充填剤	-	-	-	500	-	-	-
	DAW-1025	-	-	-	-	-	-	-
	HF-05	-	-	-	-	500	-	-
	ゴム粒子表面の官能基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基
	ゴム粒子の平均粒子径[nm]	108	108	108	108	108	108	108
	ゴム粒子の最大粒子径[nm]	289	289	289	289	289	289	289
	硬化性樹脂組成物の固液状態	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
	初期反射率[%]	95.1	95.5	95.4	95.1	95.2	95.2	95.3
	反射率保持率[%]	89	94	90	88	87	92	93
硬化物	加熱エージング前後	99	100	100	99	99	100	100
	紫外線エージング前後	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
	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
	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
総合判定		○	○	○	○	○	○	○

[表8]

(表 8)

硬化性 樹脂組成物	比較例D1 比較例D2 比較例D3 比較例D4 比較例D5 比較例D6 比較例D7 比較例D8 比較例D9 比較例D10 比較例D11 比較例D12 比較例D13 比較例D14													
	100	100	70	70	100	70	100	70	100	100	100	100	100	100
ゴム粒子分散エポキシ化合物	100	100	70	70	100	70	100	70	100	100	100	100	100	100
脂環式エポキシ化合物	-	-	30	-	-	15	100	-	50	100	100	85	-	-
EPHE3150	-	-	-	30	-	15	-	100	50	-	-	15	-	-
硬化剤組成物	100	100	100	100	-	-	100	100	100	100	100	-	100	100
MH-700	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
エポキシノール	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	-	-	0.5	-	-
カンエイト SI-100L	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
強光増白剤	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PY-1800	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	100
白色顔料	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DCF-T-17050	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
無機充填剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FB-970FD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DAW-1025	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
HF-05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
FB-105	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	500
ゴム粒子表面の官能基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基	カルボキシ基
ゴム粒の平均粒子径[μm]	108	108	108	108	108	108	289	289	289	289	289	289	289	289
ゴム粒の最大粒子径[μm]	289	289	289	289	289	289	289	289	289	289	289	289	289	289
硬化性樹脂組成物の固液状態	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状	液状
初相反射率[%]	91.2	92.3	91.1	90.3	90.7	90.0	91.0	89.8	90.3	90.4	90.6	89.9	94.3	94.3
反射率保持率[%]	79	71	76	73	75	71	78	72	73	76	75	70	88	88
加熱エーゼンク前後	100	99	99	99	99	99	100	99	99	100	99	99	100	100
紫外線エーゼンク前後	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
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	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
ワレ-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	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10
総合判定	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

(*)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。

[0221] なお、表1～表8に示す成分について、以下に説明する。

(ゴム粒子分散エポキシ化合物)

製造例2で得られたゴム粒子分散エポキシ化合物

(エポキシ化合物)

セロキサイド2021P：商品名「セロキサイド2021P」（3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（3，4－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシ基の当量131、（株）ダイセル製

EHPE3150：商品名「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

(硬化剤組成物)

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

18X：商品名「U-CAT 18X」（硬化促進剤）、サンアプロ（株）製

エチレングリコール：和光純薬工業（株）製

(硬化触媒)

サンエイドS1-100L：商品名「サンエイドS1-100L」、三新化学工業（株）製

(白色顔料)

DCF-T-17050：商品名「DCF-T-17050」（酸化チタン、平均粒子径0.3 μm 、最大粒子径1 μm 以下）、レジノカラー工業（株）製

(無機充填剤)

FB-105：商品名「FB-105」（シリカ、平均粒子径12.2 μm 、最大粒子径128 μm ）、デンカ（株）製

FB-970FD：商品名「FB-970FD」（シリカ、表面処理なし、平均粒子径16.7 μm 、最大粒子径70 μm ）、デンカ（株）製

FB-8S : 商品名「FB-8S」(シリカ、表面処理なし、平均粒子径 $6.7\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $32\ \mu\text{m}$)、デンカ(株)製

$10\ \mu\text{mSE-CC5}$: 商品名「 $10\ \mu\text{mSE-CC5}$ 」(シリカ、エポキシシラン表面処理、平均粒子径 $10\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $25\ \mu\text{m}$)、(株)アドマテックス製

DAW-1025 : 商品名「DAW-1025」(アルミナ、平均粒子径 $7.9\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $32\ \mu\text{m}$)、デンカ(株)製

HF-05 : 商品名「HF-05」(窒化アルミニウム、平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $5\ \mu\text{m}$)、(株)トクヤマ製
(蛍光増白剤)

PY-1800 : 商品名「Hakko PY-1800」(クマリン誘導体)、昭和化学工業(株)製

産業上の利用可能性

[0222] 本発明の硬化性樹脂組成物は、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用の硬化性樹脂組成物(即ち、リフレクター形成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。

符号の説明

- [0223] 100 : 白色リフレクター
101 : 金属配線(電極)
102 : 光半導体素子の搭載領域
103 : パッケージ基板
104 : ボンディングワイヤ
105 : 光半導体素子の封止材
106 : ダイボンディング

107 : 光半導体素子

108 : ヒートシンク

109 : カソードマーク

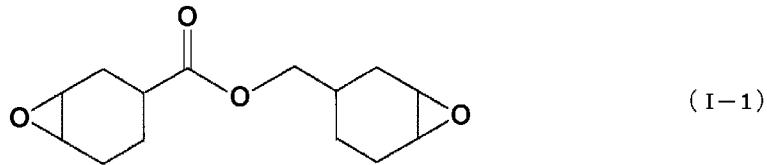
請求の範囲

- [請求項1] 脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、白色顔料（C）、及び無機充填剤（D）を含有し、さらに、硬化剤（E）及び硬化促進剤（F）、又は、硬化触媒（G）を含有し、25℃において液状であることを特徴とする、光反射用硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 白色顔料（C）及び無機充填剤（D）の最大粒子径が200μm以下である、請求項1に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 下記混合物（X）又は下記混合物（Y）の25℃における粘度が5000mPa・s以下である、請求項1に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。
- 混合物（X）：脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、硬化剤（E）、及び硬化促進剤（F）の混合物（但し、前記光反射用硬化性樹脂組成物が脂肪族多価アルコールを含む場合、混合物（X）は脂肪族多価アルコールを含む）
- 混合物（Y）：脂環式エポキシ化合物（A）、ゴム粒子（B）、及び硬化触媒（G）の混合物
- [請求項4] 蛍光増白剤（H）を含有する、請求項1に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 蛍光増白剤（H）が、ピラゾリン誘導体、スチルベン誘導体、トリアジン誘導体、チアゾール誘導体、ベンゾオキサゾール誘導体、キサントン誘導体、トリアゾール誘導体、オキサゾール誘導体、チオフェン誘導体、クマリン誘導体、及びナフタルイミド誘導体からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項4に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] ゴム粒子（B）が、（メタ）アクリル酸エステルをモノマー成分とするポリマーで構成され、表面にヒドロキシ基及び／又はカルボキシ基を有し、ゴム粒子（B）の平均粒子径が10～500nmであり、最大粒子径が50～1000nmである、請求項1～5のいずれか1

項に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 脂環式エポキシ化合物（A）が、下記式（I-1）

[化1]



で表される化合物を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 白色顔料（C）が、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、及び硫酸バリウムからなる群より選択される少なくとも一種を含有し、さらに無機充填剤（D）が、シリカ、アルミナ、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、及び窒化ホウ素からなる群より選択される少なくとも一種を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 無機充填剤（D）が、表面処理が施された無機充填剤を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

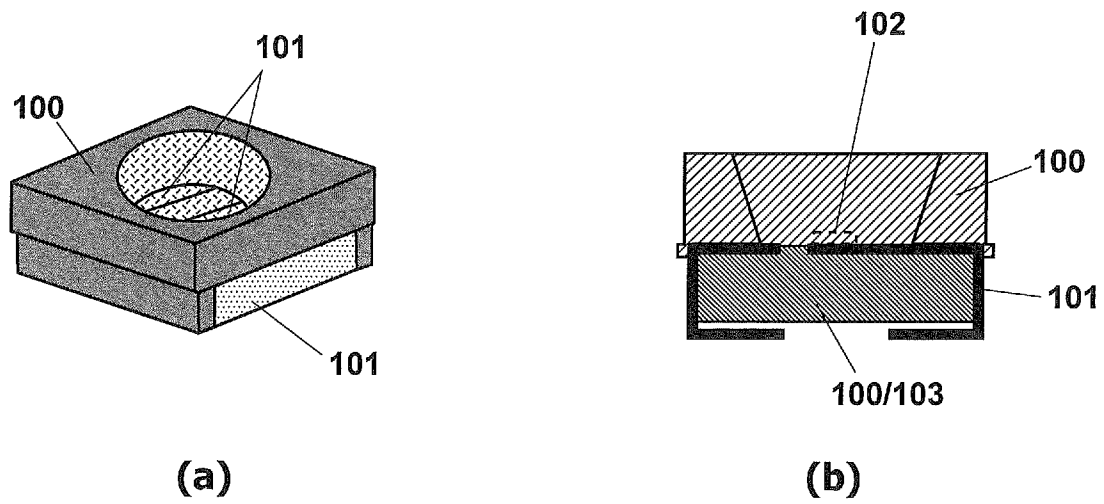
[請求項10] トランスファー成型用又はコンプレッション成型用の樹脂組成物である、請求項1～9のいずれか1項に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

[請求項11] リフレクター形成用樹脂組成物である、請求項1～10のいずれか1項に記載の光反射用硬化性樹脂組成物。

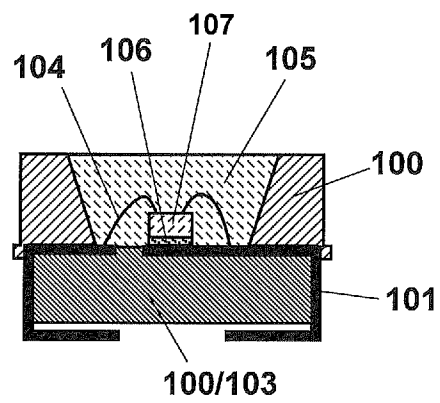
[請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の光反射用硬化性樹脂組成物の硬化物。

[請求項13] 光半導体素子と、請求項12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。

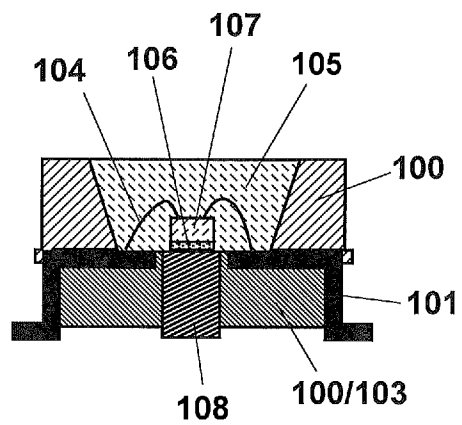
[図1]



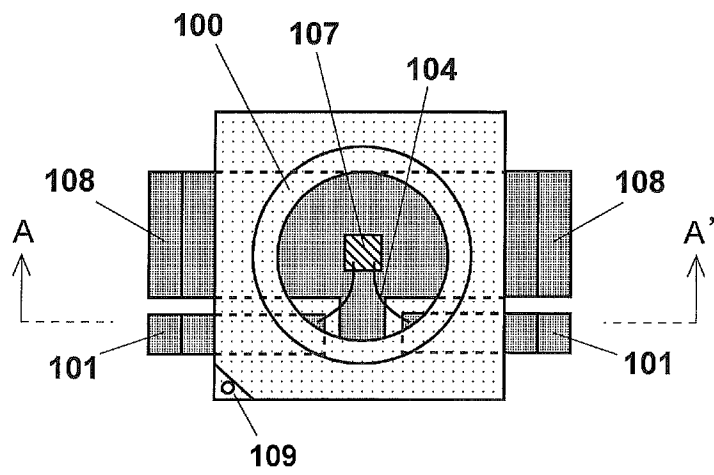
[図2]



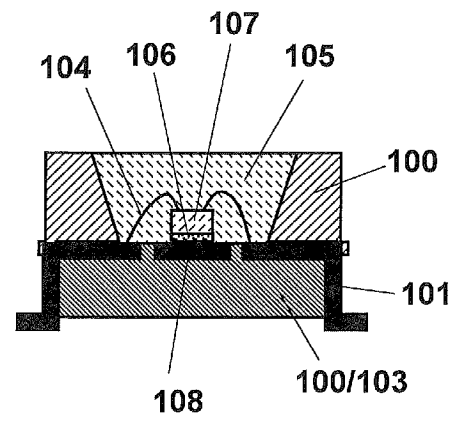
[図3]



[図4]



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L63/00(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i, C08L33/06(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, C08K3/00, C08K5/00, C08L21/00, C08L33/06, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2013-100410 A (Daicel Corp.), 23 May 2013 (23.05.2013), claims; paragraphs [0050], [0055], [0056], [0109] (Family: none)	1-3, 6-13 4, 5
Y	JP 2013-129798 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0049], [0072]; examples (Family: none)	1-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 March 2017 (10.03.17)

Date of mailing of the international search report
21 March 2017 (21.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/004214

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/002052 A1 (Daicel Corp.), 03 January 2013 (03.01.2013), paragraph [0087] & US 2014/0008686 A1 paragraph [0094] & EP 2725060 A1 & CN 103492482 A & KR 10-2014-0027111 A & TW 201305270 A	1-13
Y	JP 2013-107984 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0056] to [0059] (Family: none)	4, 5

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, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L21/00(2006.01)i,
C08L33/06(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, C08K3/00, C08K5/00, C08L21/00, C08L33/06, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

CPlus/REGISTRY (STN)

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
X Y	JP 2013-100410 A (株式会社ダイセル) 2013.05.23, 特許請求の範囲、[0050]、[0055]、[0056]、[0109] ファミリーなし	1-3, 6-13 4, 5
Y	JP 2013-129798 A (日本ゼオン株式会社) 2013.07.04, 特許請求の範囲、[0049]、[0072]、実施例 ファミリーなし	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.2017

国際調査報告の発送日

21.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

4 J

9342

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	WO 2013/002052 A1 (株式会社ダイセル) 2013. 01. 03, [0087] & US 2014/0008686 A1, [0094] & EP 2725060 A1 & CN 103492482 A & KR 10-2014-0027111 A & TW 201305270 A	1-13
Y	JP 2013-107984 A (信越化学工業株式会社) 2013. 06. 06, [0056]-[0059] ファミリーなし	4, 5