

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-164254

(P2016-164254A)

(43) 公開日 平成28年9月8日(2016.9.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 59/26 (2006.01)	CO8G 59/26	4J002
CO8G 59/24 (2006.01)	CO8G 59/24	4J036
CO8L 63/00 (2006.01)	CO8L 63/00	C 4M109
CO8K 13/02 (2006.01)	CO8K 13/02	5F142
CO8G 59/32 (2006.01)	CO8G 59/32	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 36 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-22380 (P2016-22380)
 (22) 出願日 平成28年2月9日 (2016.2.9)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-24799 (P2015-24799)
 (32) 優先日 平成27年2月10日 (2015.2.10)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 000002901
 株式会社ダイセル
 大阪府大阪市北区大深町3番1号
 (74) 代理人 110002239
 特許業務法人後藤特許事務所
 (72) 発明者 鈴木 弘世
 広島県大竹市東栄2丁目1番4号 株式会
 社ダイセル内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性に優れた硬化物を形成できる光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物の提供。

【解決手段】脂環式エポキシ化合物(A)と、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体(C)とを含み、シロキサン誘導体(C)が、シラノール末端シリコンオイル存在下で、エポキシ基含有トリアルコキシシラン化合物を、塩基性触媒の存在下、加水分解・縮合させて得られるシロキサン誘導体であることを特徴とする光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

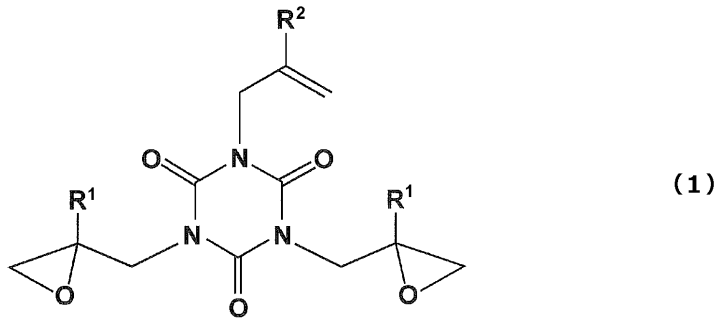
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

脂環式エポキシ化合物（A）と、下記式（1）

【化 1】



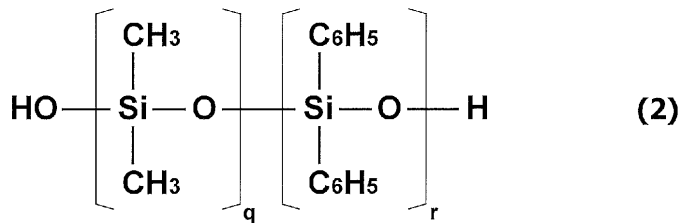
10

[式中、R¹及びR²は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～8のアルキル基を示す。]

で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体（C）とを含み、

シロキサン誘導体（C）が、下記式（2）

【化 2】

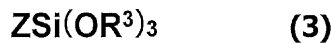


20

[式中、qは平均値で1～140を示す。rは平均値で1～55を示す。q+rは平均値で2～140を示す。]

で表されるシラノール末端シリコンオイル（a）存在下で、下記式（3）

【化 3】



30

[式中、Zはエポキシ基を有する有機基を示す。R³は、同一又は異なって、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数3～10のシクロアルキル基を示す。]

で表されるアルコキシシラン化合物（b）を、塩基性触媒の存在下で水を添加して加水分解・縮合させて得られるシロキサン誘導体であることを特徴とする光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】

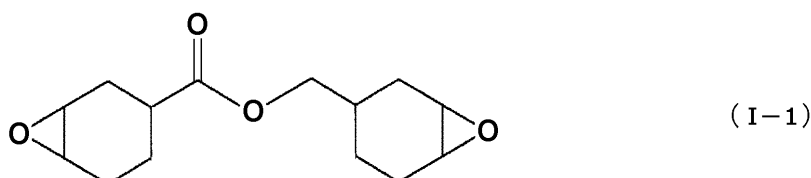
脂環式エポキシ化合物（A）が、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物である請求項1に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

40

【請求項 3】

脂環式エポキシ化合物（A）が、下記式（I-1）

【化 4】



で表される化合物である請求項1又は2に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 4】

50

さらに、白色顔料を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】

さらに、硬化剤 (D) 及び硬化促進剤 (E) を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに、硬化触媒 (F) を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物。

10

【請求項 8】

請求項 7 に記載の硬化物を含む光学部材。

【請求項 9】

光半導体封止用樹脂組成物である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置。

【請求項 11】

光半導体装置のリフレクター形成用樹脂組成物である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物。

20

【請求項 12】

請求項 11 に記載の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により形成されたりフレクターを少なくとも備える光半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物、該光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物、及び該硬化物を少なくとも含む光学部材や光半導体装置等に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、光半導体装置の高出力化が進んでおり、このような光半導体装置において光半導体素子を被覆する樹脂（封止材）には、高い耐熱性や耐光性が求められている。従来、耐熱性が高い封止材を形成するための封止剤として、例えば、モノアリルジグリシジルイソシアヌレートとビスフェノール A 型エポキシ樹脂を含む組成物が知られている（特許文献 1 参照）。しかしながら、上記組成物を高出力の青色・白色光半導体用の封止剤として用いた場合には、光半導体素子から発せられる光や熱によって封止材の着色が進行し、本来出力されるべき光が吸収されてしまい、その結果、光半導体装置から出力される光の光度が経時で低下するという問題が生じていた。

40

【0003】

高い耐熱性及び耐光性を有し、黄変しにくい硬化物（封止材）を形成する封止剤として、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル（3, 4 - エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル（3, 4 - エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレートと - カプロラク톤の付加物、1, 2, 8, 9 - ジエポキシリモネン等の脂環骨格を有する液状の脂環式エポキシ樹脂が知られている。しかし、これらの脂環式エポキシ樹脂の硬化物は各種応力に弱く、例えば、切削加工の際の応力や冷熱サイクル（加熱と冷却を周期的に繰り返すこと）のような熱衝撃が加えられた場合に、クラック（ひび割れ）が発生する等の問題が生じていた。

【0004】

50

また、光半導体装置（例えば、表面実装型の光半導体装置）は、はんだ付けにより光半導体装置の電極を配線基板に接合するためのリフロー工程を経るのが一般的である。近年、接合材としてのはんだとして、融点の高い無鉛はんだが使用されるようになってきており、リフロー工程での加熱処理がより高温（例えば、ピーク温度が240～260）になってきている。このような状況下、従来の光半導体装置においては、リフロー工程での加熱処理により封止材が光半導体装置のリードフレームから剥離したり、封止材にクラックが生じたりする等の劣化の問題が生じていた。

【0005】

このため、光半導体装置における封止材には、高い耐熱性、耐光性に加え、応力や熱衝撃が加えられた場合にもクラックが生じにくい特性（「耐衝撃性」と称する場合がある）及び、リフロー工程において加熱処理された際にもクラックや剥離が生じにくい特性（「耐リフロー性」と称する場合がある）が求められている。特に、近年、封止材のより高い信頼性確保の観点から、光半導体装置を高湿条件下で一定時間（例えば、30、60%RHの条件下で192時間；60、60%RHの条件下で52時間等）置いて吸湿させた後にリフロー工程で加熱処理した場合にもなお、上述のクラックや剥離が生じにくいこと（このような特性を「耐吸湿リフロー性」と称する場合がある）も求められている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2000-344867号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

光半導体装置における封止材に上述のクラックや剥離が生じた場合には、光半導体装置の全光束の相対光度の低下（光度低下）や不点灯といった品質低下の問題が生じる。また、近年は、光半導体装置の封止材以外のその他の光学材料用途に使用される材料についても同様に、耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性を兼ね備えることが要求される。

【0008】

従って、本発明の目的は、耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性に優れた硬化物を形成できる光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供することにある。

30

また、本発明の他の目的は、耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性に優れた硬化物及び該硬化物を含む光学部材を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、高温下における通電特性、耐熱衝撃性、及び耐吸湿リフロー性に優れた光半導体装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

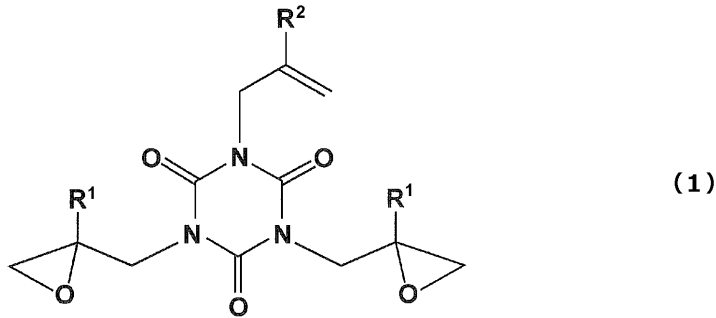
本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、脂環式エポキシ化合物と、特定のイソシアヌレート化合物と、特定のシロキサン誘導体とを必須成分として含む光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物が、耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性に優れた硬化物を形成できることを見出し、本発明を完成させた。

40

【0010】

すなわち、本発明は、脂環式エポキシ化合物（A）と、下記式（1）

【化 1】



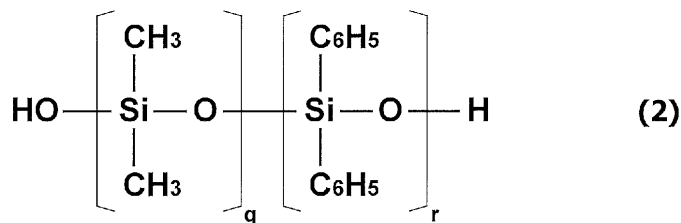
10

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

で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物 (B) と、分子内に 2 以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導体 (C) とを含み、

シロキサン誘導体 (C) が、下記式 (2)

【化 2】

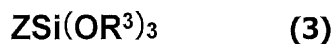


20

[式中、 q は平均値で 1 ~ 140 を示す。 r は平均値で 1 ~ 55 を示す。 $q + r$ は平均値で 2 ~ 140 を示す。]

で表されるシラノール末端シリコーンオイル (a) 存在下で、下記式 (3)

【化 3】



30

[式中、 Z はエポキシ基を有する有機基を示す。 R^3 は、同一又は異なって、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、又は炭素数 3 ~ 10 のシクロアルキル基を示す。]

で表されるアルコキシシラン化合物 (b) を、塩基性触媒の存在下で水を添加して加水分解・縮合させて得られるシロキサン誘導体であることを特徴とする光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

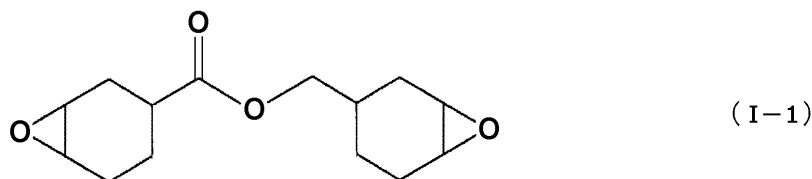
【 0 0 1 1】

さらに、脂環式エポキシ化合物 (A) が、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物である前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【 0 0 1 2】

さらに、脂環式エポキシ化合物 (A) が、下記式 (I - 1)

【化 4】



40

で表される化合物である前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【 0 0 1 3】

さらに、白色顔料を含む前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【 0 0 1 4】

さらに、硬化剤 (D) 及び硬化促進剤 (E) をさらに含む前記の光学材料用硬化性エポ

50

キシ樹脂組成物を提供する。

【0015】

さらに、硬化触媒（F）をさらに含む前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0016】

また、本発明は、前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物を提供する。

【0017】

また、本発明は、前記の硬化物を含む光学部材を提供する。

【0018】

さらに、光半導体封止用樹脂組成物である前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

10

【0019】

また、本発明は、前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置を提供する。

【0020】

さらに、光半導体装置のリフレクター形成用樹脂組成物である前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0021】

また、本発明は、前記の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により形成されたリフレクターを少なくとも備える光半導体装置を提供する。

20

【発明の効果】

【0022】

本発明の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物は上記構成を有するため、該樹脂組成物を硬化させることにより、耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性に優れた硬化物が得られる。このため、例えば、本発明の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物を光半導体封止用樹脂組成物（封止剤）や光半導体装置のリフレクター形成用樹脂組成物として使用した場合には、高温下における通電特性、耐熱衝撃性、及び耐吸湿リフロー性に優れた高品質の光半導体装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の光半導体装置の一実施形態を示す概略図である。左側の図（a）は斜視図であり、右側の図（b）は断面図である。

30

【図2】実施例のはんだ耐熱性試験における光半導体装置の表面温度プロファイル（二度の加熱処理のうち一方の加熱処理における温度プロファイル）の一例である。

【発明を実施するための形態】

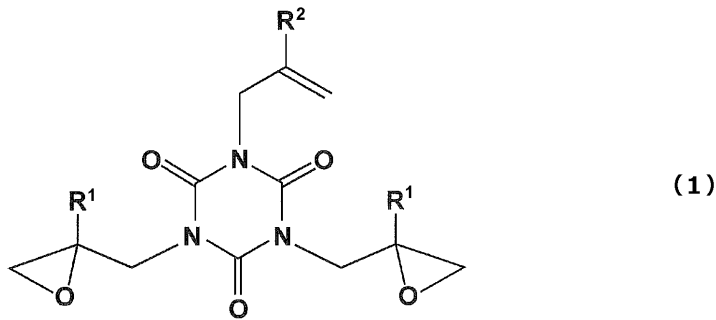
【0024】

<光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物>

本発明の光学材料用硬化性エポキシ樹脂組成物（単に「本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物」や「硬化性エポキシ樹脂組成物」と称する場合がある）は、脂環式エポキシ化合物（A）と、下記式（1）で表されるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）（単に「モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）」と称する場合がある）と、分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導體（C）（単に「シロキサン誘導體（C）」と称する場合がある）とを必須成分として含み、シロキサン誘導體（C）が後述の特定のシロキサン誘導體であることを特徴とする組成物（硬化性組成物）である。

40

【化5】



10

【0025】

[脂環式エポキシ化合物(A)]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物(A)は、分子内(一分子中)に脂環(脂肪族環)構造とエポキシ基(オキシランル基)とを少なくとも有する化合物である。脂環式エポキシ化合物(A)としては、具体的には、(i)脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基(脂環エポキシ基)を有する化合物、(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。なお、脂環式エポキシ化合物(A)には、後述の分子内に2以上のエポキシ基を有するシロキサン誘導體(C)は含まれない。

20

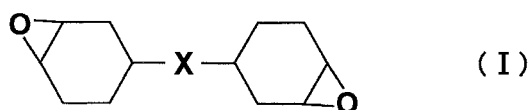
【0026】

上述の(i)脂環エポキシ基を有する化合物としては、公知乃至慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。中でも、上記脂環エポキシ基としては、シクロヘキセンオキシド基が好ましい。

【0027】

上述の(i)脂環エポキシ基を有する化合物としては、硬化物の透明性、耐熱性の観点で、シクロヘキセンオキシド基を有する化合物が好ましく、特に、下記式(I)で表される化合物(脂環式エポキシ化合物)が好ましい。

【化6】



30

【0028】

上記式(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、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(I)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てもよい。

40

【0029】

上記式(I)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)ビスシクロヘキシル等が挙げられる。

【0030】

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

50

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二価のシクロアルキレン基（シクロアルキリデン基を含む）等が挙げられる。

【0031】

上記炭素 - 炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基（「エポキシ化アルケニレン基」と称する場合がある）におけるアルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、プロペニレン基、1 - ブテニレン基、2 - ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基等の炭素数2 ~ 8の直鎖又は分岐鎖状のアルケニレン基等が挙げられる。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。

10

【0032】

上記連結基Xとしては、特に、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、-CO-、-O-CO-O-、-COO-、-O-、-CONH-、エポキシ化アルケニレン基；これらの基が複数個連結した基；これらの基の1又は2以上と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。

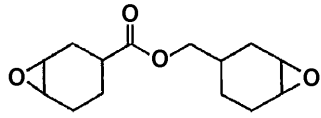
【0033】

上記式(I)で表される化合物の代表的な例としては、下記式(I-1) ~ (I-10)で表される化合物、ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、1, 2 - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン - 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、2, 2 - ビス(3, 4 - エポキシシクロヘキサン - 1 - イル)プロパン等が挙げられる。なお、下記式(I-5)、(I-7)中のl、mは、それぞれ1 ~ 30の整数を表す。下記式(I-5)中のRは炭素数1 ~ 8のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、s - ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基等の直鎖又は分岐鎖状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(I-9)、(I-10)中のn₁ ~ n₆は、それぞれ1 ~ 30の整数を示す。

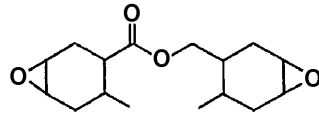
20

30

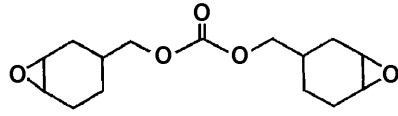
【化 7】



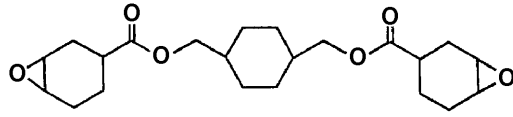
(I-1)



(I-2)

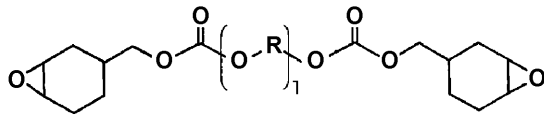


(I-3)

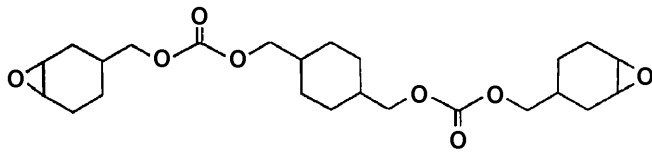


(I-4)

10

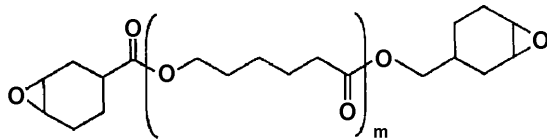


(I-5)



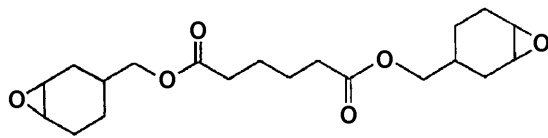
(I-6)

20



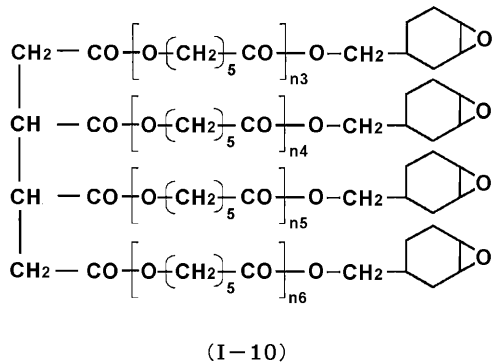
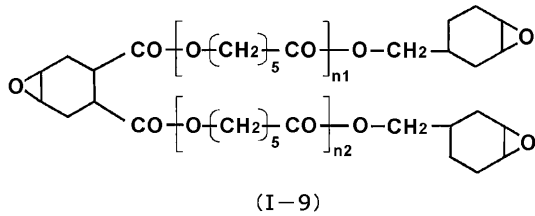
(I-7)

30



(I-8)

【化 8】



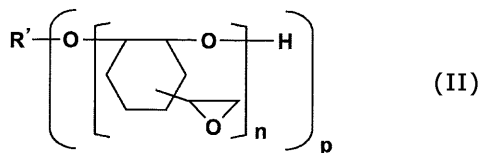
10

20

【 0 0 3 4 】

上述の (i i) 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 (I I) で表される化合物等が挙げられる。

【化 9】



【 0 0 3 5 】

式 (I I) 中、 R' は、構造式上、 p 価のアルコールから p 個の水酸基 ($-OH$) を除いた基 (p 価の有機基) であり、 p 、 n はそれぞれ自然数を表す。 p 価のアルコール [$R'(OH)_p$] としては、例えば、2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノール等の多価アルコール (炭素数 1 ~ 15 のアルコール等) 等が挙げられる。 p は 1 ~ 6 が好ましく、 n は 1 ~ 30 が好ましい。 p が 2 以上の場合、それぞれの () 内 (外側の括弧内) の基における n は同一でもよいし、異なってもよい。上記式 (I I) で表される化合物としては、具体的には、2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノールの 1, 2 - エポキシ - 4 - (2 - オキシラニル) シクロヘキサン付加物 [例えば、商品名「EHP E 3 1 5 0」((株) ダイセル製) 等] 等が挙げられる。

30

【 0 0 3 6 】

本発明の硬化性エポキシ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使用することもできる。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 2 0 2 1 P」、「セロキサイド 2 0 8 1」(以上、(株) ダイセル製) 等の市販品を入手することもできる。

40

【 0 0 3 7 】

脂環式エポキシ化合物 (A) としては、上記式 (I - 1) で表される化合物 [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 ; 例えば、商品名「セロキサイド 2 0 2 1 P」((株) ダイセル製) 等] が特に好ましい。

【 0 0 3 8 】

50

本発明の硬化性エポキシ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、硬化性エポキシ樹脂組成物(100重量%)に対して、2~80重量%が好ましく、より好ましくは2~70重量%、さらに好ましくは2~60重量%である。脂環式エポキシ化合物(A)の含有量を上記範囲に制御することにより、硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化性がより向上したり、硬化物の耐熱性や機械強度がより向上する傾向がある。

【0039】

本発明の硬化性エポキシ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(全エポキシ化合物;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、1~90重量%が好ましく、より好ましくは5~80重量%、さらに好ましくは5~70重量%である。脂環式エポキシ化合物(A)の割合を1重量%以上とすることにより、硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化性がより向上したり、硬化物の耐熱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)の割合を90重量%以下とすることにより、硬化物の耐衝撃性や耐リフロー性がより向上する傾向がある。

10

【0040】

[モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物におけるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)は、上記式(1)で表される化合物である。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物がモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)を含むことにより、主に、硬化物の耐衝撃性(特に、耐熱衝撃性)、耐リフロー性(特に、耐吸湿リフロー性)が向上する。

20

【0041】

上記式(1)中、 R^1 及び R^2 は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を示す。炭素数1~8のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。中でも、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1~3の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。上記式(1)中の R^1 及び R^2 は、水素原子であることが特に好ましい。

【0042】

モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)の代表的な例としては、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、1-アリル-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ジグリシジルイソシアヌレート、1-(2-メチルプロペニル)-3,5-ビス(2-メチルエポキシプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。

30

【0043】

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

【0044】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物においてモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(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で使用することもできる。また、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)は、周知乃至慣用の製造方法により得ることもできるし、市販品を入手することもできる。

40

【0045】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物におけるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量(100重量%)に対して、1~80重量%が好ましく、より好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%である。上記含有量を1重量%以上とすることにより、硬化物の耐衝撃性や耐リフロー性がより向上する傾向がある。一方、上記含有量を80重量%以下とすることにより、硬化性エポキシ

50

樹脂組成物におけるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)の溶解性が良好に確保されるため、硬化物の耐衝撃性や耐リフロー性がより向上する傾向がある。

【0046】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物(A)100重量部に対するモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)の割合は、特に限定されないが、10~150重量部が好ましく、より好ましくは15~115重量部、さらに好ましくは20~110重量部である。上記割合を10重量部以上とすることにより、硬化物の耐衝撃性や耐リフロー性がより向上する傾向がある。一方、上記割合を150重量部以下とすることにより、硬化性エポキシ樹脂組成物におけるモノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)の溶解性が良好に確保されるため、硬化物の耐衝撃性や耐リフロー性がより向上する傾向がある。

10

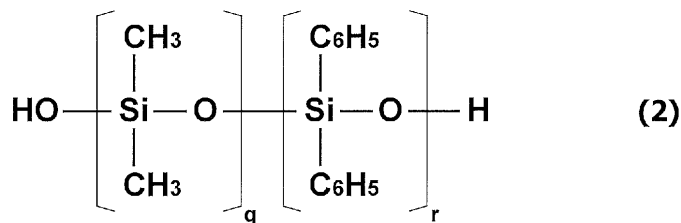
【0047】

[シロキサン誘導体(C)]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物におけるシロキサン誘導体(C)は、分子内に2以上のエポキシ基を有し、シロキサン結合(-Si-O-Si-)により構成された分子構造を有する化合物(シロキサン誘導体)である。中でも、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物におけるシロキサン誘導体(C)は、下記式(2)で表されるシラノール末端シリコンオイル(a)(単に「シラノール末端シリコンオイル(a)」と称する場合があります)存在下で、下記式(3)で表されるアルコキシシラン化合物(b)(単に「アルコキシシラン化合物(b)」と称する場合があります)を、塩基性触媒の存在下で水を添加して加水分解・縮合させて得られるシロキサン誘導体である。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物はこのようなシロキサン誘導体(C)を含むことにより、主に、優れた耐リフロー性(特に、耐吸湿リフロー性)を発揮する。

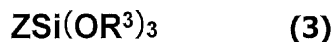
20

【化10】



30

【化11】



【0048】

シロキサン誘導体(C)は、通常、シラノール末端シリコンオイル(a)に由来する直鎖状の構造と、アルコキシシラン化合物(アルコキシシラン化合物(b)及び後述のアルコキシシラン化合物(c))の縮合物であるシルセスキオキサンに由来する分岐鎖状の構造とを有し、全体として分岐鎖状の構造を有する。

【0049】

式(2)中、qは平均値で1~140を示し、1~70が好ましく、より好ましくは2~55、さらに好ましくは2~40である。q(平均値)が1以上であることにより、硬化物が硬くなり過ぎることなく、優れた耐衝撃性及び耐リフロー性を発揮する。一方、q(平均値)が140以下であることにより、硬化物が柔らかくなり過ぎることなく、優れた機械物性を発揮する。

40

【0050】

式(2)中、rは平均値で1~55を示し、1~30が好ましく、より好ましくは1~25、さらに好ましくは1~20である。r(平均値)が1以上であることにより、硬化物が硬くなり過ぎることなく、優れた耐衝撃性及び耐リフロー性を発揮する。一方、r(平均値)が55以下であることにより、硬化物の耐熱性及び耐光性がより向上する。

50

【0051】

式(2)中のqとrの合計(q+r)は平均値で2~140を示し、2~70が好ましく、より好ましくは2~55、さらに好ましくは3~40である。q+r(平均値)が2以上であることにより、硬化物が硬くなり過ぎることなく、優れた耐衝撃性及び耐リフロー性を発揮する。一方、q+r(平均値)が140以下であることにより、硬化物が柔らかくなり過ぎることなく、優れた機械物性を発揮する。

【0052】

式(2)におけるqとrの割合(q/r)は、特に限定されないが、1/99~99/1が好ましく、より好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは20/80~80/20である。qとrの割合を上記範囲に制御することにより、硬化物の耐衝撃性及び耐リフロー性がより向上する傾向がある。

10

【0053】

なお、式(2)中のC₆H₅は、フェニル基を示す。また、式(2)中のジメチルシロキシ単位とジフェニルシロキシ単位の配列(重合形態)は特に限定されず、ランダム型(ランダム重合形態)であってもよいし、ブロック型(ブロック重合形態)であってもよい。

【0054】

シラノール末端シリコーンオイル(a)の重量平均分子量(M_w)は、特に限定されないが、300~10000が好ましく、より好ましくは400~5000、さらに好ましくは400~4000、特に好ましくは400~3000である。重量平均分子量が300以上であることにより、硬化物の耐リフロー性がより向上する傾向がある。一方、重量平均分子量が10000以下であることにより、硬化物の透明性がより向上する傾向がある。なお、上記重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により下記条件で測定される標準ポリスチレン換算の分子量より算出される値である。

20

GPC測定装置：(株)島津製作所製

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804(3本)

流速：1.0ml/分

カラム温度：40

溶剤：テトラヒドロフラン

検出器：示差屈折検出器(RI)

【0055】

シラノール末端シリコーンオイル(a)の25における動粘度は、特に限定されないが、10~4000cStが好ましく、より好ましくは100~3500cStである。25における動粘度を10cSt以上とすることにより、硬化性エポキシ樹脂組成物の粘度が低くなり過ぎることなく、取り扱い性及び作業性がより向上する傾向がある。一方、25における動粘度を4000cSt以下とすることにより、粘度が高くなり過ぎることなく、取り扱い性及び作業性がより向上する傾向がある。

30

【0056】

シラノール末端シリコーンオイル(a)としては、例えば、商品名「YF3804」(モメンティブ社製)、商品名「PDS-0332」、「PDS-1615」(以上、Gelest社製)等の市販品を用いることもできる。

40

【0057】

なお、シロキサン誘導体(C)の原料としてシラノール末端シリコーンオイル(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使用することもできる。

【0058】

式(3)中、Zは、エポキシ基を有する有機基を示す。エポキシ基を有する有機基としては、公知乃至慣用のものが挙げられ、特に限定されないが、例えば、-グリシドキシエチル基、-グリシドキシプロピル基、-グリシドキシブチル基等の、炭素数1~4のアルキル基(C₁₋₄アルキル基)の水素原子の少なくとも1つがグリシドキシ基で置換された基(グリシドキシ基置換C₁₋₄アルキル基);グリシジル基;- (3,4-エポ

50

キシシクロヘキシル)エチル基、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピル基、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)プロピル基、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ブチル基、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)ペンチル基等の、 C_{1-5} アルキル基の水素原子の少なくとも1つがオキシラン環を有する C_{5-8} シクロアルキル基(脂環エポキシ基)で置換された基(エポキシ基含有 C_{5-8} シクロアルキル基置換 C_{1-5} アルキル基)等が挙げられる。中でも、グリシドキシ基置換 C_{1-3} アルキル基(例えば、
 - グリシドキシエチル基、
 - グリシドキシプロピル基)、エポキシ基含有 C_{5-8} シクロアルキル基置換 C_{1-3} アルキル基(例えば、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基)が好ましく、より好ましくは
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチル基である。

10

【0059】

式(3)中、 R^3 は、同一又は異なって、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数3~10のシクロアルキル基を示す。炭素数1~10のアルキル基としては、公知乃至慣用のものが挙げられ、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。炭素数3~10のシクロアルキル基としては、公知乃至慣用のものが挙げられ、特に限定されないが、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、シラノール末端シリコンオイル(a)との相溶性、反応性等の観点から、メチル基、エチル基が好ましく、より好ましくはメチル基である。

20

【0060】

アルコキシシラン化合物(b)としては、具体的には、例えば、
 - グリシドキシエチルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシエチルトリエトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
 - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン等が挙げられる。中でも、
 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランが好ましい。

【0061】

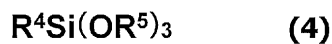
なお、シロキサン誘導体(C)の原料としてアルコキシシラン化合物(b)は、一種を単独で使用することもできるし、二種以上を組み合わせて使用することもできる。

30

【0062】

シロキサン誘導体(C)の原料としては、上述のシラノール末端シリコンオイル(a)及びアルコキシシラン化合物(b)の他、例えば、下記式(4)で表されるアルコキシシラン化合物(c)(単に「アルコキシシラン化合物(c)」と称する場合がある)等を併用することもできる。アルコキシシラン化合物(c)を併用することにより、硬化性エポキシ樹脂組成物におけるシロキサン誘導体(C)の相溶性、硬化物の耐熱性、耐光性、低透湿性、低ガス透過性等の各種特性を調節することができる場合がある。

【化12】



40

【0063】

式(4)中、 R^4 は、メチル基又はフェニル基を示す。

【0064】

式(4)中、 R^5 は、同一又は異なって、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数3~10のシクロアルキル基を示す。炭素数1~10のアルキル基としては、公知乃至慣用のものが挙げられ、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の直鎖又は分岐鎖状のアルキル基が挙げられる。炭素数3~10のシクロアルキル基としては、公知乃至慣用のものが挙げられ、特に限定されないが、例えば、シク

50

ロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。中でも、シラノール末端シリコーンオイル（a）との相溶性、反応性等の観点から、メチル基、エチル基が好ましい。

【0065】

アルコキシシラン化合物（c）としては、具体的には、例えば、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等が挙げられる。中でも、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシランが好ましい。

【0066】

なお、シロキサン誘導体（C）の原料としてアルコキシシラン化合物（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ることもできる。

10

【0067】

アルコキシシラン化合物（c）の使用量は、特に限定されないが、アルコキシシラン化合物（b）とアルコキシシラン化合物（c）の使用量の合計（100モル%）に対して、5～70モル%が好ましく、より好ましくは5～50モル%、さらに好ましくは10～40モル%である。アルコキシシラン化合物（c）の使用量を70モル%以下とすることにより、硬化物の架橋密度が低くなりすぎず、良好な機械特性や耐衝撃性を発揮する傾向がある。

【0068】

シラノール末端シリコーンオイル（a）、アルコキシシラン化合物（b）、及びアルコキシシラン化合物（c）の反応比率は、特に限定されないが、アルコキシシラン化合物（b）及びアルコキシシラン化合物（c）のアルコキシ基の当量比を、シラノール末端シリコーンオイル（a）のシラノール基1当量に対して、1.5～200とすることが好ましく、より好ましくは2～200、さらに好ましくは2～100である。上記当量比を200以下とすることにより、硬化物が硬くなりすぎず、良好な耐衝撃性や耐リフロー性を発揮する傾向がある。

20

【0069】

シロキサン誘導体（C）は、上述のように、シラノール末端シリコーンオイル（a）の存在下、アルコキシシラン化合物（b）（必要に応じて、さらにアルコキシシラン化合物（c）等）を、塩基性触媒の存在下で水を添加して加水分解・縮合（加水分解及び縮合）させることによって、得られる。

30

【0070】

より具体的には、シロキサン誘導体（C）の製造方法として、例えば、シラノール末端シリコーンオイル（a）と、アルコキシシラン化合物（b）と、必要に応じてアルコキシシラン化合物（c）と、塩基性触媒とを反応容器に仕込み、ここに水を添加して、必要に応じて加熱する方法等が挙げられる。但し、この方法には限定されない。なお、以下の説明においては、アルコキシシラン化合物（b）、並びに、アルコキシシラン化合物（b）及びアルコキシシラン化合物（c）を「アルコキシシラン化合物」と総称する場合がある。

【0071】

上述のシラノール末端シリコーンオイル（a）の存在下におけるアルコキシシラン化合物の加水分解・縮合反応における水の添加は、一括添加であってもよいし、逐次添加であってもよい。なお、上記「逐次添加」とは、連続的添加（一定時間かけて添加する態様）又は断続的添加（複数回に分けて分割添加する態様）を意味する。逐次添加の態様としては、例えば、滴下の態様等が挙げられる。

40

【0072】

上記加水分解・縮合反応を加熱して進行させる場合、加熱はどの時点で行ってもよい。例えば、原料を反応容器に仕込む前の段階、原料を反応容器に仕込む途中の段階、水を添加する前の段階、水を添加した後の段階等のいずれの段階で加熱することもできる。特に、上記加水分解・縮合反応を均一に進行させる観点では、水を添加した後の段階で加熱することが好ましい。なお、加熱を行うことにより、後述の反応温度に制御することが好ま

50

しい。

【0073】

上記加水分解・縮合反応は、上述のように塩基性触媒の存在下で進行させる。塩基性触媒としては、公知乃至慣用のものを使用することができ、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウム等）、アルカリ金属炭酸塩又は炭酸水素塩（炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等）等の無機塩基；アンモニア、トリエチルアミン、ジエチレントリアミン、*n*-ブチルアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド等の有機塩基等が挙げられる。中でも、触媒除去が容易である点で無機塩基が好ましく、より好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである。塩基性触媒の使用量（添加量）は、特に限定されないが、反応系中のアルコキシシラン化合物の全量100重量部に対して、0.001～50重量部が好ましく、より好ましくは0.01～40重量部である。なお、塩基性触媒を反応系中に添加する態様は特に限定されず、そのまま添加することもできるし、溶剤に溶解又は分散させた状態で添加することもできる。中でも、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等）に溶解させた状態で添加することが好ましい。

10

【0074】

上記加水分解・縮合反応は、溶剤の存在下、非存在下のいずれにおいても実施することができる。溶剤はいずれの段階においても反応系中に添加することができる。溶剤としては、原料を溶解させることができるものを好ましく使用でき、特に限定されないが、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等の非プロトン性極性溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、ブタン酸イソプロピル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類；ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン等の炭化水素類等が挙げられる。中でも、アルコール類が好ましく、より好ましくはメタノール、エタノールである。溶剤の使用量は、特に限定されないが、シラノール末端シリコンオイル（a）及びアルコキシシラン化合物の全量100重量部に対して、0～900重量部の範囲から適宜選択できる。

20

【0075】

上記加水分解・縮合反応を行う温度（反応温度）は、特に限定されないが、20～160が好ましく、より好ましくは40～140、さらに好ましくは50～150である。また、上記反応を行う時間（反応時間）は、特に限定されないが、1～40時間が好ましく、より好ましくは5～30時間である。

30

【0076】

上記加水分解・縮合反応の終了後は、必要に応じて反応のクエンチを行ったり、触媒を除去することができる。クエンチの方法としては中和反応等が挙げられ、触媒除去の方法としては水洗や吸着剤（例えば、活性炭等）による除去等が挙げられる。

【0077】

上記加水分解・縮合反応により生成させたシロキサン誘導体（C）は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィー等の公知乃至慣用の分離手段により、又はこれらを組み合わせた分離手段等により分離精製できる。

40

【0078】

シロキサン誘導体（C）の分子量は、特に限定されないが、例えば、重量平均分子量（*M_w*）が800～20000であることが好ましく、より好ましくは1000～10000、さらに好ましくは1500～6000である。重量平均分子量が800以上であることにより、硬化物の耐熱性がより向上する傾向がある。一方、重量平均分子量が2000以下であることにより、硬化性エポキシ樹脂組成物を調製する際の作業性がより向上する傾向がある。シロキサン誘導体（C）の分子量は、シラノール末端シリコンオイル（a）とアルコキシシラン化合物の当量比、シラノール末端シリコンオイル（a）の分子量、反応時の水の添加量、反応時間、反応温度等によって調整することができる。なお、

50

上記重量平均分子量は、GPCにより下記条件で測定される標準ポリスチレン換算の分子量より算出される値である。

GPC測定装置：(株)島津製作所製

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-804(3本)

流速：1.0ml/分

カラム温度：40

溶剤：テトラヒドロフラン

検出器：示差屈折検出器(RI)

【0079】

シロキサン誘導体(C)のエポキシ当量(JIS K7236に記載の方法で測定されるエポキシ当量)は、特に限定されないが、180~1600g/eqが好ましく、より好ましくは180~1000g/eq、さらに好ましくは180~900g/eqである。エポキシ当量が180g/eq以上であることにより、硬化物が硬くなりすぎず、耐衝撃性がより向上する傾向がある。一方、エポキシ当量が1600g/eq以下であることにより、硬化物の機械物性がより向上する傾向がある。

10

【0080】

シロキサン誘導体(C)は、25で流動性を有する液状を呈するものであってもよい。また、シロキサン誘導体(C)の粘度(E型粘度計で測定される25における粘度)は、特に限定されないが、50~50000mPa・sが好ましく、より好ましくは100~50000mPa・s、さらに好ましくは100~40000mPa・sである。粘度が50mPa・s以上であることにより、特に後述の光半導体封止用樹脂組成物としてより好ましく使用できる傾向がある。一方、粘度が50000mPa・s以下であることにより、取り扱い性や作業性がより向上する傾向がある。

20

【0081】

シロキサン誘導体(C)中のシルセスキオキサン由来の3つの酸素原子に結合しているケイ素原子の全ケイ素原子に対する割合は、特に限定されないが、5~50モル%が好ましく、より好ましくは8~30モル%、さらに好ましくは10~20モル%である。上記割合が5モル%以上であることにより、硬化物が柔らかくなり過ぎず、硬化物のタックがより低減され、耐傷付き性がより向上する傾向がある。一方、上記割合が50モル%以下であることにより、硬化物が硬くなり過ぎず、耐衝撃性がより向上する傾向がある。上記割合は、原料であるシラノール末端シリコンオイル(a)とアルコキシシラン化合物との当量比で決定することができる。なお、上記割合は、¹H-NMRスペクトル、²⁹Si-NMRスペクトル、元素分析等の分析手段によって算出することができる。

30

【0082】

なお、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物においてシロキサン誘導体(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ることもできる。

【0083】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物におけるシロキサン誘導体(C)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量(100重量%)に対して、1~99重量%が好ましく、より好ましくは1~95重量%、さらに好ましくは5~90重量%である。上記含有量を1重量%以上とすることにより、硬化物の耐リフロー性(特に、耐吸湿リフロー性)がより向上する傾向がある。一方、上記含有量を99重量%以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐光性がより向上する傾向がある。

40

【0084】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における脂環式エポキシ化合物(A)100重量部に対するシロキサン誘導体(C)の割合は、特に限定されないが、10~1500重量部が好ましく、より好ましくは20~1200重量部、さらに好ましくは20~1000重量部である。上記割合を10重量部以上とすることにより、硬化物の耐リフロー性(特に、耐吸湿リフロー性)がより向上する傾向がある。一方、上記割合を1500重量

50

部以下とすることにより、硬化物の耐熱性、耐光性がより向上する傾向がある。

【0085】

本発明の硬化性エポキシ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％）に対する、脂環式エポキシ化合物（A）、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）、及びシロキサン誘導体（C）の合計量の割合は、特に限定されないが、70重量％以上（例えば、70～100重量％）が好ましく、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、特に好ましくは95重量％以上である。上記割合を上記範囲に制御することにより、硬化物の耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性をいっそう高いレベルで共立させることができる傾向がある。

【0086】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述の必須成分の他にも、例えば、さらに硬化剤（D）及び硬化促進剤（E）を含んでいてもよい。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述の必須成分の他にも、例えば、さらに硬化触媒（F）を含んでいてもよい。

【0087】

[硬化剤（D）]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化剤（D）は、脂環式エポキシ化合物（A）、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物（B）、シロキサン誘導体（C）等のエポキシ基を有する化合物と反応することにより、硬化性エポキシ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（D）としては、エポキシ樹脂用硬化剤として公知乃至慣用の硬化剤を使用することができ、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。

【0088】

硬化剤（D）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、取り扱い性の観点で、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、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化剤（D）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。

【0089】

硬化剤（D）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、トリエチレントトラミン、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

10

20

30

40

50

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、ピ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。

【0090】

硬化剤(D)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。

10

【0091】

硬化剤(D)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。

【0092】

硬化剤(D)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。

20

30

【0093】

硬化剤(D)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。

【0094】

硬化剤(D)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。

【0095】

中でも、硬化剤(D)としては、硬化物の耐熱性、透明性の観点で、酸無水物類(酸無水物系硬化剤)が好ましい。なお、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において硬化剤(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て使用することもできる。また、硬化剤(D)としては、市販品を使用することもできる。例えば、酸無水物類の市販品としては、商品名「リカシッド MH-700」、「リカシッド MH-700F」(以上、新日本理化(株)製)；商品名「HN-5500」(日立化成工業(株)製)等が挙げられる。

40

【0096】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化剤(D)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物(例えば、脂環式エポキシ化合物(A)、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)、シロキサン誘導体(C))の全量100重量部に対して、50~200重量部が好ま

50

しく、より好ましくは80～150重量部である。より具体的には、硬化剤(D)として酸無水物類を使用する場合、本発明の硬化性エポキシ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ことが好ましい。硬化剤(D)の含有量を50重量部以上とすることにより、硬化を十分に進行させることができ、硬化物の強靱性がより向上する傾向がある。一方、硬化剤(D)の含有量を200重量部以下とすることにより、より着色が抑制され、色相に優れた硬化物が得られる傾向がある。

【0097】

[硬化促進剤(E)]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化促進剤(E)は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤(D)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(E)としては、公知乃至慣用の硬化促進剤を使用でき、特に限定されないが、例えば、1,8-ジアザビスクロ[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-ジアザビスクロ[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、トリス(ジメトキシ)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、オクチル酸スズ、ステアリン酸亜鉛等の有機金属塩；アルミニウムアセチルアセトン錯体等の金属キレート等が挙げられる。

10

20

【0098】

なお、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において硬化促進剤(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て使用することもできる。また、硬化促進剤(E)としては、商品名「U-CAT SA 506」、「U-CAT SA 102」、「U-CAT 5003」、「U-CAT 18X」、「U-CAT 12XD」(開発品)(以上、サンプロ(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。

30

40

【0099】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化促進剤(E)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるエポキシ基を有する化合物の全量100重量部に対して、0.01～5重量部が好ましく、より好ましくは0.03～3重量部、さらに好ましくは0.03～2重量部である。硬化促進剤(E)の含有量を0.01重量部以上とすることにより、いっそう効率的な硬化促進効果が得られる傾向がある。一方、硬化促進剤(E)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、色相に優れた硬化物が得られる傾向がある。

【0100】

[硬化触媒(F)]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化触媒(F)は、脂環式エポキシ化合物(A)、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート化合物(B)、シロキサン誘導体(C)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、硬化性エポキシ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(F)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。

50

【0101】

硬化触媒（F）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。

10

【0102】

硬化触媒（F）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、アリアルヨードニウム塩、アリアルスルホニウム塩、アレン-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」（スリーエム製）；商品名「UVE1014」（G.E.製）；商品名「サンエイドSI-60L」、「サンエイドSI-80L」、「サンエイドSI-100L」、「サンエイドSI-110L」、「サンエイドSI-150L」（以上、三新化学工業（株）製）；商品名「CG-24-61」（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。

20

30

【0103】

硬化触媒（F）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。

40

【0104】

硬化触媒（F）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。

【0105】

硬化触媒（F）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

50

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。

【0106】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において硬化触媒(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。なお、上述のように、硬化触媒(F)としては市販品を使用することもできる。

【0107】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における硬化触媒(F)の含有量(配合量)は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれるカチオン重合性化合物の全量100重量部に対して、0.01~15重量部が好ましく、より好ましくは0.01~12重量部、さらに好ましくは0.05~10重量部、特に好ましくは0.05~8重量部である。硬化触媒(F)を上記範囲内で使用することにより、硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化速度が速くなり、硬化物の耐熱性及び透明性がバランスよく向上する傾向がある。

【0108】

[白色顔料]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、白色顔料を含んでいてもよい。例えば、白色顔料を含むことにより、その硬化物に対して高い光反射性が付与される。従って、特に本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を後述の光半導体装置のリフレクター形成用樹脂組成物として用いる場合には、白色顔料を多く含むことが好ましい。白色顔料としては、公知乃至慣用の白色顔料を使用することができ、特に限定されないが、例えば、ガラス、クレー、雲母、タルク、カオリナイト(カオリン)、ハロイサイト、ゼオライト、酸性白土、活性白土、ペーマイト、擬ペーマイト、無機酸化物、アルカリ土類金属塩等の金属塩等の無機白色顔料；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。

【0109】

上記無機酸化物としては、例えば、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(ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン)、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化ケイ素(二酸化ケイ素)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。

【0110】

上記中空粒子としては、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、シリコーン系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニリデン系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂、フェノール系樹脂、スチレン-共役ジエン系樹脂、アクリル-共役ジエン系樹脂、オレフィン系樹脂等のポリマー(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、硬化物の反射率向上の観点では、屈折

10

20

30

40

50

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。

【0111】

なお、白色顔料は、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、硬化性エポキシ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。

【0112】

中でも、白色顔料としては、入手性、耐熱性、耐光性の観点で、無機酸化物、無機中空粒子が好ましく、より好ましくは酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化アンチモン、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、及び無機中空粒子からなる群より選ばれた一種以上の白色顔料である。特に、白色顔料としては、より高い屈折率を有する点で、酸化チタンが好ましい。

10

【0113】

白色顔料の形状は、特に限定されないが、例えば、球状、破碎状、繊維状、針状、鱗片状、ウィスカー状等が挙げられる。中でも、白色顔料の分散性の観点で、球状の白色顔料が好ましく、特に真球状の白色顔料（例えば、アスペクト比が1.2以下の球状の白色顔料）が好ましい。

【0114】

白色顔料の中心粒径は、特に限定されないが、硬化物の光反射性向上の観点で、0.1~50 μ mが好ましい。特に、白色顔料として無機酸化物を用いる場合、該無機酸化物の中心粒径は、特に限定されないが、0.1~50 μ mが好ましく、より好ましくは0.1~30 μ m、さらに好ましくは0.1~20 μ m、特に好ましくは0.1~10 μ m、最も好ましくは0.1~5 μ mである。一方、白色顔料として中空粒子（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 μ mが好ましく、より好ましくは0.1~30 μ mである。なお、上記中心粒径は、レーザー回折・散乱法で測定した粒度分布における積算値50%での粒径（メディアン径）を意味する。

20

【0115】

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

30

40

50

- 10」、「KA-15」、「KA-20」、「STT-65C-S」、「STT-30EHJ」（以上、チタン工業（株）製）等のアナターゼ型酸化チタン等が使用できる。

【0116】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物において白色顔料は、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て使用することもできる。

【0117】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物における白色顔料の含有量（配合量）は、特に限定されないが、硬化性エポキシ樹脂組成物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、0～1000重量部が好ましく、より好ましくは80～500重量部、さらに好ましくは90～400重量部、特に好ましくは100～380重量部である。白色顔料の含有量を80重量部以上とすることにより、硬化物の光反射性がより高くなる傾向がある。一方、白色顔料の含有量を1000重量部以下とすることにより、硬化物が良好な耐衝撃性を有する傾向がある。

10

【0118】

[添加剤]

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記以外にも、本発明の効果を損なわない範囲内で各種添加剤を含んでいてもよい。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、粘度や透明性を損なわない範囲内で、シリコン系やフッ素系消泡剤、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、シリカ、アルミナ等の無機充填剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体（例えば、YAG系蛍光体微粒子、シリケート系蛍光体微粒子等の無機蛍光体微粒子等）、離型剤、ゴム粒子（例えば、コアシェル構造を有するゴム粒子等）等の慣用の添加剤を使用することができる。

20

【0119】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、特に限定されないが、必要に応じて加熱した状態で、上記の各成分を攪拌・混合することにより調製することができる。なお、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、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、ピーズミル、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。

30

【0120】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の25における粘度は、特に限定されないが、60～60000mPa・sが好ましく、より好ましくは100～55000mPa・s、さらに好ましくは150～50000mPa・sである。25における粘度を60mPa・s以上とすることにより、注型時の作業性が向上する傾向がある。一方、25における粘度を60000mPa・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。特に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が後述の光半導体封止用樹脂組成物である場合、その25における粘度は、60～60000mPa・sが好ましく、より好ましくは100～55000mPa・s、さらに好ましくは150～50000mPa・sである。また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物が後述の光半導体装置のリフレクター形成用樹脂組成物である場合、その25における粘度は、1～500Pa・sが好ましく、より好ましくは1～300Pa・s、さらに好ましくは5～300Pa・sである。なお、上記粘度は、主に、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の組成を選択することにより制御できる。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の25における粘度は、デジタル粘度計（型番「DVU-EII

40

50

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の条件で測定される。

【0121】

<硬化物>

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させることにより、耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性に優れた硬化物(本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を「本発明の硬化物」と称する場合がある)を得ることができる。硬化の手段としては、加熱処理や光照射処理等の公知乃至慣用の手段を利用できる。加熱により硬化させる際の温度(硬化温度)は、特に限定されないが、45～200が好ましく、より好ましくは50～190、さらに好ましくは55～180である。また、硬化の際に加熱する時間(硬化時間)は、特に限定されないが、30～600分が好ましく、より好ましくは45～540分、さらに好ましくは60～480分である。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限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樹脂成分の分解が起きる場合があるので、いずれも好ましくない。硬化条件は種々の条件に依存するが、例えば、硬化温度を高くした場合は硬化時間を短く、硬化温度を低くした場合は硬化時間を長くする等により、適宜調整することができる。また、硬化は、一段階で行うこともできるし、二段階以上の多段階で行うこともできる。

10

【0122】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、上述のように、光学材料用の(光学材料を形成する用途に用いられる)硬化性エポキシ樹脂組成物である。光学材料とは、光拡散性、光透過性、光反射性等の各種の光学的機能を発現する材料である。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物を使用することで、本発明の硬化物(光学材料)を少なくとも含む光学部材が得られる。なお、当該光学部材は、本発明の硬化物のみから構成されたものであってもよいし、本発明の硬化物が一部のみで使用されたものであってもよい。光学部材としては、光拡散性、光透過性、光反射性等の各種の光学的機能を発現する部材や、上記光学的機能を利用した装置や機器を構成する部材等が挙げられ、特に限定されず、例えば、光半導体装置、有機EL装置、接着剤、電気絶縁材、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基板、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリ、光ピックアップセンサー等の各種用途において使用される公知乃至慣用の光学部材が例示される。

20

30

【0123】

本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、例えば、光半導体封止用樹脂組成物として好ましく使用できる。即ち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、光半導体装置における光半導体素子を封止するための組成物(光半導体装置における光半導体素子の封止剤)として好ましく使用できる。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物(光半導体封止用樹脂組成物)を用いて、該硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置(本発明の光半導体装置)が得られる。光半導体素子の封止は、例えば、上述の方法で調製した硬化性エポキシ樹脂組成物を所定の成形型内に注入し、所定の条件で加熱硬化して行うことができる。硬化温度と硬化時間は、硬化物の調製時と同様の範囲で適宜設定することができる。上述の本発明の光半導体装置は、特に、高温下における通電特性、耐熱衝撃性、及び耐吸湿リフロー性に優れ、高い品質と耐久性とを有する。なお、本明細書において「本発明の光半導体装置」とは、光半導体装置の構成部材(例えば、封止材、リフレクター、ダイボンディング材等)の少なくとも一部に本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物が使用された光半導体装置を意味する。

40

【0124】

また、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、例えば、光半導体装置のリフレクター(光反射部材)形成用樹脂組成物としても好ましく使用できる。即ち、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物は、光半導体装置におけるリフレクターを形成するための組成物としても好ましく使用できる。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物をリフレクター形成用樹脂組成

50

物として用いて、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により形成されたリフレクターを備える光半導体装置（本発明の光半導体装置）が得られる。上記リフレクターは、耐熱性、耐光性、耐衝撃性、及び耐リフロー性に優れるため反射率の低下が生じにくい。このため、上記リフレクターを備える本発明の光半導体装置は、特に、高出力、高輝度の光半導体素子を備える場合であっても光度が経時で低下しにくく、高い信頼性を発揮できる。なお、上記リフレクターを形成する方法としては、公知乃至慣用の成形方法を利用することができ、特に限定されないが、例えば、トランスファー成形、コンプレッション成形、インジェクション成形、L I M成形（インジェクション成形）、ディスペンスによるダム成形等の方法が挙げられる。

【0125】

本発明の光半導体装置は、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物（封止材）により光半導体素子が封止され、かつ、本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により形成されたリフレクターを備える光半導体装置であってもよい。このような本発明の光半導体装置は、高い品質と耐久性とを兼ね備える。

【実施例】

【0126】

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1～4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。また、表1～4に示す硬化性エポキシ樹脂組成物の各成分の量（割合）の単位は重量部である。

【0127】

製造例1

（エポキシ硬化剤の製造）

商品名「リカシッド MH-700」（新日本理化（株）製）100重量部、商品名「U-CAT 18X」（サンアプロ（株）製）0.5重量部、及びエチレングリコール（和光純薬工業（株）製）1重量部を、自公転式攪拌装置（商品名「あわとり練太郎AR-250」、（株）シンキー製、以下同じ）を使用して均一に混合し、脱泡して、エポキシ硬化剤（「K剤」と称する場合がある）を得た。

【0128】

製造例2

（シロキサン誘導体1の製造）

分子量1200のシラノール末端メチルフェニルシリコンオイル100g、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン150g、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド18gを反応容器に仕込み、ここに50%蒸留水メタノール溶液80gを60分かけて滴下し、還流下、8時間反応させた。その後、5%リン酸二水素ナトリウム水溶液で中和し、80℃でメタノールを除去した。さらに、メチルイソブチルケトン300gを添加し、水洗を3回繰り返した。次いで、減圧下、100℃で有機層から溶媒を除去することにより、反応性官能基（エポキシ基）を有するオルガノポリシロキサン化合物（「シロキサン誘導体1」と称する場合がある）235gを得た。得られたシロキサン誘導体1のエポキシ当量は480g/eqであり、粘度（25℃における粘度）は26000mPa・sであった。

【0129】

製造例3

（シロキサン誘導体2の製造）

分子量1200のシラノール末端メチルフェニルシリコンオイル100g、2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン50g、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド18gを反応容器に仕込み、ここに50%蒸留水メタノール溶液80gを60分かけて滴下し、還流下、8時間反応させた。その後、5%リン酸二水素ナトリウム水溶液で中和し、80℃でメタノールを除去した。さらに、メチルイソブチルケトン300gを添加し、水洗を3回繰り返した。次いで、減圧下、100℃で有機層が

10

20

30

40

50

ら溶媒を除去することにより、反応性官能基（エポキシ基）を有するオルガノポリシロキサン化合物（「シロキサン誘導体 2」と称する場合がある）135gを得た。得られたシロキサン誘導体 2 のエポキシ当量は 680 g / eq であり、粘度（25 における粘度）は 16000 mPa・s であった。

【0130】

実施例 1

まず、表 1 に示す配合割合で、商品名「セロキサイド 2021P」（（株）ダイセル製）、及び商品名「MA-DGIC」（四国化成工業（株）製）を混合し、80 で 1 時間攪拌した後、製造例 2 で得たシロキサン誘導体 1 を混合して、エポキシ樹脂（組成物）を得た。次に、このエポキシ樹脂と製造例 1 で得たエポキシ硬化剤とを、表 1 に示す配合割合となるように、自公転式攪拌装置を使用して均一に混合し、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

さらに、上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を図 1 に示す光半導体のリードフレーム（InGaN 素子、3.5 mm × 2.8 mm）に注型した後、120 の樹脂硬化オープンで 5 時間加熱することで、上記硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置を得た。なお、図 1 において、100 はリフレクター、101 は金属配線、102 は光半導体素子、103 はボンディングワイヤ、104 は硬化物（封止材）を示す。

【0131】

実施例 2 ~ 6、比較例 1 ~ 6

硬化性エポキシ樹脂組成物の配合組成を表 1 に示す組成に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、硬化性エポキシ樹脂組成物及び光半導体装置を製造した。

【0132】

実施例 7

まず、表 2 に示す配合割合で、商品名「セロキサイド 2021P」（（株）ダイセル製）、及び商品名「MA-DGIC」（四国化成工業（株）製）を混合し、80 で 1 時間攪拌した後、製造例 2 で得たシロキサン誘導体 1 を混合して、エポキシ樹脂（組成物）を得た。次に、このエポキシ樹脂と商品名「サンエイド SE-100L」（三新化学工業（株）製）とを、表 2 に示す配合割合となるように、自公転式攪拌装置を使用して均一に混合し、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

さらに、上記で得た硬化性エポキシ樹脂組成物を図 1 に示す光半導体のリードフレーム（InGaN 素子、3.5 mm × 2.8 mm）に注型した後、樹脂硬化オープンを用いて、110 で 3 時間、続いて、140 で 4 時間加熱することで、上記硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物により光半導体素子が封止された光半導体装置を得た。

【0133】

実施例 8 ~ 12、比較例 7 ~ 12

硬化性エポキシ樹脂組成物の配合組成を表 2 に示す組成に変更したこと以外は実施例 7 と同様にして、硬化性エポキシ樹脂組成物及び光半導体装置を製造した。

【0134】

< 評価 >

実施例 1 ~ 12 及び比較例 7 ~ 12 で得られた光半導体装置について、下記の評価試験を実施した。

【0135】

[通電試験]

上記光半導体装置の全光束を全光束測定機で測定し、これを「0 時間の全光束」とした。その後、0 時間の全光束を測定した後の光半導体装置について、85 の恒温槽内で 500 時間、60 mA の電流を流し、その後、再び全光束を測定し、これを「500 時間後の全光束」とした。そして、次式から光度保持率を算出した。各硬化性エポキシ樹脂組成物につき 2 個の光半導体装置の光度保持率を測定して、これらの平均値を算出した（即ち、N = 2）。結果を表 1、2 の「光度保持率 [%]」の欄に示した。

10

20

30

40

50

{ 光度保持率 (%) }

$$= \{ 500 \text{ 時間後の全光束 (l m) } \} / \{ 0 \text{ 時間の全光束 (l m) } \} \times 100$$

【 0 1 3 6 】

[はんだ耐熱性試験]

上記光半導体装置 (各硬化性エポキシ樹脂組成物につき 2 個ずつ用いた) を、 85 % RH の条件下で 168 時間静置して吸湿処理した。次いで、上記光半導体装置をリフロー炉に入れ、下記加熱条件にて加熱処理した。その後、上記光半導体装置を室温環境下に取り出して放冷した後、再度リフロー炉に入れて同条件で加熱処理した。即ち、当該はんだ耐熱性試験においては、光半導体装置に対して下記加熱条件による熱履歴を二度与えた。

10

[加熱条件 (光半導体装置の表面温度基準)]

(1) 予備加熱 : 150 ~ 190 で 60 ~ 120 秒

(2) 予備加熱後の本加熱 : 217 以上で 60 ~ 150 秒、最高温度 260

但し、予備加熱から本加熱に移行する際の昇温速度は最大で 3 / 秒に制御した。

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

その後、デジタルマイクロスコブを使用して光半導体装置を観察し、硬化物に長さが 90 μm 以上のクラックが発生したか否か、及び、電極剥離 (電極表面からの硬化物の剥離) が発生したか否かを確認した。光半導体装置 2 個のうち、硬化物に長さが 90 μm 以上のクラックが発生した光半導体装置の個数を表 1、2 の「はんだ耐熱性試験 [クラック数]」の欄に示し、電極剥離が発生した光半導体装置の個数を表 1、2 の「はんだ耐熱性試験 [電極剥離数]」の欄に示した。

20

【 0 1 3 7 】

[熱衝撃試験]

上記光半導体装置 (各硬化性エポキシ樹脂組成物につき 2 個ずつ用いた) に対し、 - 40 の雰囲気下に 30 分曝露し、続いて、 120 の雰囲気下に 30 分曝露することを 1 サイクルとした熱衝撃を、熱衝撃試験機を用いて 200 サイクル分与えた。その後、光半導体装置における硬化物に生じたクラックの長さを、デジタルマイクロスコブを使用して観察し、光半導体装置 2 個のうち硬化物に長さが 90 μm 以上のクラックが発生した光半導体装置の個数を計測した。結果を表 1、2 の「熱衝撃試験 [クラック数]」の欄に示した。

30

【 0 1 3 8 】

[総合判定]

各試験の結果、下記 (1) ~ (4) をいずれも満たす場合を (良好) と判定した。一方、下記 (1) ~ (4) のいずれかを満たさない場合には x (不良) と判定した。

(1) 通電試験 : 光度保持率が 90 % 以上

(2) はんだ耐熱性試験 : 硬化物に長さが 90 μm 以上のクラックが発生した光半導体装置の個数が 0 個

(3) はんだ耐熱性試験 : 電極剥離が発生した光半導体装置の個数が 0 個

(4) 熱衝撃試験 : 硬化物に長さが 90 μm 以上のクラックが発生した光半導体装置の個数が 0 個

40

結果を表 1、2 の「総合判定」の欄に示した。

【 0 1 3 9 】

【表 1】

(表 1)

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
硬化性エポキシ樹脂組成物	セロサイト'2021P	60	40	10	60	40	10	80	50	50	-	-	60
	MA-DGIC	20	10	10	20	10	10	20	-	-	50	50	20
	シロキサン誘導体1	20	50	80	-	-	-	-	50	-	50	-	-
	シロキサン誘導体2	-	-	-	20	50	80	-	-	-	50	-	50
	X-40-2670	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
エポキシ硬化剤(K剤)	MH-700	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	18X	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	エチレンジアミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硬化物 (光半導体装置)	光度保持率[%]	93	97	99	93	95	98	75	96	95	96	94	92
	はんだ耐熱性試験[クラック数]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	はんだ耐熱性試験[電極剥離数]	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
	熱衝撃試験[クラック数]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	総合判定	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

【 0 1 4 0 】

10

20

30

40

【表 2】

(表 2)

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
硬化性エポキシ樹脂組成物	セロキサイト 2021P	60	40	10	60	40	10	80	50	50	-	-	60
	MA-DGIC	20	10	10	20	10	10	20	-	-	50	50	20
	シロキサン誘導体1	20	50	80	-	-	-	-	50	-	50	-	-
	シロキサン誘導体2	-	-	-	20	50	80	-	-	50	-	50	-
	X-40-2670	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
硬化触媒	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
硬化物 (光半導体装置)	光度保持率[%]	92	96	98	92	94	99	70	95	93	93	92	90
	はんだ耐熱性試験[クランク数]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	はんだ耐熱性試験[電極剥離数]	0	0	0	0	0	0	2	2	2	2	2	2
	熱衝撃試験[クランク数]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	総合判定	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×

10

20

30

40

【 0 1 4 1 】

実施例 1 3

50

まず、表 3 に示す配合割合で、商品名「セロキサイド 2021P」(株)ダイセル製)、及び商品名「MA-DGIC」(四国化成工業(株)製)を混合し、80 で 1 時間攪拌した後、製造例 2 で得たシロキサン誘導体 1 を混合して、エポキシ樹脂(組成物)を得た。次に、上記エポキシ樹脂と商品名「TCR-52」(白色顔料、堺化学工業(株)製)とを、表 3 に示す配合割合に従って、ディゾルバーを使用して均一に混合し、ロールミルによって所定条件下(ロールピッチ: 0.2 mm、回転数: 25 ヘルツ、3 パス)で混練した。その後、混練後の組成物と製造例 1 で得たエポキシ硬化剤とを、表 3 に示す配合割合となるように、自公転式攪拌装置を使用して均一に混合し、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

さらに、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を金型(5.0 cm x 10.0 cm; 以下同じ)に注型し、樹脂硬化オープンに入れて、120 で 5 時間加熱することによって、硬化物を得た。

【0142】

実施例 14、比較例 13、14

硬化性エポキシ樹脂組成物の配合組成を表 3 に示す組成に変更したこと以外は実施例 13 と同様にして、硬化性エポキシ樹脂組成物及び硬化物を製造した。

【0143】

実施例 15

まず、表 4 に示す配合割合で、商品名「セロキサイド 2021P」(株)ダイセル製)、及び商品名「MA-DGIC」(四国化成工業(株)製)を混合し、80 で 1 時間攪拌した後、製造例 2 で得たシロキサン誘導体 1 を混合して、エポキシ樹脂(組成物)を得た。次に、上記エポキシ樹脂と商品名「TCR-52」(白色顔料、堺化学工業(株)製)とを、表 4 に示す配合割合に従って、ディゾルバーを使用して均一に混合し、ロールミルによって所定条件下(ロールピッチ: 0.2 mm、回転数: 25 ヘルツ、3 パス)で混練した。その後、混練後の組成物と商品名「サンエイド S I - 100 L」(三新化学工業(株)製)とを、表 4 に示す配合割合となるように、自公転式攪拌装置を使用して均一に混合し、脱泡して、硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

さらに、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を金型に注型し、樹脂硬化オープンに入れて、110 で 3 時間、続いて、140 で 4 時間加熱することによって、硬化物を得た。

【0144】

実施例 16、比較例 15、16

硬化性エポキシ樹脂組成物の配合組成を表 4 に示す組成に変更したこと以外は実施例 15 と同様にして、硬化性エポキシ樹脂組成物及び硬化物を製造した。

【0145】

< 評価 >

実施例 13 ~ 16 及び比較例 13 ~ 16 で得られた硬化物について、下記の評価試験を行った。

【0146】

[反射率評価]

上記硬化物を切削加工して、厚み 3 mm の試験片を作製した。次いで、分光光度計を用いて、波長 450 nm の光に対する各試験片の反射率を測定した(これを「初期反射率」とする)。結果を表 3、4 の「初期反射率 [%]」の欄に示した。

【0147】

[耐熱性試験 (条件 1)]

初期反射率を測定した試験片(厚み 3 mm)を、120 で 100 時間加熱した後、波長 450 nm の光に対する反射率を測定した(これを「加熱エージング後の反射率(条件 1)」とする)。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。結果を表 3、4 の「反射率保持率 [%] 加熱エージング前後(条件 1)」の欄に示した。

[反射率保持率 (加熱エージング前後) (%)] = ([加熱エージング後の反射率 (条

10

20

30

40

50

件 1) (%)] / [初期反射率 (%)]) × 1 0 0
 【 0 1 4 8 】

[耐熱性試験 (条件 2)]

初期反射率を測定した試験片 (厚み 3 mm) を、1 5 0 で 1 0 0 時間加熱した後、波長 4 5 0 nm の光に対する反射率を測定した (これを「加熱エージング後の反射率 (条件 2) 」とする) 。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。結果を表 3 、 4 の「反射率保持率 [%] 加熱エージング前後 (条件 2) 」の欄に示した。

[反射率保持率 (加熱エージング前後) (%)] = ([加熱エージング後の反射率 (条件 2) (%)] / [初期反射率 (%)]) × 1 0 0

10

【 0 1 4 9 】

[耐光性試験]

初期反射率を測定した試験片 (厚み 3 mm) に対し、1 2 0 で加熱しながら強度 1 0 m W / c m ² の紫外線を 2 5 0 時間照射した後、波長 4 5 0 nm の光に対する反射率を測定した (これを「紫外線エージング後の反射率」とする) 。そして、下記式により、反射率保持率 (紫外線エージング前後) を算出した。結果を表 3 、 4 の「反射率保持率 [%] 紫外線エージング前後」の欄に示した。

[反射率保持率 (紫外線エージング前後) (%)] = ([紫外線エージング後の反射率 (%)] / [初期反射率 (%)]) × 1 0 0

20

【 0 1 5 0 】

[切削加工時のクラック発生有無の評価 (強靱性評価)]

上記硬化物を切削加工することによって、幅 5 mm × 長さ 5 mm × 厚さ 3 mm 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「 B S - 3 0 0 C L 」、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を用いて観察し、確認した。表 3 、 4 の「切削加工時のクラック数 [個] 」の欄には、各硬化性エポキシ樹脂組成物につき 1 0 個の試験片を作製し、そのうちクラックの発生が確認された試験片の個数 [個] (「クラック数」と称する) を評価結果として示した。なお、表 3 、 4 においては、クラックの発生が確認された試験片の個数 (クラック数) が n 個である場合を、「 n / 1 0 」のように示した。

30

【 0 1 5 1 】

[リフロー時のクラック発生有無の評価 (強靱性評価)]

上記切削加工により得られた試験片 (幅 5 mm × 長さ 5 mm × 厚さ 3 mm) に対し、リフロー炉を用いて、2 6 0 を最高温度として 5 秒間、全リフロー時間を 9 0 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新たなクラックが生じたか否かを、デジタルマイクロスコープを用いて観察し、確認した。表 3 、 4 の「リフロー時のクラック数 [個] 」の欄には、各硬化性エポキシ樹脂組成物につき 1 0 個の試験片のリフロー処理を行い、そのうちクラックの発生が確認された試験片の個数 [個] (クラック数) を評価結果として示す。なお、表 3 、 4 においては、クラックの発生が確認された試験片の個数 (クラック数) が n 個である場合を、「 n / 1 0 」のように示した。

40

【 0 1 5 2 】

[総合判定]

各試験の結果、下記 (1) ~ (6) をいずれも満たす場合を (良好) と判定した。一方、下記 (1) ~ (6) のいずれかを満たさない場合には x (不良) と判定した。

- (1) 反射率評価 : 初期反射率が 9 0 % 以上
- (2) 耐熱性試験 (条件 1) : 反射率保持率 (加熱エージング前後) が 9 5 % 以上
- (3) 耐熱性試験 (条件 2) : 反射率保持率 (加熱エージング前後) が 9 0 % 以上
- (4) 耐光性試験 : 反射率保持率 (紫外線エージング前後) が 9 5 % 以上
- (5) 切削加工時のクラック数が 0 個
- (6) リフロー時のクラック数が 0 個

50

結果を表3、4の「総合判定」の欄に示した。

【0153】

【表3】

(表3)

			実施例13	実施例14	比較例13	比較例14
硬化性エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂	セロキサイド2021P	60	60	80	60
		MA-DGIC	20	20	-	20
		シロキサン誘導体1	20	-	20	-
		シロキサン誘導体2	-	20	-	-
		X-40-2670	-	-	-	20
	エポキシ硬化剤(K剤)	MH-700	100	100	100	100
		18X	0.5	0.5	0.5	0.5
エチレングリコール		1	1	1	1	
白色顔料			150	150	150	150
硬化物	初期反射率[%]		94	93	92	93
	反射率保持率[%]	加熱エージング前後(条件1)	100	100	99	98
		加熱エージング前後(条件2)	94	91	90	82
		紫外線エージング前後	100	98	100	99
	切削加工時のクラック数[個]		0/10	0/10	0/10	0/10
	リフロー時のクラック数[個]		0/10	0/10	3/10	0/10
	総合判定		○	○	×	×

10

【0154】

【表4】

(表4)

			実施例15	実施例16	比較例15	比較例16
硬化性エポキシ樹脂組成物	エポキシ樹脂	セロキサイド2021P	60	60	80	60
		MA-DGIC	20	20	-	20
		シロキサン誘導体1	20	-	20	-
		シロキサン誘導体2	-	20	-	-
		X-40-2670	-	-	-	20
	硬化触媒	SI-100L	0.5	0.5	0.5	0.5
	白色顔料			150	150	150
硬化物	初期反射率[%]		92	91	91	90
	反射率保持率[%]	加熱エージング前後(条件1)	99	98	97	96
		加熱エージング前後(条件2)	92	90	88	84
		紫外線エージング前後	96	97	94	95
	切削加工時のクラック数[個]		0/10	0/10	0/10	0/10
	リフロー時のクラック数[個]		0/10	0/10	2/10	0/10
	総合判定		○	○	×	×

30

【0155】

なお、実施例、比較例で使用した成分は、以下の通りである。

(エポキシ樹脂)

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

40

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

X-40-2670：商品名「X-40-2670」[分子内に4個のエポキシ基を有する環状シロキサン]、信越化学工業(株)製

(エポキシ硬化剤)

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

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

50

(硬化触媒)

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

(白色顔料)

白色顔料 : 商品名「TCR-52」[酸化チタン]、堺化学工業(株)製

【0156】

試験機器

・樹脂硬化オーブン

エスベック(株)製 GPHH-201

・恒温槽

エスベック(株)製 小型高温チャンバー ST-120B1

10

・全光束測定機

オプトロニクラボラトリーズ社製 マルチ分光放射測定システム OL771

・熱衝撃試験機

エスベック(株)製 小型冷熱衝撃装置 TSE-11-A

・リフロー炉

日本アントム(株)製 UNI-5016F

・分光光度計

(株)島津製作所製 分光光度計 UV-2450

・デジタルマイクロスコープ

(株)キーエンス製 VHX-900

20

【符号の説明】

【0157】

100 : リフレクター

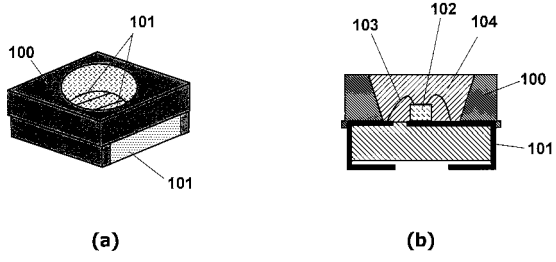
101 : 金属配線

102 : 光半導体素子

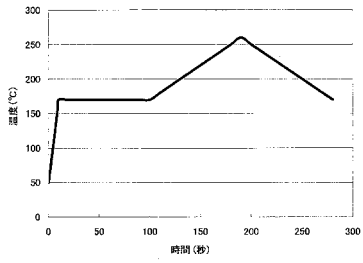
103 : ボンディングワイヤ

104 : 硬化物(封止材)

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
H 0 1 L	23/29	(2006.01)	H 0 1 L	23/30	R
H 0 1 L	23/31	(2006.01)	H 0 1 L	23/30	F
H 0 1 L	23/08	(2006.01)	H 0 1 L	23/08	A
H 0 1 L	33/56	(2010.01)	H 0 1 L	33/00	4 2 4
H 0 1 L	33/60	(2010.01)	H 0 1 L	33/00	4 3 2
G 0 2 B	1/04	(2006.01)	G 0 2 B	1/04	
C 0 8 G	59/20	(2006.01)	C 0 8 G	59/20	

Fターム(参考) 4J002 BC02Z CC03U CC04U CC05U CC16Z CC19Z CD02W CD11Y CD13X CL00U
 CN01U CN02U CP05Y DE076 DE096 DE126 DE136 DE146 DE186 DE236
 DE246 DG056 EG048 EJ047 EL137 EL147 EN037 EN047 EN068 EN077
 EN088 EQ019 EU098 EU117 EU118 EU119 EU187 EU197 EW018 EW048
 EW049 EW178 EW179 EY019 FD096 FD09Z FD147 FD14U FD158 FD159
 GP00 GQ00

4J036 AB16 AJ09 AJ10 AK17 DA01 DA02 DA04 DB05 DB15 DB17
 DC01 DC41 DC46 DD02 DD07 FA03 FA05 GA00 GA19 JA07

4M109 AA01 CA21 CA22 EA01 EA03 EA10 EB02 EB03 EB04 EB06
 EB07 EB08 EB09 EB12 EB13 EB18 EB19 EC03 EC05 EC11
 EC15 GA01

5F142 AA63 AA64 AA75 AA76 BA02 BA24 CA02 CC04 CC26 CE03
 CE16 CE18 CG04 CG13