

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物およびその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は電気電子材料用途、特に光半導体用途に好適な硬化性樹脂組成物およびその硬化物に関する。

背景技術

[0002] 従来からＬＥＤ製品などの光半導体素子の封止材料として、エポキシ樹脂組成物が性能と経済性のバランスの点で採用されてきた。特に耐熱性、透明性、機械特性のバランスに優れたビスフェノールＡ型エポキシ樹脂に代表されるグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂組成物が広く使用されてきた。

ところが、ＬＥＤ製品の発光波長の短波長化（主に青色発光をするＬＥＤ製品で４８０ｎｍ以下）が進んだ結果、短波長の光の影響で前記封止材料がＬＥＤチップ上で着色し最終的にはＬＥＤ製品として、照度が低下してしまうという指摘がされている。

そこで、３，４－エポキシシクロヘキシルメチルー３′，４′エポキシシクロヘキシルカルボキシレートに代表される脂環式エポキシ樹脂は、芳香環を有するグリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂組成物と比較し透明性の点で優れていることから、ＬＥＤ封止材として積極的に検討がなされてきた。（特許文献１、２）

[0003] 一般にこのような分野で用いられるエポキシ樹脂の硬化剤としては酸無水物系の化合物が挙げられる。特に飽和炭化水素で形成された酸無水物は硬化物が耐光性に優れることから、利用されることが多い。これら酸無水物としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式酸無水物が一般的であり、中でも常温で液状であるメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等が取扱いの容易さから主に使用されている。

しかしながら上記脂環式酸無水物を硬化剤とした場合、これらの硬化剤は蒸気圧が高く、硬化時に一部が蒸発するため、これらをエポキシ樹脂の硬化剤として用いて開放系で熱硬化させる際には、このもの自体が大気中に揮発し、大気への有害物質の放出による環境汚染、人体への悪影響のみならず、生産ラインの汚染、硬化物中に所定量のカルボン酸無水物（硬化剤）が存在しないことに起因するエポキシ樹脂組成物の硬化不良が起こるという問題があるばかりか、硬化条件によってその特性が大幅に変わってしまい、安定して目的とした性能を有する硬化物を得ることが困難である。

[0004] また、従来の硬化剤を用いた硬化物はLED、特にSMD (SurfaceMountDevice)を封止した際は顕著であり、使用する樹脂量が少ないため、先の揮発の問題により、へこみが発生、酷い場合には、ワイヤーが露出するという問題が生じる。さらには半田リフロー時のクラック、剥離等、さらに硬化が不十分になってしまうため長期点灯にも耐えることが困難であるという問題がある。

[0005] また別の問題として、近年のLED製品は、照明やTVのバックライト等向けに一層高輝度化が進み、LED点灯時は多くの発熱を伴うようになってきたため、該脂環式エポキシ樹脂を使用した樹脂組成物でもLEDチップ上で着色を起こし、最終的にLED製品として照度が低下してしまい、耐久性の面でも課題を残している。（特許文献3）

[0006] 前記エポキシ樹脂の耐久性の問題から、シリコン樹脂やシリコン変性エポキシ樹脂などに代表されるようなシロキサン骨格（具体的にはSi-O結合を有した骨格）を導入した樹脂を封止材として使用する検討が行われている。（特許文献3）

一般に該シロキサン骨格を導入した樹脂はエポキシ樹脂よりも熱と光に対して安定であることが知られている。そのため、LED製品の封止材に適用した場合、LEDチップ上の着色という観点では、エポキシ樹脂よりも耐久性に優れると言われていた。

しかし、課題はある。

シロキサン骨格を導入した樹脂は通常のエポキシ樹脂に比べ、脆さが顕著に現れやすい。そのため、耐リフロー性が悪く、リフロー時のクラックが目立つ。

さらに、シロキサン骨格を導入した樹脂類は通常のエポキシ樹脂に比べ、耐ガス透過性に劣る。そのため、LED封止材としてシリコン樹脂やシリコン変性エポキシ樹脂を使用した場合には、LEDチップ上での着色は問題にならないものの、内部の構成部材の劣化、着色が起るという問題が生じている。特に生活環境の中で使用する場合、様々な化合物が浮遊しており、このような化合物が内部へ浸透することで不具合を生じさせるきっかけとなる。例えば照明用途に前記樹脂が用いられた場合、環境中のガス等がLEDの封止材を透過することで、LEDパッケージ内の構成部材である金属リードフレーム上にメッキされた銀成分（反射率を高めるために銀メッキが施されている）を変色または黒化させてしまい、最終的にLED製品としての性能を低下させるという課題を抱えている。（特許文献4、5）。

[0007] この耐ガス透過性の問題をクリアするために、特許文献4、5では耐ガス透過性の保護剤を被覆する、金属部を無機材料で被覆する等といった手法が用いられているが、工程が増え、生産性が悪くなるばかりか、被覆部と封止剤の間の屈折率差のため、光の取り出し効率が悪くなる、という問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開平9-213997号

特許文献2：日本国特許3618238号公報

特許文献3：国際公開第2005/100445号

特許文献4：日本国特開2007-324256号

特許文献5：日本国特開2000-174347号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、硬化時の揮発が少なく、LEDとしての光学特性および、耐腐食ガス特性に優れ、かつ強靱性に優れる硬化物を得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは前記したような実状に鑑み、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、下記のとおりである。

(1) エポキシ樹脂(A)と、多価カルボン酸(B)と、亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)と、を必須成分とする硬化性樹脂組成物。

ただし、多価カルボン酸(B)、亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)は各々以下の条件を満たす。

多価カルボン酸(B)：

少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有し、シロキサン骨格を主骨格とする多価カルボン酸

亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)：

亜鉛カルボキシラート、燐酸エステル若しくは燐酸の亜鉛塩、および／またはこれらの酸あるいはエステルを配位子として有する亜鉛錯体

(2) 多価カルボン酸(B)が直鎖のポリシロキサン構造を有し、両末端にカルボン酸を有する上記(1)に記載の硬化性樹脂組成物。

(3) 多価カルボン酸(B)が直鎖のポリシロキサン構造を有するカルビノール変成体と環状飽和脂肪族酸無水物との反応により得られた化合物である上記(1)または(2)に記載の硬化性樹脂組成物。

(4) ヒンダートアミン系光安定剤とリン含有酸化防止剤を含有する上記(1)～(3)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

(5) 上記(1)～(4)のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

発明の効果

[0011] 本発明の硬化性樹脂組成物は耐腐食ガス性に優れることから、光学材料の

なかでも特に照明等の生活環境の中で使用する光半導体用（LED製品など）の接着材、封止材としてきわめて有用である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の硬化性樹脂組成物について記載する。

本発明の硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂（A）と、多価カルボン酸（B）と、亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）と、を必須成分とする。

エポキシ樹脂（A）としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂などが挙げられる。具体的には、ビスフェノールA、ビスフェノールS、チオジフェノール、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4，4′-ビフェノール、2，2′-ビフェノール、3，3′，5，5′-テトラメチル-〔1，1′-ビフェニル〕-4，4′-ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1，1，2，2-テトラキス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、フェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシアセトフェノン、o-ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4，4′-ビス（クロルメチル）-1，1′-ビフェニル、4，4′-ビス（メトキシメチル）-1，1′-ビフェニル、1，4-ビス（クロルメチル）ベンゼン、1，4-ビス（メトキシメチル）ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、アルコール類から誘導されるグリシジルエーテル化物、脂環式エポキシ樹脂、グリシジルアミン系エポキシ樹脂、グリシジルエステル系エポキシ樹脂、オルガノポリシロキサン型のエポキシ樹脂（鎖状、環状、ラダー状、あるいはそれら少なくとも2種以上の混合構造のシロキサン構造にグリシジル基、および／

またはエポキシシクロヘキサン構造を有するエポキシ樹脂)等の固形または液状エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0013] 特に本発明の硬化性樹脂組成物は光学用途に用いることを主たる目的とする。光学用途に用いる場合、脂環式エポキシ樹脂や、オルガノポリシロキサン型のエポキシ樹脂を使用することが好ましい。脂環式エポキシ樹脂の場合、該樹脂は骨格にエポキシシクロヘキサン構造を有する化合物が好ましく、シクロヘキセン構造を有する化合物の酸化反応により得られるエポキシ樹脂が特に好ましい。

脂環式エポキシ樹脂としては、シクロヘキセンカルボン酸とアルコール類とのエステル化反応あるいはシクロヘキセンメタノールとカルボン酸類とのエステル化反応 (Tetrahedron vol.36p.2409(1980)、Tetrahedron Letter p.4475(1980) 等に記載の手法)、あるいはシクロヘキセンアルデヒドのティッシュエンコ反応 (日本国特開2003-170059号公報、日本国特開2004-262871号公報等に記載の手法)、さらにはシクロヘキセンカルボン酸エステルのエステル交換反応 (日本国特開2006-052187号公報等に記載の手法) によって製造できる化合物を酸化した物などが挙げられる。

アルコール類としては、アルコール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないがエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、2,4-ジエチルペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネンジオールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、2-ヒドロキシメチル-1,4-ブタンジオールなどのトリオール類、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンなどのテトラオール類などが挙げられる。

。またカルボン酸類としてはシュウ酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されない。

[0014] さらに、シクロヘキセンアルデヒド誘導体と、アルコール体とのアセタール反応によるアセタール化合物が挙げられる。

[0015] また、ビニルシクロヘキセンやリモネン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、メチルジシクロペンタジエン、ビスシクロヘキセン、オクタジエン等の脂環式多価オレフィンを酸化した物などが挙げられる。

[0016] これらエポキシ樹脂の具体例としては、ERL-4221、ERL-4299（全て商品名、いずれもダウ・ケミカル製）、エポリドGT401、EHPE3150、EHPE3150CE（全て商品名、いずれもダイセル化学工業製）及びジシクロペンタジエンジエポキシドなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない（参考文献：総説エポキシ樹脂 基礎編Ⅰ p76-85）。

これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

[0017] オルガノポリシロキサン型のエポキシ樹脂としてはエポキシシクロヘキサン構造を有するオルガノポリシロキサンであれば特に指定はないが、本発明においては特にエポキシシクロヘキシル基を有するアルコキシシランを原料に用いるゾルーゲル反応により得られる化合物が挙げられる。

具体的には日本国特開2004-256609号公報、日本国特開2004-346144号公報、国際公開第2004/072150号、日本国特開2006-8747号公報、国際公開第2006/003990号、日本国特開2006-104248号公報、国際公開第2007/135909号、日本国特開2004-10849号公報、日本国特開2004-359933号公報、国際公開第2005/100445号、日本国特開2008-174640号公報などに記載の三次元に広がる網の目状の構造を有したシルセスキオキサンタイプのオルガノポリシロキサンが挙げられる。

オルガノポリシロキサンの構造については特に限定されないが、単純な三

次元網目構造のシロキサン化合物では硬すぎるため、硬さを緩和する構造が望まれる。

本発明においては特にシリコンセグメントとゾルーゲル反応により得られる前述のシルセスキオキサン構造とを1分子中に有するブロック構造体が好ましい。このような化合物の製造法としては国際公開第2010/026714号に記載されているような製造方法および構造が挙げられる。

具体的には本発明において、構造については特に限定されないが、単純な三次元網目構造のオルガノポリシロキサンの構造では硬すぎるため、硬さを緩和する構造が望まれる。本発明においては特にシリコンセグメントとカップリング剤の前述のシルセスキオキサン構造とを1分子中に有するブロック構造体が好ましい（以下、ブロック型シロキサン化合物（A1）と称す）。

[0018] ブロック型シロキサン化合物（A1）は通常ブロック共重合体のような直鎖に繰り返し単位を有する化合物ではなく、三次元に広がる網の目状の構造を有し、シルセスキオキサン構造をコアとし、鎖状のシリコンセグメントが伸び、次のシルセスキオキサン構造に繋がるといった構造である。本構造が、本発明の硬化性組成物の硬化物に硬さと柔軟性のバランスを与える意味合いで有効である。

[0019] ブロック型シロキサン化合物（A1）は、例えば、一般式（1）で表されるアルコキシシラン化合物（a）と一般式（2）で表されるシリコンオイル（b）を原料として製造することができ、必要に応じて一般式（3）で表されるアルコキシシラン化合物（c）を原料として用いることができる。ブロック型シロキサン化合物（A1）の鎖状シリコンセグメントはシリコンオイル（b）から形成され、三次元の網の目状シルセスキオキサンセグメントはアルコキシシラン（a）（および必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））から形成される。以下、各原料について詳細に説明する。

[0020] アルコキシシラン化合物（a）は下記式（1）で表される。



一般式(1)中のXとしては、エポキシ基を有する有機基であれば特に制限はない。例えば、 β -グリシドキシエチル、 γ -グリシドキシプロピル、 γ -グリシドキシブチル等のグリシドキシ炭素数1~4アルキル基、グリシジル基、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 γ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチル基、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)ペンチル基等のオキシラン基を持った炭素数5~8のシクロアルキル基で置換された炭素数1~5のアルキル基が挙げられる。これらの中で、グリシドオキシ基で置換された炭素数1~3のアルキル基、エポキシ基を有する炭素数5~8のシクロアルキル基で置換された炭素数1~3のアルキル基、例えば、 β -グリシドキシエチル基、 γ -グリシドキシプロピル基、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が好ましく、特に β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル基が好ましい。

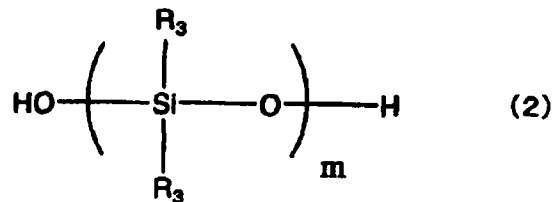
[0021] 一般式(1)中、複数存在する R_2 は互いに同一であっても異なっても良く、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これら R_2 は、相溶性、反応性等の反応条件の観点から、メチル基又はエチル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。

[0022] アルコキシシラン(a)として好ましい具体例としては、 β -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 β -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(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、 β -(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、特に β -(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。これらアルコキシシラン化合物(a

) は、単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよく、後述するアルコキシシラン (c) と併用することもできる。

[0023] シリコンオイル (b) は下記式 (2)

[0024] [化1]



[0025] で表される構造を有する末端がシラノール基を有する鎖状シリコンオイルである。

一般式 (2) 中、複数存在する R_3 は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 6 ~ 14 のアリール基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基を示す。

炭素数 1 ~ 10 のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基が挙げられ、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*i*-ペンチル基、アミル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基等を挙げることができる。これらの中で、耐光性を考慮すると、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基が好ましい。

炭素数 6 ~ 14 のアリール基としては、例えば、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、キシリル基等を挙げることができる。

炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基としては、ビニル基、1-メチルビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基等を挙げることができる。

R_3 は耐光性、耐熱性の観点から、メチル基、フェニル基、シクロヘキシル

基、 η -プロピル基が好ましく、特にメチル基、フェニル基が好ましい。

[0026] 一般式(2)の化合物の m は平均値で3~200を示し、好ましくは3~100、より好ましくは3~50である。 m が3を下回ると硬化物が硬くなりすぎ、低弾性率特性が低下する。 m が200を上回ると硬化物の機械特性が悪化する傾向にあり好ましくない。

[0027] シリコーンオイル(b)の重量平均分子量(Mw)は300~18,000(GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定値)の範囲のものが好ましい。これらの中で、低温での弾性率を考慮すると分子量が300~10,000のものが好ましく、さらに組成物化時の相溶性を考慮すると300~5,000のものがより好ましく、特に500~3,000のものが好ましい。重量平均分子量が300を下回る場合、特性セグメントの鎖状シリコーン部分の特性が出にくく、プロック型としての特性が損なわれる恐れがあり、18,000を超えると激しい層分離構造を持つ事となり、光材料に使用するには透過性が悪くなり、使用することが困難となる。本発明においてシリコーンオイル(b)の分子量としては、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて、下記条件下測定されたポリスチレン換算、重量平均分子量(Mw)を算出した。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHOD EX GPC LF-G LF-80
4(3本)

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF(テトラヒドロフラン)

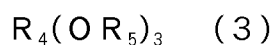
検出器：RI(示差屈折検出器)

[0028] シリコーンオイル(b)の動粘度は10~200 cStの範囲のものが好ましく、より好ましくは30~90 cStのものである。10 cStを下回る場合にはプロック型シロキサン化合物(A1)の粘度が低くなりすぎて、

光半導体封止剤としては適さない場合があり、また200cStを上回る場合にはブロック型シロキサン化合物(A1)の粘度が上昇し、作業性に弊害が生じる傾向にあり好ましくない。

[0029] シリコンオイル(b)として好ましい具体例としては、以下の製品名を挙げることができる。例えば、東レダウコーニングシリコン社製としては、PRX413、BY16-873、信越化学工業社製としては、X-21-5841、KF-9701、モメンティブ社製としては、XC96-723、TSR160、YR3370、YF3800、XF3905、YF3057、YF3807、YF3802、YF3897、YF3804、XF3905、Gelest社製としては、DMS-S12、DMS-S14、DMS-S15、DMS-S21、DMS-S27、DMS-S31、DMS-S32、DMS-S33、DMS-S35、DMS-S42、DMS-S45、DMS-S51、PDS-0332、PDS-1615、PDS-9931などが挙げられる。上記の中でも、分子量、動粘度の観点からPRX413、BY16-873、X-21-5841、KF-9701、XC96-723、YF3800、YF3804、DMS-S12、DMS-S14、DMS-S15、DMS-S21、PDS-1615が好ましい。これらの中でもシリコンセグメントの柔軟性の特徴を持たせるため、分子量の観点から、X-21-5841、XC96-723、YF3800、YF3804、DMS-S14、PDS-1615が特に好ましい。これらシリコンオイル(b)は、単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

[0030] 次にアルコキシシラン(c)について詳細に述べる。アルコキシシラン(c)は下記式(3)の構造を有する。



一般式(3)中の R_4 は、メチル基又はフェニル基を示す。

[0031] 一般式(3)中、複数存在する R_5 は互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示す。

例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。これら R_5 は、相溶性、反応性等の反応条件の観点から、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

[0032] アルコキシシラン (c) として好ましい具体例としては、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。上記の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。

[0033] 本発明において、アルコキシシラン (c) はブロック型シロキサン化合物 (A1) の分子量、組成物とした際の相溶性や硬化物の耐熱性、耐光性、低透湿性、低ガス透過性等を調節するために、アルコキシシラン (a) と併用して用いることができる。

[0034] アルコキシシラン (c) をアルコキシシラン (a) と併用する場合、アルコキシシラン (c) はアルコキシシラン (a) と (c) の合計の 5~70 モル% の範囲で用いることが好ましく、5~50 モル% が更に好ましく、10~40 モル% が特に好ましい。70 モル% より大きいと、硬化物の架橋密度が下がり機械強度が低下するため、好ましくない。

[0035] アルコキシシラン (a)、シリコンオイル (b)、アルコキシシラン (c) の反応比率としては、シリコンオイル (b) のシラノール基 1 当量に対して、アルコキシシラン (a) (および必要に応じて添加されるアルコキシシラン (c)) 中のアルコキシ基を当量値として 1.5~200、好ましくは 2~200、特に好ましくは 2~100 の間で反応を行うことが好ましい。

当量値が 200 を超えるとブロック型シロキサン化合物 (A1) を用いた硬化物が硬くなりすぎて目的の低弾性率特性が低下する。

[0036] 以下、ブロック型シロキサン化合物 (A1) の好ましい製造方法について具体的に言及する。

[0037] ブロック型シロキサン化合物（A 1）の製造方法としては以下の（i）、（i i）で示される製造工程を経ることが好ましい。

製造工程（i）：シラノール末端シリコンオイルとアルコキシ基を有するケイ素化合物の脱アルコール縮合を行なう工程

製造工程（i i）：水を添加しアルコキシ基を有するケイ素化合物のアルコキシ基同士の加水分解縮合を行なう工程

製造工程（i）（i i）は各工程を経由すれば、どのような順に反応を行ってもかまわない。

[0038] 好ましい製造方法として、具体的には、以下の三種類の製造方法が挙げられる。

<製造方法（イ）>

まず、製造工程（i）として末端にシラノール基を有するシリコンオイル（b）とアルコキシ基を有するケイ素化合物であるアルコキシシラン（a）（必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））との脱アルコール縮合反応により、シリコンオイル末端をアルコキシシラン変性することにより、アルコキシシラン変性体（d）を得る工程を行う。

次いで製造工程（i i）としてアルコキシ基を有するケイ素化合物であるアルコキシシラン（a）（必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））、および製造工程（i）で得られたシリコンオイルのアルコキシシラン変性体（d）に水を添加してアルコキシ基同士の加水分解縮合反応を行う工程を経ることによりブロック型シロキサン化合物（A 1）を製造する方法。

<製造方法（ロ）>

まず、製造工程（i i）としてアルコキシ基を有するケイ素化合物であるアルコキシシラン（a）（必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））の水の添加によるアルコキシ基同士の加水分解縮合反応を行うことで分子内にアルコキシ基を有するシルセスキオキサン（e）を得る工程を行う。

次いで製造工程（i）として末端にシラノール基を有するシリコンオイル（b）とシルセスキオキサン（e）との反応により、シルセスキオキサン

構造に残存するアルコキシ基とシラノール基の脱アルコール縮合反応させる工程を経ることにより、ブロック型シロキサン化合物（A 1）を製造する方法。

<製造方法（ハ）>

まず、製造工程（i）として末端にシラノール基を有するシリコンオイル（b）とアルコキシ基を有するケイ素化合物であるアルコキシシラン（a）（必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））との脱アルコール縮合反応により、シリコンオイル末端をアルコキシシラン変性することによりアルコキシシラン変性体（d）とした後、系内に水を添加し、製造工程（i i）として、残存するアルコキシシラン（a）（アルコキシシラン（c））およびアルコキシシラン変性体（d）のアルコキシ基同士の加水分解縮合反応をワンポットで行うことによりブロック型シロキサン化合物（A 1）を製造する方法。

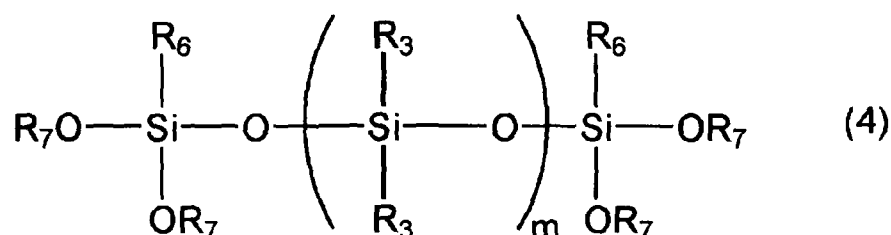
[0039] 本発明においては製造工程の短縮の観点から逐次的にワンポットで反応させる前述の製造方法（ハ）を用いることが好ましい。

以下、さらに具体的に製造方法（ハ）について述べる。

ワンポットで反応させる場合、前述の製造方法（ハ）と逆の順番、すなわち、製造工程（i i）の後に製造工程（i）を行なうと、製造工程（i i）で形成されたアルコキシ基を有するシルセスキオキサンオリゴマーとシリコンオイル（b）とが、相溶せず、後の製造工程（i）において脱アルコール縮合重合が進行せず、シリコンオイルが取り残されてしまう可能性が高い。一方で、製造方法（ハ）のように製造工程（i）の後にワンポットで製造工程（i i）を行なう方法を用いれば、シリコンオイル（b）とアルコキシシラン（a）やアルコキシシラン（c）との相溶性比較的高いため、前述のように相溶せずに反応が進行しない、という問題は回避できる。さらにはシラノール基に対して未反応の低分子アルコキシシランが多量に存在することになるため、反応性の観点からも好ましい。ワンポットで行なう場合の製造工程（i）を第1段階反応、製造工程（i i）を第2段階反応とすると

、まず第1段階反応（製造工程（i））において、シリコンオイル（b）とアルコキシシラン（a）（必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））の脱アルコール縮合を行ない、シリコンオイルの末端をアルコキシシリル変性させ、アルコキシシラン変性体（d）を得る。第1段階反応においては水を添加していないので、アルコキシ基同士の加水分解縮合は起こらず、シラノール基1当量に対して、アルコキシ基を3当量以上用いて反応させた場合、アルコキシシラン変性体（d）は下記式（4）で示されるような構造で存在していると考えられる。

[0040] [化2]



[0041] 式（4）中、 R_3 、 m は前記と同じ意味を示し、 R_6 は前記X又は R_4 を示す。

R_7 は、 R_6 が前記Xの場合には R_2 を、 R_6 が前記 R_4 の場合には R_5 を示す。

[0042] 第1段階反応において、シラノール基1当量に対して、アルコキシ基を1.0当量より少ない量で反応させると、第1段階反応終了時にアルコキシ基が存在しないため、第2段階反応へ進めず、またアルコキシ基を1.0～1.5当量の間で反応させるとアルコキシシラン（a）（必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））中の2つ以上のアルコキシ基がシリコンオイル（b）のシラノール基と反応することになり、第1段階反応終了時に高分子になりすぎてゲル化がおきてしまう。このため、シラノール基1当量に対して、アルコキシ基を1.5当量以上で反応させる必要がある。反応制御の観点からは2.0当量以上が好ましい。

[0043] 第1段階反応終了後、そのまま水を添加しアルコキシ基同士の加水分解縮合を行なう第2段階反応（製造工程（ii））を行なう。さらに第2段階反応

では、下記に示す (I) ~ (III) の反応が起きている。

(I) 系中に残存しているアルコキシシラン (a) (必要に応じて添加されるアルコキシシラン (c)) のアルコキシ基同士の縮合反応。

(II) 第1段階反応で得られたアルコキシシラン変性体 (d) とアルコキシシラン (a) (必要に応じて添加されるアルコキシシラン (c)) のアルコキシ基同士の縮合反応。

(III) 第1段階反応で得られたアルコキシシラン変性体 (d) と (I) で生成したアルコキシシラン (a) (必要に応じて添加されるアルコキシシラン (c)) の部分縮合物のアルコキシ基同士の縮合反応。

第2段階反応においては上記反応が複合して起こり、シルセスキオキサンセグメントの形成と、さらにシリコンオイル由来の鎖状シリコンセグメントとの縮合が同時に行なわれる。

[0044] ブロック型シロキサン化合物 (A1) の製造は無触媒でも行なえるが、無触媒だと反応進行が遅く、反応時間短縮の観点から触媒存在下で行なうことが好ましい。用い得る触媒としては、酸性または塩基性を示す化合物であれば使用する事ができる。酸性触媒の例としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や蟻酸、酢酸、乳酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基性触媒の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムのようなアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩等の無機塩基、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ハイドロオキサイド等の有機塩基を使用することができる。これらの中でも、特に生成物からの触媒除去が容易である点で無機塩基が好ましく、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。触媒の添加量は、反応系中のアルコキシシラン (a) (および必要に応じて添加されるアルコキシシラン (c)) の合計重量に対し、通常0.001~7.5重量%、好ましくは0.01~5重量%である。

触媒の添加方法は、直接添加するか、可溶性の溶剤等に溶解させた状態で使用する。その中でもメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類に触媒をあらかじめ溶解させた状態で添加するのが好ましい。この際に、水などを用いた水溶液として添加することは、前記したように、アルコキシシラン（a）（必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））の縮合を一方向的に進行させ、それにより生成したシルセスキオキサンオリゴマーと、シリコンオイル（b）とが相溶せず白濁する可能性がある。

[0045] ブロック型シロキサン化合物（A1）の製造は、無溶剤または溶剤中で行うことができる。また、製造工程の途中で溶剤を追加することもできる。使用する場合の溶剤としては、アルコキシシラン（a）、アルコキシシラン（c）、シリコンオイル（b）、アルコキシシラン変性体（d）を溶解する溶剤であれば特に制限はない。このような溶剤としては、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のような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、シクロペンタノンのようなケトン類、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などのエステル類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールのようなアルコール類、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンのような炭化水素等が例示できる。本発明においては反応制御の観点からアルコール類中での反応が好ましく、メタノール、エタノールがより好ましい。溶剤の使用量は、反応が円滑に進行する範囲であれば特に制限はないが、アルコキシシラン（a）（および必要に応じて添加されるアルコキシシラン（c））、シリコンオイル（b）の化合物の合計重量100部に対して、通常0～900重量部程度使用する。反応温度は、触媒量にもよるが、通常20～160℃、好ましくは40～140℃、特に好ましくは50～150℃である。又、反応時間は各製造工程においてそれぞれ通常1～40時間、好ましくは5～30時間である。

[0046] 反応終了後、必要に応じてクエンチ、および／又は水洗によって触媒を除

去する。水洗を行う場合、使用している溶剤の種類によっては水と分離可能な溶剤を加えることが好ましい。好ましい溶剤としては例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノンのようなケトン類、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などのエステル類、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンのような炭化水素等が例示できる。

[0047] 本反応は水洗のみで触媒の除去を行っても構わないが、酸性、塩基性条件、いずれかの条件で反応を行うことから、中和反応によりクエンチを行った後に水洗を行なうか、吸着剤を用いて触媒を吸着した後にろ過により吸着剤を除くことが好ましい。

中和反応には酸性または塩基性を示す化合物であれば使用する事ができる。酸性を示す化合物の例としては、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸や蟻酸、酢酸、蔞酸等の有機酸が挙げられる。また、塩基性を示す化合物の例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムのようなアルカリ金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムのようなアルカリ金属炭酸塩、燐酸、燐酸二水素ナトリウム、燐酸水素二ナトリウム、燐酸トリナトリウム、ポリ燐酸、トリポリ燐酸ナトリウムのようなリン酸塩類等の無機塩基、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ハイドロオキサイド等の有機塩基を使用することができる。これらの中でも、特に生成物からの除去が容易である点で無機塩基もしくは無機酸が好ましく、さらに好ましくは中性付近へのpHの調整がより容易である燐酸塩類などである。

[0048] 吸着剤としては活性白土、活性炭、ゼオライト、無機・有機系の合成吸着剤、イオン交換樹脂等が例示でき、具体例としては下記の製品が挙げられる。

活性白土としては、例えば、東新化成社製として、活性白土SA35、SA1、T、R-15、E、ニッカナイトG-36、G-153、G-168

が、水沢化学工業社製として、ガレオンアース、ミズカエースなどが挙げられる。活性炭としては、例えば、味の素ファインテクノ社製として、CL-H、Y-10S、Y-10SFがフタムラ化学社製として、S、Y、FC、DP、SA1000、K、A、KA、M、CW130BR、CW130AR、GM130Aなどが挙げられる。ゼオライトとしては、例えば、ユニオン昭和社製として、モレキュラーシーブ3A、4A、5A、13Xなどが挙げられる。合成吸着剤としては、例えば、協和化学社製として、キョーワード100、200、300、400、500、600、700、1000、2000や、ローム・アンド・ハース社製として、アンバーリスト15JWET、15DRY、16WET、31WET、A21、アンバーライトIRA400JCI、IRA403BLCI、IRA404JCIや、ダウ・ケミカル社製、ダウエックス66、HCR-S、HCR-W2、MAC-3などが挙げられる。

吸着剤を反応液に加え、攪拌、加熱等の処理を行い、触媒を吸着した後に、吸着剤をろ過、さらには残渣を水洗することによって、触媒、吸着剤を除くことができる。

[0049] 反応終了後またはクエンチ後は水洗、ろ過の他、慣用の分離精製手段によって精製することができる。精製手段としては例えば、カラムクロマトグラフィー、減圧濃縮、蒸留、抽出等が挙げられる。これらの精製手段は単独で行なってもよいし、複数を組み合わせて行なってもかまわない。

[0050] 反応溶媒として水と混合する溶媒を用いて反応した場合には、クエンチ後に蒸留または減圧濃縮によって水と混合する反応溶媒を系中から除いた後に、水と分離可能な溶剤を用いて水洗を行なうことが好ましい。

[0051] 水洗後は減圧濃縮等により溶剤を除去することで、ブロック型シロキサン化合物(A1)を得ることができる。

[0052] このようにして得られるブロック型シロキサン化合物(A1)の外観は、通常無色透明で25℃において流動性を有する液状である。また、その分子量はGPCで測定した重量平均分子量として800~20,000のものが

好ましく、1,000～10,000のものがより好ましく、特に1,500～6,000のものが好ましい。重量平均分子量が800より下回る場合は耐熱性が低下する恐れがあり、20,000を上回る場合は粘度が上昇し作業性に弊害が生じる。

重量平均分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いて下記条件下測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）である。

GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-80
4（3本）

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

[0053] また該ブロック型シロキサン化合物（A1）のエポキシ当量（JISK-7236に記載の方法で測定）は300～1,600 g/eqのものが好ましく、400～1,000 g/eqのものがより好ましく、特に450～900 g/eqのものが好ましい。エポキシ当量が300 g/eqを下回る場合はその硬化物が硬く、弾性率が高くなりすぎる傾向があり、1,600 g/eqを上回る場合は硬化物の機械特性が悪化する傾向にあり好ましくない。

[0054] ブロック型シロキサン化合物（A1）の粘度（E型粘度計、25℃で測定）は50～20,000 mPa・sのものが好ましく、500～10,000 mPa・sのものがより好ましく、特に800～5,000 mPa・sのものが好ましい。粘度が50 mPa・sを下回る場合は、粘度が低すぎて光半導体封止材用途としては適さない恐れがあり、20,000 mPa・sを上回る場合は、粘度が高すぎて作業性に劣る場合がある。

[0055] ブロック型シロキサン化合物（A 1）中のシルセスキオキサン由来の、3つの酸素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5～50モル％が好ましく、8～30モル％がより好ましく、特に10～20モル％が好ましい。シルセスキオキサン由来の、3つの酸素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が5モル％を下回ると、鎖状シリコーンセグメントの特徴として硬化物がやわらかくなりすぎる傾向にあり、表面タックや傷つきの懸念がある。また50モル％を上回るとシルセスキオキサンセグメントの特徴として硬化物が硬くなりすぎてしまうため、好ましくない。

存在するケイ素原子の割合は、ブロック型シロキサン化合物（A 1）の ^1H NMR、 ^{29}Si NMR、元素分析等によって求めることができる。

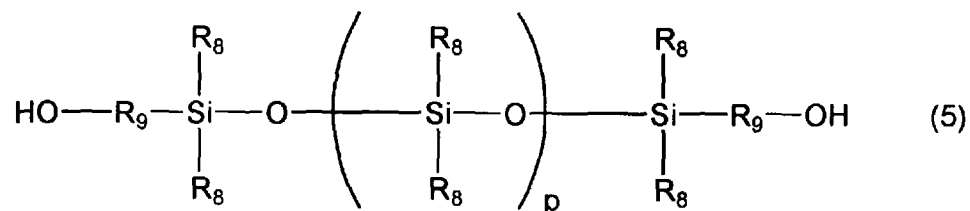
[0056] 以下多価カルボン酸（B）について説明する。

本発明における多価カルボン酸（B）は、少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有し、シロキサン骨格を主骨格とする多価カルボン酸であり、好ましくは直鎖のポリシロキサン構造を有し、両末端にカルボン酸を有する骨格である。より好ましくは、直鎖のポリシロキサン構造を有するカルビノール変成体と酸無水物との反応により得られた化合物である。シロキサン構造を有することで、硬化剤の液状化の保持と粘度調整が容易となり、封止材として使用する場合に作業性が良好となる。

本発明に使用する多価カルボン酸はシリコーン化合物（f）と分子内に1個以上のカルボン酸無水物基をもつ酸無水物（g）との反応により製造されるものが好ましい。

シリコーン化合物（f）としては下記式（5）

[0057] [化3]



(式(5)において、 R_9 は炭素総数1～10のアルキレン基を、 R_8 はメチル基又はフェニル基を、 p は平均値で1～100をそれぞれ表す。)

に示される化合物が好ましい。

[0058] 式(5)において、 R_9 の具体例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンチレン、イソペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン等のアルキレン基、エトキシエチレン基、プロポキシエチレン基、プロポキシプロピレン基、エトキシプロピレン基などが挙げられる。特に好ましいものとしては、プロポキシエチレン基、エトキシプロピレン基である。

[0059] 次に、 R_8 はメチル基又はフェニル基を表し同一又は異種のいずれでもよいが、シリコン化合物(f)と酸無水物(g)とを付加反応させることにより得られる多価カルボン酸(B)が室温で液状であるためにはフェニル基と比較し、メチル基が好ましい。

[0060] 式(5)において p は平均値で1～100であるが、好ましくは2～80、より好ましくは5～30である。

[0061] 式(5)で示されるシリコン化合物(f)は、例えば、両末端にアルコール性水酸基をもつシリコン系化合物が挙げられ、その具体例としては両末端カルビノール変性シリコンオイルである、X-22-160AS、KF6001、KF6002、KF6003(いずれも信越化学工業(株)製)BY16-201、BY16-004、SF8427(いずれも東レ・ダウコーニング(株)製)XF42-B0970、XF42-C3294(いずれもモメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製)等が挙げられ、いずれも市場から入手できる。これら両末端にアルコール性水酸基を持つ変性シリコンオイルは1種又は2種以上を混合して用いることが出来る。これらの中でもX-22-160AS、KF6001、KF6002、BY16-201、XF42-B0970が好ましい。

[0062] 酸無水物(g)は分子内に1個以上のカルボン酸無水物基をもつ化合物で

あればよく、例えば、コハク酸無水物、メチルコハク酸無水物、エチルコハク酸無水物、2, 3-ブタンジカルボン酸無水物、2, 4-ペンタンジカルボン酸無水物、3, 5-ヘプタンジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物等の飽和脂肪族カルボン酸無水物、マレイン酸無水物、ドデシルコハク酸無水物等の不飽和脂肪族カルボン酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、ノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、ビスクロ[2, 2, 2]オクタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物等の環状飽和脂肪族カルボン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、4, 5-ジメチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-5-オクテン-2, 3-ジカルボン酸無水物等の環状不飽和脂肪族カルボン酸無水物、フタル酸無水物、イソフタル酸無水物、テレフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物等が挙げられ、その他、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸無水物等の同一化合物内に飽和脂肪族カルボン酸無水物、環状飽和カルボン酸無水物、環状不飽和カルボン酸無水物を持つポリカルボン酸化合物等も挙げられる。

酸無水物 (g) は1種又は2種以上混合して用いることができる。この中でも環状飽和脂肪族酸無水物が好ましく、中でも、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、ノルボルナン-2, 3-ジカル

ボン酸無水物、メチルノルボルナン-2, 3-ジカルボン酸無水物、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物が好ましい。好ましい理由は、これらから得られる多価カルボン酸（B）が室温で液状であるとともに、該多価カルボン酸（B）とエポキシ樹脂（A）とを硬化してなる硬化物の透明性が優れるためである。

中でも、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸-1, 2-無水物がさらに好ましく、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物が特に好ましい。

[0063] シリコン化合物（f）と酸無水物（g）との反応は、溶剤中でも無溶剤でも行うことができる。溶剤としては、式（5）で表されるシリコン化合物（f）と酸無水物（g）と反応しない溶剤であれば特に制限なく使用できる。使用しうる溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、アセトニトリルの様な非プロトン性極性溶媒、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素等が挙げられ、これらの中で、芳香族炭化水素やケトン類が好ましい。これらの溶剤は1種又は2種以上を混合して用いても良い。溶剤の使用量には、特に制限はないが、前記シリコン化合物（f）及び酸無水物（g）の合計重量100重量部に対して、通常0.1～300重量部使用するのが好ましい。

[0064] 反応には触媒を使用してもよく、使用できる触媒としては、例えば塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、硝酸、トリフルオロ酢酸、トリクロロ酢酸等の酸性化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等のアミン化合物、ピリジン、ジメチルアミノピリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカー7-エン、イミダゾール、トリアゾール

、テトラゾール等の複素環式化合物、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルセチルアンモニウムヒドロキシド、トリオクチルメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムヨージド、テトラメチルアンモニウムアセテート、トリオクチルメチルアンモニウムアセテート等の4級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの触媒は1種又は2種以上を混合して用いても良い。これらの中で、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジンが好ましい。

[0065] 触媒の使用量には、特に制限はないが、式(5)で表されるシリコン化合物(f)および酸無水物(g)の合計重量100重量部に対して、通常0.1～100重量部必要により使用するのが好ましい。

[0066] 反応における反応温度は、通常80～180℃、好ましくは110～140℃である。又、反応時間は通常1～12時間である。反応生成物のMw(重量平均分子量)はGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定することが出来る。反応が終了したら、加熱を止め、溶剤を使用した場合には、溶剤を減圧除去して目的の多価カルボン酸を得ることができる。得られた多価カルボン酸のMw(重量平均分子量)は同様にGPCで確認が可能である。

本発明における多価カルボン酸(B)は前述のシリコン化合物(f)および酸無水物(g)との反応物以外に、他の多価カルボン酸を併用することもできる。

併用できる他の多価カルボン酸としては、特に2～6官能のカルボン酸が好ましく、炭素数5以上の2～6官能の多価アルコールと酸無水物との反応により得られた化合物がより好ましい。さらには上記酸無水物が環状飽和脂肪族酸無水物であるポリカルボン酸が好ましい。

2～6官能の多価アルコールとしてはアルコール類としては、アルコール性水酸基を有する化合物であれば特に限定されないがエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネンジオールなどのジオール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン、2-ヒドロキシメチル-1, 4-ブタンジオールなどのトリオール類、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパンなどのテトラオール類、ジペンタエリスリトールなどのヘキサオール類などが挙げられる。

特に好ましいアルコール類としては炭素数が5以上のアルコールであり、特に1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネンジオールなどの化合物が好ましく、中でも2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ノルボルネンジオールなどの分岐鎖状構造や環状構造を有するアルコール類がより好ましい。

酸無水物としては特にメチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチルビスクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物などが好ましく、中でもメチルヘキサヒドロ無水

フタル酸、シクロヘキサンー１，２，４ートリカルボン酸ー１，２ー無水物が好ましい。

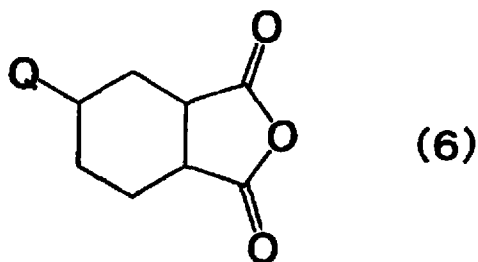
付加反応の条件としては特に限定はないが、具体的な反応条件の１つとしては酸無水物、多価アルコールを無触媒、無溶剤の条件下、４０～１５０℃で反応させ加熱し、反応終了後、そのまま取り出すという手法が挙げられる。

[0067] 本発明の硬化性樹脂組成物は酸無水物を含有しても構わない。酸無水物としては具体的には無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスシクロ〔２，２，１〕ヘプタンー２，３ージカルボン酸無水物、メチルビスシクロ〔２，２，１〕ヘプタンー２，３ージカルボン酸無水物、シクロヘキサンー１，２，４ートリカルボン酸ー１，２ー無水物、などの酸無水物が挙げられる。

特にメチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ブタンテトラカルボン酸無水物、ビスシクロ〔２，２，１〕ヘプタンー２，３ージカルボン酸無水物、メチルビスシクロ〔２，２，１〕ヘプタンー２，３ージカルボン酸無水物、シクロヘキサンー１，２，４ートリカルボン酸ー１，２ー無水物などが好ましい。

特に好ましくは下記式（６）

[0068] [化４]



[0069] で表されるヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物が好ましく、中でもメチルヘキサヒドロ無水フタル酸、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物が好ましい。

[0070] 本発明の硬化性樹脂組成物は亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）を含有する。

亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）としては亜鉛イオンを中心元素とした塩および／または錯体であって、好ましくは、カルボン酸亜鉛、燐酸亜鉛、燐酸エステル亜鉛等、カウンターおよび／または配位子としてカルボン酸、燐酸エステル、燐酸等のイオンを有する化合物が挙げられる。

カルボン酸亜鉛としては炭素数1～30のカルボン酸亜鉛が挙げられ、2-エチルヘキシル酸、オクチル酸、イソデシル酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、ベヘン酸、ウンデカン酸、デカン酸などが挙げられる。

本発明においては特に炭素数3～20のカルボン酸が好ましく、より好ましくは5～15である。

リン酸亜鉛、燐酸エステル亜鉛としては、燐酸、炭素数1～30の燐酸エステル（モノエステル体、ジエステル体、トリエステル体、もしくはそれらの混合物）の亜鉛塩および／または亜鉛錯体が好ましく、具体的なエステルのアルキルの事例としてはメチル、イソプロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、オクチル、イソデシル、イソステアリル、デカニル、セチルなどが挙げられる。

[0071] 本発明においては特に炭素数3～15の燐酸エステルが好ましく、そのエステル体は混合でも単品でも構わないが、その主たる成分が燐酸モノエステル体であることが好ましい。特に含有される燐酸エステル中、モノエステル体、ジエステル体、トリエステル体のモル比（ガスクロマトグラフィーの純度で代替。ただし、トリメチルシリル化を行う必要があるため、感度に差が

出てしまう。)において、トリメチルシリル化処理をした段階で、モノエステル体の存在量が50面積%以上であることが好ましい。

このような磷酸エステル化号物はアルコールにリン酸化剤として五酸化リン、オキシ塩化リン、三塩化リンなどを用いてエステル化することで得ることができる。また、これらリン酸は例えば炭酸亜鉛、水酸化亜鉛などと反応させることで得られる(特許文献 EP 699708号公報)。

[0072] このような磷酸エステルの亜鉛塩および／または亜鉛錯体の詳細としては、リン原子と亜鉛原子の比率(P/Zn)が1.2～2.3が好ましく、1.3～2.0がより好ましい。特に好ましくは1.4～1.9である。すなわち、特に好ましい形態では、亜鉛イオン1モルに対し、磷酸エステル(もしくは磷酸)が2.0モル以下となり、単純なイオン構造ではなく、いくつかの分子がイオン結合(あるいは配位結合)により関わった構造を有しているものが好ましい。

[0073] ここで、亜鉛塩および／または亜鉛錯体(C)の比率はエポキシ樹脂(A)に対し、重量比で0.01～8重量%、より好ましくは0.05～5重量%、さらには0.1～4重量%である。また、特に好ましくは0.1～2重量%である。

[0074] 硬化剤としては多価カルボン酸(B)を単独でまたは酸無水物と併用で、さらには、他の硬化剤とも併用して使用することが出来る。併用する場合、多価カルボン酸化合物(B)と酸無水物の総量が、全硬化剤中に占める割合は30重量%以上が好ましく、特に40重量%以上が好ましい。

併用できる硬化剤としては、例えばアミン系化合物、酸無水物系化合物、アミド系化合物、フェノール系化合物、カルボン酸系化合物などが挙げられる。用いる硬化剤の具体例としては、アミン類やポリアミド化合物(ジアミノジフェニルメタン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、ジシアンジアミド、リノレン酸の2量体とエチレンジアミンより合成されるポリアミド樹脂など)、多価フェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノー

ルS、フルオレンビスフェノール、テルペンジフェノール、4, 4' -ビフェノール、2, 2' -ビフェノール、3, 3' , 5, 5' -テトラメチル[1, 1' -ビフェニル] - 4, 4' -ジオール、ハイドロキノン、レゾルシン、ナフタレンジオール、トリス - (4 -ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1, 2, 2 -テトラキス (4 -ヒドロキシフェニル) エタン、フェノール類 (フェノール、アルキル置換フェノール、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等) とホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、p -ヒドロキシベンズアルデヒド、o -ヒドロキシベンズアルデヒド、p -ヒドロキシアセトフェノン、o -ヒドロキシアセトフェノン、ジシクロペンタジエン、フルフラール、4, 4' -ビス (クロロメチル) - 1, 1' -ビフェニル、4, 4' -ビス (メトキシメチル) - 1, 1' -ビフェニル、1, 4' -ビス (クロロメチル) ベンゼン、1, 4' -ビス (メトキシメチル) ベンゼン等との重縮合物及びこれらの変性物、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン化ビスフェノール類、テルペンとフェノール類の縮合物)、その他 (イミダゾール、トリフルオロボラン - アミン錯体、グアニジン誘導体、など) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

これらは単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

[0075] 本発明の硬化性樹脂組成物においてエポキシ樹脂と硬化剤の配合比率は、全エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して0.7～1.2当量の硬化剤を使用することが好ましい。エポキシ基1当量に対して、0.7当量に満たない場合、あるいは1.2当量を超える場合、いずれも硬化が不完全となり良好な硬化物性が得られない恐れがある。

[0076] 本発明の硬化性樹脂組成物においては、硬化剤とともに硬化触媒を併用することができる。用い得る硬化促進剤の具体例としては、2 -メチルイミダゾール、2 -フェニルイミダゾール、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 - 4 -メチルイミダゾール、1 -ベンジル - 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

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-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾールの各種イミダゾール類、及び、それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類、ジシアンジアミド等のアミド類、1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等のジアザ化合物及びそれらのテトラフェニルボレート、フェノールノボラック等の塩類、前記多価カルボン酸類、又はホスフィン酸類との塩類、テトラブチルアンモニウムブロマイド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムブロマイド等のアンモニウム塩、トリフェニルホスフィン、トリ(トルイル)ホスフィン、テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類やホスホニウム化合物、2,4,6-トリシアミノメチルフェノール等のフェノール類、アミンダクト、オクチル酸スズ等の金属化合物等、及びこれら硬化促進剤をマイクロカプセルにしたマイクロカプセル型硬化促進剤等が挙げられる。これら硬化促進剤のどれを用いるかは、例えば透明性、硬化速度、作業条件といった得られる透明樹脂組成物に要求される特性によって適宜選択される。硬化促進剤は、エポキシ樹脂100重量部に対し通常0.001~15重量部の範囲で使用

される。

[0077] 本発明の硬化性樹脂組成物には、リン含有化合物を難燃性付与成分として含有させることもできる。リン含有化合物としては反応型のものでも添加型のものでもよい。リン含有化合物の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシリレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、クレジル-2, 6-ジキシリレニルホスフェート、1, 3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1, 4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)等のリン酸エステル類; 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-(2, 5-ジヒドロキシフェニル)-10H-9-オキサー-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のホスファン類; エポキシ樹脂と前記ホスファン類の活性水素とを反応させて得られるリン含有エポキシ化合物、赤リン等が挙げられるが、リン酸エステル類、ホスファン類またはリン含有エポキシ化合物が好ましく、1, 3-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、1, 4-フェニレンビス(ジキシリレニルホスフェート)、4, 4'-ビフェニル(ジキシリレニルホスフェート)またはリン含有エポキシ化合物が特に好ましい。リン含有化合物の含有量はリン含有化合物/エポキシ樹脂=0.1~0.6(重量比)が好ましい。0.1未満では難燃性が不十分であり、0.6を超えると硬化物の吸湿性、誘電特性に悪影響を及ぼす懸念がある。

[0078] さらに本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてバインダー樹脂を配合することも出来る。バインダー樹脂としてはブチラール系樹脂、アセタール系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ-ナイロン系樹脂、NBR-フェノール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、シリコーン系樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。バインダー樹脂の配合量は、硬化物の難燃性、耐熱性を損なわない範囲であることが好ましく、樹脂成分100重量部に対して通常0.05~50重

量部、好ましくは0.05～20重量部が必要に応じて用いられる。

[0079] 本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じて無機充填剤を添加することができる。無機充填剤としては、結晶シリカ、溶融シリカ、アルミナ、ジルコン、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、ジルコニア、フォステライト、ステアタイト、スピネル、チタニア、タルク等の粉体またはこれらを球形化したビーズ等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これら充填材は、単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。これら無機充填剤の含有量は、本発明の硬化性樹脂組成物中において0～95重量%を占める量が用いられる。更に本発明の硬化性樹脂組成物には、シランカップリング剤、ステアリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の離型剤、顔料等の種々の配合剤、各種熱硬化性樹脂を添加することができる。

[0080] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合には、前記使用する無機充填材の粒径として、ナノオーダーレベルの充填材を使用することで、透明性を阻害せずに機械強度などを補完することが可能である。ナノオーダーレベルとしての目安は、平均粒径が500nm以下、特に平均粒径が200nm以下の充填材を使用することが透明性の観点では好ましい。

[0081] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合は、必要に応じて、蛍光体を添加することができる。蛍光体は、例えば、青色LED素子から発せられた青色光の一部を吸収し、波長変換された黄色光を発することにより、白色光を形成する作用を有するものである。蛍光体を、硬化性樹脂組成物に予め分散させておいてから、光半導体を封止する。蛍光体としては特に制限がなく、従来公知の蛍光体を使用することができ、例えば、希土類元素のアルミン酸塩、チオ没食子酸塩、オルトケイ酸塩等が例示される。より具体的には、YAG蛍光体、TAG蛍光体、オルトシリケート蛍光体、チオガレート蛍光体、硫化物蛍光体等の蛍光体が挙げられ、 $YAlO_3:Ce$ 、 $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ 、 $Y_4Al_2O_9:Ce$ 、 $Y_2O_2S:Eu$ 、

$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{SrEu})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ などが例示される。係る蛍光体の粒径としては、この分野で公知の粒径のものが使用されるが、平均粒径としては、 $1\sim 250\mu\text{m}$ 、特に $2\sim 50\mu\text{m}$ が好ましい。これらの蛍光体を使用する場合、その添加量は、その樹脂成分に対して100重量部に対して、1～80重量部、好ましくは、5～60重量部が好ましい。

[0082] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤に使用する場合、各種蛍光体の硬化時沈降を防止する目的で、シリカ微粉末（アエロジルまたはアエロゾルとも呼ばれる）をはじめとするチクソトロピック性付与剤を添加することができる。このようなシリカ微粉末としては、例えば、Aerosil 50、Aerosil 90、Aerosil 130、Aerosil 200、Aerosil 300、Aerosil 380、Aerosil OX50、Aerosil TT600、Aerosil R972、Aerosil R974、Aerosil R202、Aerosil R812、Aerosil R812S、Aerosil R805、RY200、RX200（日本アエロジル社製）等が挙げられる。

[0083] 本発明の硬化性樹脂組成物を光学材料、特に光半導体封止剤は、着色防止目的のため、光安定剤としてのアミン化合物又は、酸化防止材としてのリン系化合物及びフェノール系化合物を含有することができる。

前記アミン化合物としては、例えば、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル)=1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、テトラキス(2, 2, 6, 6-トトラメチルー4-ピペリジル)=1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジノール及び3, 9-ビス(2-ヒドロキシー1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンとの混合エステル化物、デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ウンデカンオキシー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノン-4-イル)カーボネート、2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペ

リジルメタクリレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリ
 ジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリ
 ジル)セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル
 ピペリジン、1-[2-[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒド
 ロキシフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-4-[3-(3, 5-ジ
 -tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2
 , 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチ
 ル-4-ピペリジニル-メタアクリレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペ
 ンタメチル-4-ピペリジニル)[[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、デカン二酸ビ
 ス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1(オクチルオキシ)-4-ピペリジ
 ニル)エステル、1, 1-ジメチルエチルヒドロペルオキシドとオクタンの
 反応生成物、N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブ
 チル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル
)アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-
 ジアミン、ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス(2
 , 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1, 6-ヘキサメチレンジ
 アミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルア
 ミンの重縮合物、ポリ[[6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)ア
 ミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル][(2, 2, 6, 6-テ
 トラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6
 -テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]]、コハク酸ジメチルと4-ヒ
 ドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重
 合物、2, 2, 4, 4-テトラメチル-20-(β-ラウリルオキシカルボ
 ニル)エチル-7-オキサー-3, 20-ジアザジスピロ[5・1・11・2
]ヘネイコサン-21-オン、β-アラニン、N-(2, 2, 6, 6-テ
 トラメチル-4-ピペリジニル)-ドデシルエステル/テトラデシルエス
 テル、N-アセチル-3-ドデシル-1-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-

4-ピペリジニル) ピロリジン-2, 5-ジオン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-7-オキサ-3, 20-ジアザジスピロ〔5, 1, 11, 2〕ヘネイコサン-21-オン、2, 2, 4, 4-テトラメチル-21-オキサ-3, 20-ジアザジシクロ-〔5, 1, 11, 2〕-ヘネイコサン-20-プロパン酸ドデシルエステル/テトラデシルエステル、プロパンジオイックアシッド、〔(4-メトキシフェニル)-メチレン〕-ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル) エステル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジノールの高級脂肪酸エステル、1, 3-ベンゼンジカルボキシアミド、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル) 等のヒンダートアミン系、オクタベンゾン等のベンゾフェノン系化合物、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル) ベンゾトリアゾール、メチル3-(3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネートとポリエチレングリコールの反応生成物、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-ドデシル-4-メチルフェノール等のベンゾトリアゾール系化合物、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート系、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-〔(ヘキシル) オキシ〕フェノール等のトリアジン系化合物等が挙げられるが、特に好ましくは、ヒンダートアミン系化合物である。

[0084] 前記光安定材であるアミン化合物として、次に示す市販品を使用することができる。

市販されているアミン系化合物としては特に限定されず、例えば、チバスペシャリティケミカルズ製として、TINUVIN 765、TINUVIN 770DF、TINUVIN 144、TINUVIN 123、TINUVIN 622LD、TINUVIN 152、CHIMASSORB 944、アデカ製として、LA-52、LA-57、LA-62、LA-63P、LA-77Y、LA-81、LA-82、LA-87などが挙げられる。

- [0085] 前記リン系化合物としては特に限定されず、例えば、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ジトリデシルホスファイト-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノールAペンタエリスリトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジイソプロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-n-ブチルフェニル)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、トリス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、2, 2'-エチリデンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェニル)(2-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)

ル) -3, 3'-ビフェニルジホスホナイト、チトラキス(2, 6-ジ-
 ーフェニルジホスホナイト、4, 4'-ビフェニルジホスホナイト、チトラ
 キス(2, 6-ジ-フェニルジホスホナイト、4, 3'-ビフェニルジ
 ホスホナイト、チトラキス(2, 6-ジ-フェニルジホスホナイト) -3

, 3'-ビフェニルジホスホナイト、ピス(2, 4-ジ-フェニル
 フェニル) -4-フェニル-フェニルホスホナイト、ピス(2, 4-ジ-
 ーフェニルジホスホナイト) -3-フェニル-フェニルホスホナイト
 、ピス(2, 6-ジ-フェニルジホスホナイト) -4-フェニル-フェニ
 ルホスホナイト、ピス(2, 6-ジ-フェニルジホスホナイト) -3-
 フェニル-フェニルホスホナイト、チトラキス(2, 4-ジ-フェニ
 ル-5-メチルフェニル) -4, 4'-ビフェニルジホスホナイト、トリ
 ーフェニルホスホナイト、トリメチルホスホナイト、トリフェニル
 ホスホナイト、トリフェニルホスホナイト、トリフェニルホスホ
 ントリフェニルホスホナイト、トリフェニルホスホナイト、トリ
 ーフェニルホスホナイト、トリフェニルホスホナイト、トリフェニル
 ホスホナイト、トリフェニルホスホナイト、トリフェニルホスホ
 ント、ジオクチルホスホナイト、ジイソプロピルホスホナイトなどが挙げら
 れる。

[0086] 上記リン系化合物は、市販品を用いることができる。市販されているリン
 系化合物としては特に限定されず、例えば、アデカ製として、アデカスタブ
 PEP-4C、アデカスタブPEP-8、アデカスタブPEP-24G、ア
 デカスタブPEP-36、アデカスタブHP-10、アデカスタブ2112
 、アデカスタブ260、アデカスタブ522A、アデカスタブ1178、ア
 デカスタブ1500、アデカスタブC、アデカスタブ135A、アデカスタ
 ブ3010、アデカスタブTPPが挙げられる。

[0087] フェニル化合物としては特に限定はされず、例えば、2, 6-ジ-
 ーフェニル-4-メチルフェニル、*n*-オクタデシル-3-(3, 5-
 ジ-フェニル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、チトラ

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、2, 4-ジ-tert-ブチル-6-メチルフェノール、1, 6-ヘキサンジオール-ビス-[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]、トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート、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、ペンタエリスリチル-テトラキス[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]、3, 9-ビス-[2-[3-(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]-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 2'-ブチリデンビス(4, 6-ジ-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)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェノールアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル) エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、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)、2-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノール、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)、ビス-[3, 3-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル)-ブタノイックアシッド]-グリコールエステル、2,

4-ジ-tert-ブチルフェノール、2, 4-ジ-tert-ペンチルフェノール、2- [1- (2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル) エチル] -4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、ビス- [3, 3'-ビス- (4'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチルフェニル) -ブタノイックアシッド] -グリコールエステル等が挙げられる。

[0088] 上記フェノール系化合物は、市販品を用いることもできる。市販されているフェノール系化合物としては特に限定されず、例えば、チバスペシャリティケミカルズ製としてIRGANOX1010、IRGANOX1035、IRGANOX1076、IRGANOX1135、IRGANOX245、IRGANOX259、IRGANOX295、IRGANOX3114、IRGANOX1098、IRGANOX1520L、アデカ製としては、アデカスタブAO-20、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-40、アデカスタブAO-50、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-70、アデカスタブAO-80、アデカスタブAO-90、アデカスタブAO-330、住友化学工業製として、SumilizerGA-80、SumilizerMDP-S、SumilizerBBM-S、SumilizerGM、SumilizerGS(F)、SumilizerGPなどが挙げられる。

[0089] このほか、樹脂の着色防止剤として市販されている添加材を使用することができる。例えば、チバスペシャリティケミカルズ製として、TINUVIN328、TINUVIN234、TINUVIN326、TINUVIN120、TINUVIN477、TINUVIN479、CHIMASSORB2020FDL、CHIMASSORB119FLなどが挙げられる。

[0090] 上記リン系化合物、アミン化合物、フェノール系化合物の中から少なくとも1種以上を含有することが好ましく、その配合量としては特に限定されないが、本発明の硬化性樹脂組成物に対して、0.005～5.0重量%の範囲である。

[0091] 本発明の硬化性樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより得られ

る。本発明の硬化性樹脂組成物は従来知られている方法と同様の方法で容易にその硬化物とすることができる。例えばエポキシ樹脂及び硬化剤、並びに必要なに応じて硬化促進剤、リン含有化合物、バインダー樹脂、無機充填材及び配合剤とを必要に応じて押出機、ニーダー、ロール、プラネタリーミキサー等を用いて均一になるまで充分に混合して硬化性樹脂組成物を得、得られた本発明の硬化性樹脂組成物が液状である場合にはポットイングやキャストイング、基材に含浸、金型に硬化性樹脂組成物を流し込んで注型等をし、加熱により硬化させる。また得られた本発明の硬化性樹脂組成物が固形の場合には、溶融後注型、あるいはトランスファー成型機などを用いて成型し、さらに加熱により硬化するという手法が挙げられる。硬化温度、時間としては80～200℃で2～10時間である。硬化方法としては高温で一気に固めることもできるが、ステップワイズに昇温し硬化反応を進めることが好ましい。具体的には80～150℃の間で初期硬化を行い、100℃～200℃の間で後硬化を行う。硬化の段階としては2～8段階に分けて昇温するのが好ましく、より好ましくは2～4段階である。

[0092] また本発明の硬化性樹脂組成物をトルエン、キシレン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の溶剤に溶解させ、硬化性樹脂組成物ワニスとし、ガラス繊維、カーボン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維、アルミナ繊維、紙などの基材に含浸させて加熱乾燥して得たプリプレグを熱プレス成形することにより、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化物とすることができる。この際の溶剤は、本発明の硬化性樹脂組成物と該溶剤の混合物中で通常10～70重量%、好ましくは15～70重量%を占める量を用いる。また液状組成物のままRTM方式でカーボン繊維を含有するエポキシ樹脂硬化物を得ることもできる。

[0093] また本発明の硬化性樹脂組成物をフィルム型封止用組成物として使用することもできる。このようなフィルム型樹脂組成物を得る場合は、まず本発明の硬化性樹脂組成物を剥離フィルム上に前記ワニスとして塗布し、加熱下で

溶剤を除去した後、Bステージ化を行うことにより、シート状の接着剤として形成する。このシート状接着剤は、多層基板などにおける層間絶縁層、光半導体の一括フィルム封止として使用することが出来る。

[0094] 次に本発明の硬化性樹脂組成物を光半導体の封止材又はダイボンド材として用いる場合について詳細に説明する。

[0095] 本発明の硬化性樹脂組成物が高輝度白色LED等の光半導体の封止材、またはダイボンド材として用いる場合には、エポキシ樹脂、硬化剤、カップリング材、酸化防止剤、光安定剤等の添加物を十分に混合することにより硬化性樹脂組成物を調製し、封止材として、またはダイボンド材と封止材の両方に使用される。混合方法としては、ニーダー、三本ロール、万能ミキサー、プラネタリーミキサー、ホモミキサー、ホモディスパー、ビーズミル等を用いて常温または加温して混合する。

[0096] 高輝度白色LED等の光半導体素子は、一般的にサファイア、スピネル、SiC、Si、ZnO等の基板上に積層させたGaAs、GaP、GaAlAs、GaAsP、AlGa、InP、GaN、InN、AlN、InGaN等の半導体チップを、接着剤（ダイボンド材）を用いてリードフレームや放熱板、パッケージに接着させてなる。電流を流すために金ワイヤー等のワイヤーが接続されているタイプもある。その半導体チップを、熱や湿気から守り、かつレンズ機能の役割を果たすためにエポキシ樹脂等の封止材で封止されている。本発明の硬化性樹脂組成物はこの封止材やダイボンド材として用いる事ができる。工程上からは本発明の硬化性樹脂組成物をダイボンド材と封止材の両方に使用するのが好都合である。

[0097] 半導体チップを、本発明の硬化性樹脂組成物を用いて、基板に接着する方法としては、本発明の硬化性樹脂組成物をディスペンサー、ポッティング、スクリーン印刷により塗布した後、半導体チップをのせて加熱硬化を行い、半導体チップを接着させることができる。加熱は、熱風循環式、赤外線、高周波等の方法が使用できる。

[0098] 加熱条件は例えば80～230℃で1分～24時間程度が好ましい。加熱

硬化の際に発生する内部応力を低減する目的で、例えば80～120℃、30分～5時間予備硬化させた後に、120～180℃、30分～10時間の条件で後硬化させることができる。

[0099] 封止材の成形方式としては上記のように半導体チップが固定された基板を挿入した型枠内に封止材を注入した後に加熱硬化を行い成形する注入方式、金型上に封止材をあらかじめ注入し、そこに基板上に固定された半導体チップを浸漬させて加熱硬化をした後に金型から離形する圧縮成形方式等が用いられている。

注入方法としては、ディスペンサー、トランスファー成形、射出成形等が挙げられる。

加熱は、熱風循環式、赤外線、高周波等の方法が使用できる。

加熱条件は例えば80～230℃で1分～24時間程度が好ましい。加熱硬化の際に発生する内部応力を低減する目的で、例えば80～120℃、30分～5時間予備硬化させた後に、120～180℃、30分～10時間の条件で後硬化させることができる。

[0100] 更に、本発明の硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂等の硬化性樹脂が使用される一般の用途に用いることができ、例えば、接着剤、塗料、コーティング剤、成形材料（シート、フィルム、FRP等を含む）、絶縁材料（プリント基板、電線被覆等を含む）、封止材の他、封止材、基板用のシアネート樹脂組成物や、レジスト用硬化剤としてアクリル酸エステル系樹脂等、他樹脂等への添加剤等が挙げられる。

[0101] 接着剤としては、土木用、建築用、自動車用、一般事務用、医療用の接着剤の他、電子材料用の接着剤が挙げられる。これらのうち電子材料用の接着剤としては、ビルドアップ基板等の多層基板の層間接着剤、ダイボンディング剤、アンダーフィル等の半導体用接着剤、BGA補強用アンダーフィル、異方性導電性フィルム（ACF）、異方性導電性ペースト（ACP）等の実装用接着剤等が挙げられる。

[0102] 封止剤としては、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオー

F、IC、LSIなどに用いられるポツチインク、ティップインク、トランスフォーマーモールド封止、ICやLSI類のCOB、COF、TABなどに用いられるポツチインク封止、フリップチップなどに用いられるアンダーフィル、QFP、BGA及びCSPなどのICパッケージ類実装時の封止（補強用アンダーフィルを含む）などを挙げることができる。

[0103] 本発明で得られる硬化物は光学部品材料をはじめ各種用途に使用できる。

光学用材料とは、可視光、赤外線、紫外線、X線、レーザーなどの光をその材料中を通過させる用途に用いる材料一般を示す。より具体的には、ラソブタイプ、SMDタイプ等のLED用封止材の他、以下のようなものが挙げられる。液晶ディスプレイ分野における基板材料、導光板、プリズムシート、

偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルムなどの液晶用フィルムなどとして期待されるカラーPDP（プラズマディスプレイ）の封止材、反射防止フィルム、光学補正フィルム、ハウジング材、前面

ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またLED表示装置に使用されるLEDのモールド材、LEDの封止材、前面ガラスの保護フィ

ルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またプラズマプロセス液晶（PALC

）ディスプレイにおける基板材料、導光板、プリズムシート、偏向板、位相差板、視野角補正フィルム、接着剤、偏光子保護フィルム、また有機EL（

エレクトロルミネッセンス）ディスプレイにおける前面ガラスの保護フィルム、前面ガラス代替材料、接着剤、またフィールドエミッションディスプレイ（FED）における各種フィルム基板、前面ガラスの保護フィルム、前面

ガラス代替材料、接着剤である。光記録分野では、VD（ビデオディスク）CD/CD-ROM、CD-R/RW、DVD-R/DVD-RAM、M

O/MD、PD（相変化ディスク）、光カーブ用のディスク基板材料、ピットクランプレンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。

[0104] 光学機器分野では、スチールカメラのレンズ用材料、フライントプリズム、ターゲットプリズム、フラインターカバー、受光センサー部である。また

、ビデオカメラの撮影レンズ、ファインダーである。またプロジェクションテレビの投射レンズ、保護フィルム、封止材、接着剤などである。光センシング機器のレンズ用材料、封止材、接着剤、フィルムなどである。光部品分野では、光通信システムでの光スイッチ周辺のファイバー材料、レンズ、導波路、素子の封止材、接着剤などである。光コネクタ周辺の光ファイバー材料、フェルルール、封止材、接着剤などである。光受動部品、光回路部品ではレンズ、導波路、LEDの封止材、CCDの封止材、接着剤などである。光電子集積回路(OEIC)周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。光ファイバー分野では、装飾ディスプレイ用照明・ライトガイドなど、工業用途のセンサー類、表示・標識類など、また通信インフラ用および家庭内のデジタル機器接続用の光ファイバーである。半導体集積回路周辺材料では、LSI、超LSI材料用のマイクロリソグラフィー用のレジスト材料である。自動車・輸送機分野では、自動車用のランプリフレクタ、ベアリングリテーナー、ギア部分、耐蝕コート、スイッチ部分、ヘッドランプ、エンジン内部品、電装部品、各種内外装品、駆動エンジン、ブレーキオイルタンク、自動車用防錆鋼板、インテリアパネル、内装材、保護・結束用ワイヤーハーネス、燃料ホース、自動車ランプ、ガラス代替品である。また、鉄道車輛用の複層ガラスである。また、航空機の構造材の靱性付与剤、エンジン周辺部材、保護・結束用ワイヤーハーネス、耐蝕コートである。建築分野では、内装・加工用材料、電気カバー、シート、ガラス中間膜、ガラス代替品、太陽電池周辺材料である。農業用では、ハウス被覆用フィルムである。次世代の光・電子機能有機材料としては、有機EL素子周辺材料、有機フォトリフラクティブ素子、光-光変換デバイスである光増幅素子、光演算素子、有機太陽電池周辺の基板材料、ファイバー材料、素子の封止材、接着剤などである。

[0105] 以下、本発明を合成例、実施例により更に詳細に説明する。尚、本発明はこれら合成例、実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の各物性は以下の方法で測定した。

(1) 分子量：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により、下記条件下測定されたポリスチレン換算、重量平均分子量を算出した。

・GPCの各種条件

メーカー：島津製作所

カラム：ガードカラム SHODEX GPC LF-G LF-80

4（3本）

流速：1.0 ml/min.

カラム温度：40℃

使用溶剤：THF（テトラヒドロフラン）

検出器：RI（示差屈折検出器）

(2) エポキシ当量：JISK-7236に記載の方法で測定。

(3) 粘度：東機産業株式会社製E型粘度計（TV-20）を用いて25℃で測定。

[0106] 以下、合成例、実施例により本発明を更に詳細に説明する。なお、合成例、実施例において「部」は重量部を、「%」は重量%をそれぞれ意味する。

実施例

[0107] 合成例1（20）

工程1として、 β -(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375部、重量平均分子量1700（GPC測定値）のシラノール末端メチルフェニルシリコンオイル475部（シラノール当量850、GPCを用いて測定した重量平均分子量の半分として算出した。）、0.5%水酸化カリウム（KOH）メタノール溶液40部を反応容器に仕込み、還流下にて8時間反応させた。

工程2として、メタノールを655部追加後、50%蒸留水メタノール溶液144部を60分かけて滴下し、還流下、8時間反応させた。反応終了後、5%リン酸2水素ナトリウム水溶液で中和後、メタノールの約90%を蒸留回収した。次いで、メチルイソブチルケトン（MIBK）750部を添加し、水洗を3回繰り返した。得られた有機相を減圧下、100℃で溶媒を除去

することにより本発明に使用するエポキシ樹脂（A-1）647部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は541 g/eq、重量平均分子量は2100、外観は無色透明の液状樹脂であった。

[0108] 合成例2（17）

工程1として、 β -(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263部、重量平均分子量1900（GPC測定値）のシラノール末端メチルフェニルシリコンオイル475部（シラノール当量950、GPCを用いて測定した重量平均分子量の半分として算出した。）、0.5%水酸化カリウム（KOH）メタノール溶液40部を反応容器に仕込み、還流下にて8時間反応させた。

工程2として、メタノールを655部追加後、50%蒸留水メタノール溶液115部を60分かけて滴下し、還流下、8時間反応させた。反応終了後、5%リン酸2水素ナトリウム水溶液で中和後、メタノールの約90%を蒸留回収した。次いで、メチルイソブチルケトン（MIBK）750部を添加し、水洗を3回繰り返した。得られた有機相を減圧下、100℃で溶媒を除去することにより本発明に使用するエポキシ樹脂（A-2）605部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は636 g/eq、重量平均分子量は2090、外観は無色透明の液状樹脂であった。

[0109] 合成例3（18）

工程1として、 β -(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285部、重量平均分子量1700（GPC測定値）のシラノール末端メチルフェニルシリコンオイル475部（シラノール当量850、GPCを用いて測定した重量平均分子量の半分として算出した。）、0.5%水酸化カリウム（KOH）メタノール溶液40部を反応容器に仕込み、還流下にて8時間反応させた。

工程2として、メタノールを655部追加後、50%蒸留水メタノール溶液123部を60分かけて滴下し、還流下、8時間反応させた。反応終了後、5%リン酸2水素ナトリウム水溶液で中和後、メタノールの約90%を蒸

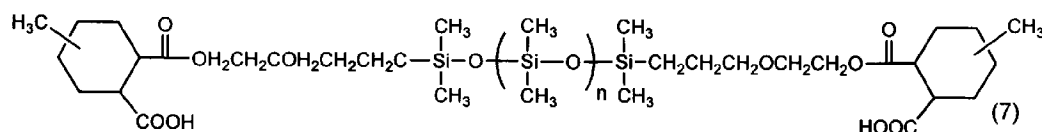
留回収した。次いで、メチルイソブチルケトン(MIBK)750部を添加し、水洗を3回繰り返した。得られた有機相を減圧下、100℃で溶媒を除去することにより本発明に使用するエポキシ樹脂(A-3)620部を得た。得られた化合物のエポキシ当量は605 g / eq、重量平均分子量は2120、外観は無色透明の液状樹脂であった。

[0110] 合成例4

攪拌機、還流冷却管、攪拌装置を備えたフラスコに、窒素パージを施しながらメチルヘキサヒドロフタル酸無水物(新日本理化(株)製、リカシッドMH 以下、酸無水物H-1と称す)84部とカルビノール変性シリコンオイル(信越化学製 X22-160AS)239部を加え、60℃で2時間反応後90℃で3時間加熱攪拌を行うことで下記式(7)で表される多価カルボン酸(B-1)が323部得られた。得られた無色の液状樹脂であり、官能基当量は646 g / eq. であった。

式(7)

[0111] [化5]



[0112] 実施例1、2、3、4、5、比較例1、2

エポキシ樹脂として合成例1～3で得られたエポキシ樹脂(A-1)(A-2)(A-3)、硬化剤として合成例4で得られた多価カルボン酸(B-1)、比較例用硬化剤として酸無水物(H-1)、亜鉛塩として2-エチルヘキシル酸亜鉛(ホープ製薬(株)製、18%オクトープZn 以下、亜鉛塩C-1と称す。)、硬化促進剤として硬化促進剤(日本合成化学製 ヒシコーリンPX4MP 以下、触媒I-1と称す。)、添加剤としてヒンダー

トアミン（アデカ製 LA-81 以下、添加剤 J-1 と称す。）、リン化合物（アデカ製 アデカ 260 以下、添加剤 J-2 と称す。）を使用し、下記表 1 に示す配合比（重量部）で配合し、20 分間脱泡を行い、本発明または比較用の硬化性樹脂組成物を得た。

[0113] （LED 封止試験）

実施例及び比較例で得られた硬化性樹脂組成物を真空脱泡 20 分間実施後、シリンジに充填し精密吐出装置を使用して、発光波長 465 nm を持つ発光素子を搭載した表面実装型（SMD 型 5 mm ϕ ）LED に注型した。その後、120℃で 1 時間、さらに 150℃で 3 時間の硬化条件で硬化させることで、試験用 LED を得た。

・評価項目

（a）揮発性：封止した後の硬化物表面の凹みの有無を目視で評価した。表中、○；凹みが認められない、△；凹みが少し認められる、×；凹みが多く認められる。

（b）タック：べたつきがない○ べたつきが無い×（指触試験）

（c）リフロー試験：得られた試験用 LED を 30℃70%×72 時間吸湿後、高温観察装置（SMT Scope SK-5000 山陽精工株式会社製）を用い、以下のリフロー条件下での LED のクラック発生の有無を確認した。テストは $n=3$ で行い、（NG 数）／（テスト数）で評価した。

条件は 25℃より 2℃／秒で 150℃まで昇温、その後 2 分間 150℃で保持し、さらに 2℃／秒で 260℃まで昇温し、10 秒の温度保持後、1.3℃／秒で室温まで冷却する、というものである。

[0114] （腐食ガス透過性試験）

得られた硬化性樹脂組成物を用い、シリンジに充填し精密吐出装置を用いて、中心発光波 465 nm のチップを搭載した外径 5 mm 角表面実装型 LED パッケージ（内径 4.4 mm、外壁高さ 1.25 mm）に注型した。その注型物を加熱炉に投入して、120℃、1 時間さらに 150℃、3 時間の硬化処理をして LED パッケージを作成した。下記条件で LED パッケージを

腐食性ガス中に放置し、封止内部の銀メッキされたリードフレーム部の色の変化を観察した。結果については、表 1 に示した。

・測定条件

腐食ガス：硫化アンモニウム 20%水溶液（硫黄成分が銀と反応した場合に黒く変色する）

接触方法：広口ガラス瓶の中に、硫化アンモニウム水溶液の容器と前記 LED パッケージを混在させ、広口ガラス瓶の蓋をして密閉状況下、揮発した硫化アンモニウムガスと LED パッケージを接触させた。

腐食の判定：LED パッケージ内部のリードフレームが黒く変色（黒化という）した時間を観察し、その変色時間が長い物ほど、耐腐食ガス性にすぐれていると判断した。

観察は 1 時間毎に行い、5 時間まで評価をおこなった。評価は変色までの時間を評価した。

[0115] （LED 点灯試験）

得られた硬化性樹脂組成物をシリンジに充填し精密吐出装置を使用して、発光波長 465 nm を持つ発光素子を搭載した表面実装型 LED（SMD 型 5 mm φ 規定電流 30 mA）に注型した。その後、120℃で 1 時間、さらに 150℃で 3 時間の硬化条件で硬化させることで、点灯試験用 LED を得る。点灯試験は、規定電流である 30 mA を大幅に超える 230 mA、220 mA の電流での点灯試験を行った。詳細な条件は下記に示した。測定項目としては、40 時間点灯前後の照度を積分球を使用して測定し、試験用 LED の照度の保持率を算出した。結果を表 1 に示す。

・点灯詳細条件

発光波長：中心発光波長、465 nm

駆動方式：定電流方式、220 mA、230 mA（発光素子規定電流は 30 mA）直列で 3 ヶ同時に点灯

駆動環境：85℃、85%湿熱機内での点灯

評価：40 時間後の照度保持率

[0116] [表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
組成	エポキシ樹脂(A)	A-1	10.0			10.0	10.0	
		A-2		10.0				
		A-3			10.0			
	多価カルボン酸(B)	B-1	11.9	10.2	10.7		11.9	
	酸無水物	H-1				3.1		
	亜鉛塩/錯体(C)	C-1	0.11	0.11	0.11	0.11		
	硬化触媒	I-1				0.05	0.05	
	添加剤	J-1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
		J-2	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
	シリコーン	S-1						0.5
		S-2						10.0

評価結果	凹み		○	○	○	△	○	○
	タック		○	○	○	×	○	○
	腐食ガス透過性試験	変色時間	>5時間	>5時間	>5時間	>5時間	2時間	1時間
	リフロクラック	クラック数	0/3	0/3	0/3	3/3	1/3	0/3
	加速点灯試験(220mA)	40時間後 保持率(%)	—	—	101%	—	—	27%
	加速点灯試験(230mA)	40時間後 保持率(%)	96%	94%	—	—	—	33%

[0117] 比較例3として、ケイ素原子に結合する少なくとも2つのアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン(S-1)と、そのアルケニル基に付加重合するケイ素原子に結合する少なくとも2つの水素原子を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン(S-2)を付加重合させたシリコーン樹脂を使用した。

上記シリコーン樹脂S-1、S-2は具体的に下記の構造を有する。

S-1：白金触媒を触媒量(0.1%以下)で含み、オルガノ基として、フェニル基：メチル基：ビニル基をモル換算で0.4：1：1で有するオルガノヒドロジェンポリシロキサン

S-2：オルガノ基として、フェニル基、メチル基、ビニル基を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンで、モル換算で、フェニル基：メチル基：ビニル基：ヒドロシリル基における水素原子の含有比が2：2：1：1であるオルガノヒドロジェンポリシロキサン。

尚、比較例3では、配合比(質量比)をS-1：S-2=1：20とし、硬化条件を150℃1時間とした。

[0118] 上記結果より、本発明の硬化性樹脂組成物（エポキシ樹脂（A）とシリコーン骨格を有する多価カルボン酸（B）と亜鉛塩および／または亜鉛錯体（C）とを含有する組成物）は、比較例の硬化性樹脂組成物にくらべ、リードフレームの銀メッキが変色しないことが明らかになり、耐腐食ガス性に優れているだけでなく、耐クラック性に優れる。さらにはシリコーン樹脂と比較しても高電流加速点灯試験においてより良い照度保持率を示すといった結果から、電気信頼性、耐光・耐熱特性にも優れる硬化物である事がわかる。

[0119] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、2010年6月11日付で出願された日本特許出願（特願2010-134465）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

請求の範囲

[請求項1] エポキシ樹脂 (A) と、多価カルボン酸 (B) と、亜鉛塩および／

または亜鉛錯体 (C) と、を必須成分とする硬化性樹脂組成物。

ただし、多価カルボン酸 (B)、亜鉛塩および／または亜鉛錯体 (

C) は各々以下の条件を満たす。

多価カルボン酸 (B) :

少なくとも2つ以上のカルボキシル基を有し、シロキサン骨格を主

骨格とする多価カルボン酸

亜鉛塩および／または亜鉛錯体 (C) :

亜鉛カルボキシラート、燐酸エステル若しくは燐酸の亜鉛塩、およ

び／またはこれらの酸あるいはエステルを配位子として有する亜鉛錯

体

[請求項2]

多価カルボン酸 (B) が直鎖のポリシロキサン構造を有し、両末端

にカルボン酸を有する請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項3]

多価カルボン酸 (B) が直鎖のポリシロキサン構造を有するカルビ

ノール変成体と環状飽和脂肪族酸無水物との反応により得られた化合

物である請求項1または2に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項4]

ヒンダードアミン系光安定剤とリン含有酸化防止剤を含有する請求

項1～3のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項5]

請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して

なる硬化物。