

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 1 月 25 日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010784 A1

(51) 国際特許分類:

C07D 303/28 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
C07D 301/28 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C08G 59/30 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田 保也 (OKADA, Yasunari) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 伊藤 一 (ITO, Hajime) [JP/JP]; 〒2990193 千葉県市原市姉崎海岸 1 番地 1 Chiba (JP). 森下 浩延 (MORISHITA, Hironobu) [JP/JP]; 〒2990293 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313778

(22) 国際出願日: 2006 年 7 月 11 日 (11.07.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2005-206383 2005 年 7 月 15 日 (15.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).

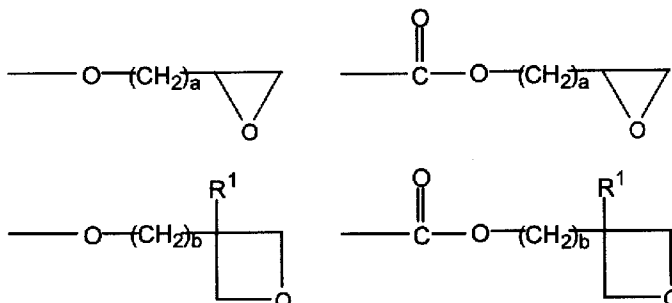
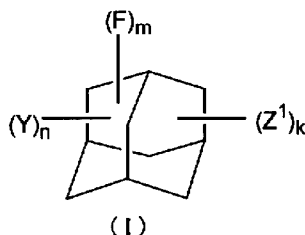
(74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 大谷特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

[続葉有]

(54) Title: FLUOROADAMANTANE DERIVATIVE, RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME, AND OPTICAL ELECTRON MEMBER USING THE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素アダマンタン誘導体、それを含有する樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた光学電子部材



(57) Abstract: This invention provides a fluoroadamantane derivative, which can provide a cured product having excellent optical properties such as transparency and lightfastness, long-term heat resistance, and electrical properties such as permittivity, a resin composition containing the same, and an optical electron member using the resin composition. The fluoroadamantane derivative is a cyclic ether group introduced fluoroadamantane derivative represented by general formula (I) wherein Z^1 represents a group selected from groups represented by the following general formulae wherein R^1 represents a hydrocarbon group having 1 to 10 carbon atoms and a and b each are an integer of 1 to 5; Y represents a group consisting of a hydrogen atom, a hydrocarbon group, a halogen-substituted hydrocarbon group, a cyclic hydrocarbon group, a halogen-substituted cyclic hydrocarbon group, a hydroxyl group, a carboxyl group, and =O formed by combining two Y' s; k and m are an integer of 1 to 15; n is an integer of 0 to 14; and $k + m + n = 16$.

[続葉有]

WO 2007/010784 A1



PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

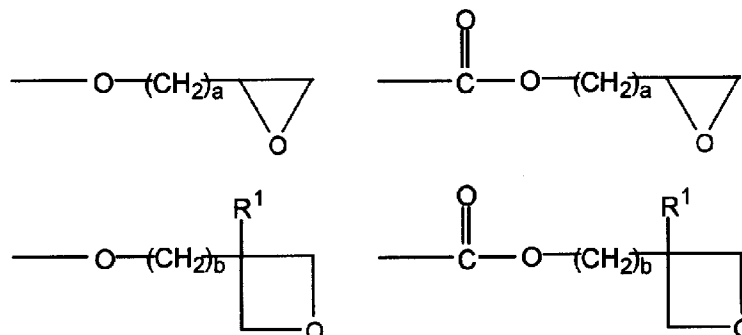
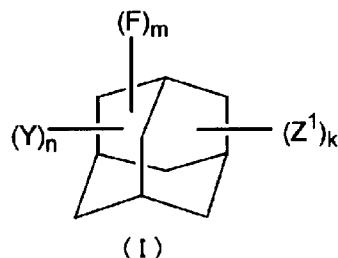
添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

透明性、耐光性などの光学特性、長期耐熱性、及び誘電率などの電気特性に優れた硬化物を与える含フッ素アダマンタン誘導体、それを含有する樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた光学電子部材を提供する。

下記一般式(I)で表される環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体、それを含有する樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた光学電子部材である。下記一般式(I)において、 Z^1 は、下記一般式で表される基から選ばれる基を示す(式中、 R^1 は炭素数1~10の炭化水素基を示す。 a 及び b は1~5の整数である。)。Yは、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つのYが一緒になって形成された=Oから選ばれる基を示す。 k 及び m は1~15の整数、 n は0~14の整数であり、かつ $k+m+n=16$ である。



明 細 書

含フッ素アダマンタン誘導体、それを含有する樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた光学電子部材

技術分野

[0001] 本発明は、新規な含フッ素アダマンタン誘導体、それを含む樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた光学電子部材に関し、詳しくは、光半導体用封止剤、電子回路用封止剤、光導波路、光通信用レンズ、有機EL素子用封止剤及び光学フィルムなどに用いられる樹脂組成物、並びにその樹脂組成物を用いた光学電子部材に関するものである。

背景技術

[0002] アダマンタンは、シクロヘキサン環が4個、カゴ形に縮合した構造を有し、対称性が高く、安定な化合物であり、その誘導体は、特異な機能を示すことから、医薬品原料や高機能性工業材料の原料などとして有用であることが知られている。アダマンタンは、例えば、光学特性や耐熱性などを有することから、光ディスク基板、光ファイバーあるいはレンズなどに用いることが試みられている（例えば、特許文献1及び2参照）。また、アダマンタンエステル類を、その酸感応性、ドライエッチング耐性、紫外線透過性などを利用して、フォトレジスト用樹脂原料として、使用することが試みられている（例えば、特許文献3参照）。

近年、液晶や有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子などを用いたフラットパネルディスプレイの高精細化、高視野角化、高画質化、発光ダイオード(LED)などの光半導体を用いた光源の高輝度・短波長化、白色化、さらに電子回路の高周波数化や光を用いた回路・通信など、光学・電子部品の高性能化や改良のための検討が進められている。

その改良手法として、液晶材料や有機EL素子用の発光材料などの基本材料の研究開発がされているが、それらの材料と共に使用されるコーティング材あるいは封止材などの樹脂の高性能化も検討されている。光学・電子部品のコーティング材料や封止材料用の樹脂として、種々の熱硬化樹脂や光硬化樹脂、あるいは熱可塑性樹

脂が適用されている。それらは樹脂単独での耐熱性や透明性、溶解性、密着性などの特性に応じて適用されている。

高性能化が進んでいるLEDの分野では、近紫外や青色発光素子からなる白色LEDを用いた照明やライトなどへの提案や実用化が進められており、将来、家庭用の照明や自動車などへの展開が期待されている。LED素子は無機半導体に蛍光体を含む樹脂で封止するが、従来のビスフェノールA型エポキシ樹脂等の熱硬化タイプの樹脂では耐熱性や耐光性に限界があり、それらの要求特性を満たす封止材が求められている(例えば、非特許文献1参照)。その改良品として、短波長域での光吸収の少ない水添系脂環エポキシなども提案されているが、逆に耐熱性が低下する。

[0003] また、ディスプレイ分野では、小型、高精細、省エネに優れる有機EL素子が使用されており、トップエミッション型などの方式が採用されている。それにともない、有機EL素子の封止樹脂としても、従来のステンレスなどの封止基板とガラス基板を接着する機能やガスバリア性などの機能のほかに、封止樹脂自体での透明性や耐光性、耐熱性、機械強度などがより求められている。(例えば、非特許文献2参照)。

また、半導体などを集積した電子回路についても、情報化社会の進展に伴い、情報量や通信速度の増大と装置の小型化が進んでおり、回路の小型化、集積化、高周波数化が必要となっている。さらに、より高速処理が可能となる光導波路などを用いた光回路も検討されている。これらの用途に使用されている封止樹脂やフィルム、あるいはレンズ用の樹脂として、従来、使用されているビスフェノールA型のエポキシ樹脂などでは、電子回路では誘電率が高かったり、光導波路では透明性などに問題がある。

アダマンタン骨格を有する高分子化合物は、耐熱性が良好であり、例えば、アダマンタンジオールを用いたポリエステル、ポリカーボネート等が知られている。また、電子部品封止用樹脂として、2, 2-ビス(グリシジルオキシフェニル)アダマンタンからなるエポキシ樹脂組成物を用いることが提案されている(例えば、特許文献4参照)。このアダマンタン誘導体については、ガラス転移温度(T_g)が高く、耐熱性に優れているが、光学材料、電子材料に必要な透明性や長期の信頼性・耐久性などについての記載がない。

[0004] 特許文献1:特開平6-305044号公報

特許文献2:特開平9-302077号公報号

特許文献3:特開平4-39665号公報

非特許文献1:技術情報協会発行:月刊「マテリアルステージ」2003年6月号20～24頁

非特許文献2:技術情報協会発行:月刊「マテリアルステージ」2003年3月号52～64頁

特許文献4:特開平10-130371号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、以上のような状況から、光半導体用封止剤、電子回路用封止剤、光導波路、光通信用レンズ、有機EL素子用封止剤及び光学フィルムなどの光学電子部材として好適な、透明性、耐光性などの光学特性、長期耐熱性、及び誘電率などの電気特性に優れた硬化物を与える含フッ素アダマンタン誘導体、それを含有する樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた光学電子部材を提供することを目的とするものである。

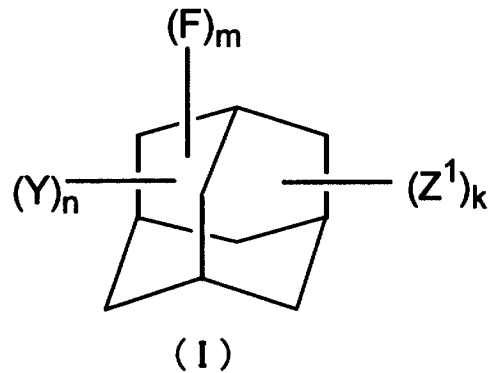
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記目的を達成するため鋭意研究を重ねた結果、特定の含フッ素アダマンタン誘導体を用いることにより、光学電子部材として好適な硬化物を与える樹脂組成物が得られることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち本発明は、以下の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体、それを含有する樹脂組成物及びその樹脂組成物を用いた光学電子部材を提供するものである。

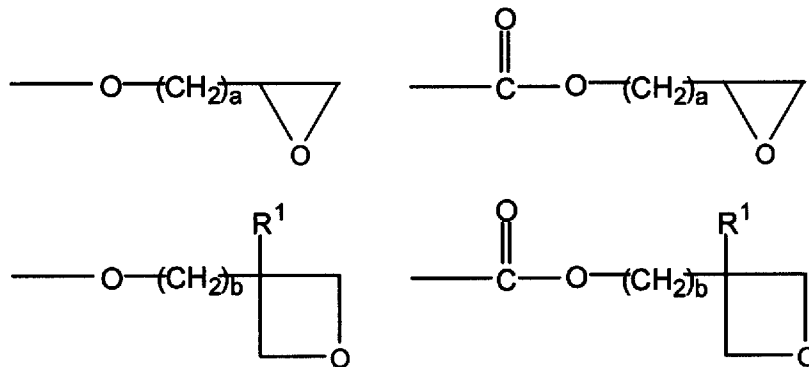
1. 下記一般式(I)で表される環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体。

[0007] [化1]



[0008] [式中、 Z^1 は、下記一般式

[0009] [化2]

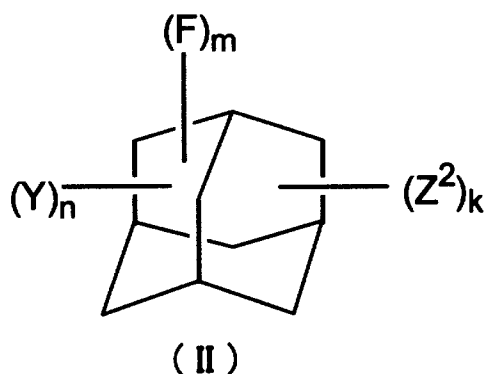


[0010] (式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。 a 及び b は1～5の整数である。)

で表される基から選ばれる基を示す。 Y は、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つの Y が一緒になって形成された $=O$ から選ばれる基を示す。 k 及び m は1～15の整数、 n は0～14の整数であり、かつ $k+m+n=16$ である。]

2. 下記一般式(II)

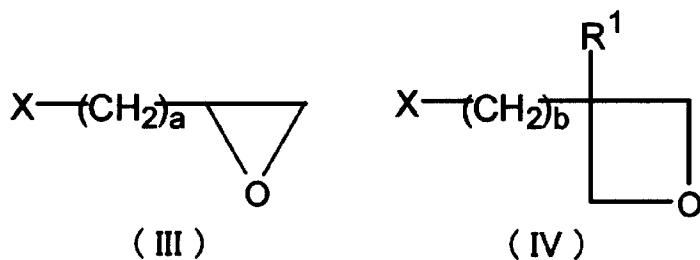
[0011] [化3]



[0012] [式中、 Z^2 は、水酸基及び／又はカルボキシル基を示し、Yは、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つのYが一緒になって形成された=Oから選ばれる基を示す。k及びmは1～15の整数、nは0～14の整数であり、かつ $k+m+n=16$ である。]

で表される含フッ素アダマンタン類と、下記一般式(III)又は(IV)

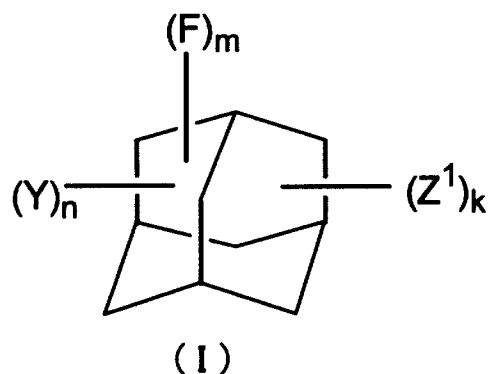
[0013] [化4]



[0014] [式中、Xはハロゲン原子を示し、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。a及びbは1～5の整数である。]

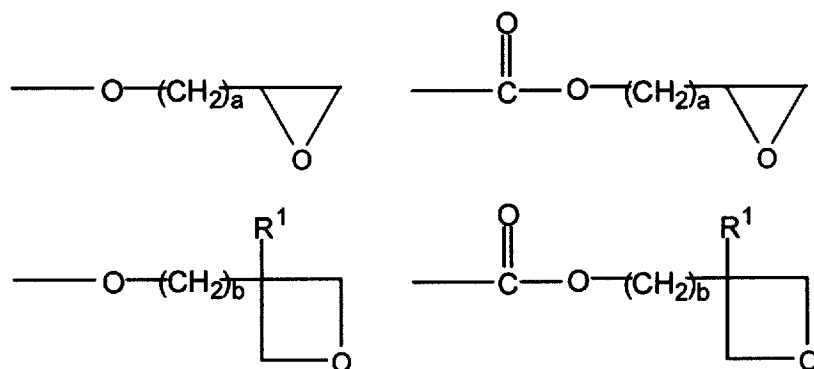
で表されるハロゲノアルキル基含有環状エーテル化合物を反応させることを特徴とする下記一般式(I)で表される環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体の製造方法。

[0015] [化5]



[0016] [式中、 Z^1 は、下記一般式

[0017] [化6]



[0018] (式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。 a 及び b は1～5の整数である。)

で表される基から選ばれる基を示す。 Y は、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つの Y が一緒になって形成された $=O$ から選ばれる基を示す。 k 及び m は1～15の整数、 n は0～14の整数であり、かつ $k+m+n=16$ である。]

3. 上記1に記載の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体を含むことを特徴とする樹脂組成物。

4. 硬化物の全光線透過率が70%以上である上記3に記載の樹脂組成物。

5. 上記1に記載の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体と、芳香族スルホニウム塩及び／又は芳香族ヨードニウム塩からなるカチオン重合開始剤を含有する上記3又は4に記載の樹脂組成物。

6. 上記1に記載の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体と、酸無水物

系硬化剤を含有する上記3又は4に記載の樹脂組成物

下記一般式(I)で表される環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体。

7. 酸無水物系硬化剤が、ヘキサヒドロ無水フタル酸、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及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸から選ばれる少なくとも一種の化合物である上記6に記載の樹脂組成物。
8. 上記3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光半導体用封止剤。
9. 上記3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる電子回路用封止剤。
10. 上記3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光導波路。
11. 上記3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光通信用レンズ。
12. 上記3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる有機エレクトロルミネッセンス素子用封止剤。
13. 上記3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光学用フィルム。

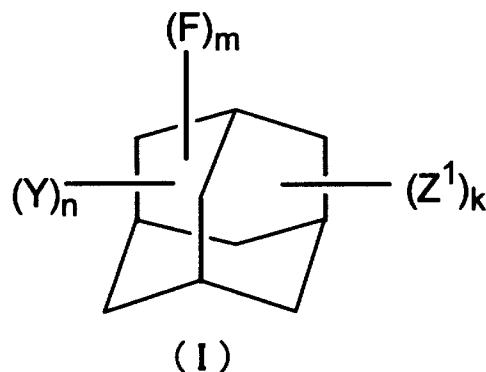
発明の効果

[0019] 本発明の環状エーテル基導入フッ素含有アダマンタン誘導体を含有する樹脂組成物は、光半導体用封止剤、電子回路用封止剤、光導波路、光通信用レンズ、有機EL素子用封止剤及び光学フィルムなどの光学電子部材として好適な、透明性、耐光性などの光学特性、長期耐熱性、誘電率などの電気特性に優れた硬化物を与える。

発明を実施するための最良の形態

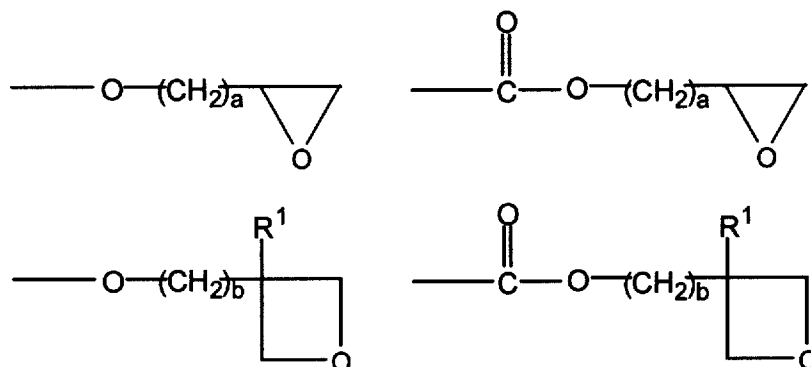
[0020] 本発明の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体(以下、「含フッ素アダマンタン誘導体」と称することもある。)は、下記一般式(I)で表される。

[0021] [化7]



[0022] 式中、 Z^1 は、下記一般式で表される基から選ばれる基を示す。

[0023] [化8]



[0024] 式中、 R^1 炭素数1～10の炭化水素基を示す。炭素数1～10の炭化水素基としては、アルキル基及びアルコキシ基などが挙げられる。アルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられる。 a 及び b は1～5の整数である。

上記一般式(I)において、 Y は、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つの Y が一緒になって形成された $=O$ から選ばれる基を示す。 Y で示される炭化水素基としては、例えば炭素数1～10のアルキル基が好ましく、具体的には上記 R^1 において例示したもの同様のものが挙げられる。ハロゲン置換炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子が1個以上ハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。

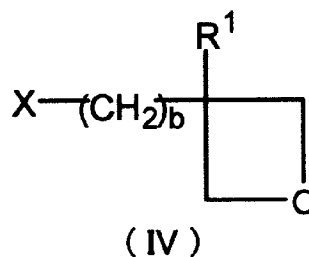
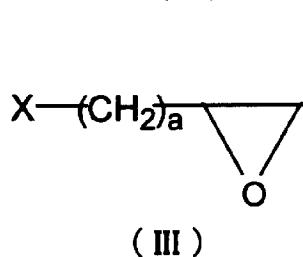
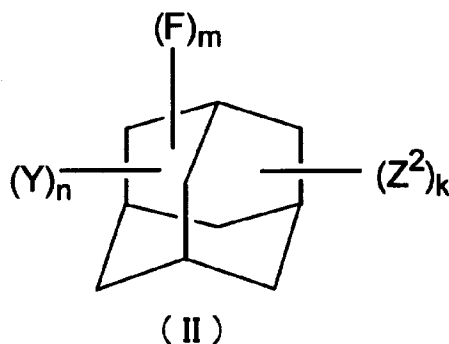
[0025] Y で示される環式炭化水素基としては、例えば炭素数5～10のシクロアルキル基、具体的にはシクロペンチル基、メチルシクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基及びエチルシクロヘキシル基などが挙げられる。また、ハロゲン置換環式炭化水素基としては、上記環式炭化水素基の水素原子が1個以上ハロゲン原子で置換された基、例えばフルオロシクロペンチル基、フルオロシクロヘキシル基、トリフルオロメチルシクロペンチル基及びトリフルオロメチルシクロヘキシル基などが挙

げられる。k及びmは1～15、好ましくはkは1～12、mは4～15の整数、nは0～14、好ましくは0～4の整数であり、かつ $k+m+n=16$ である。

上記一般式(I)で表される化合物において、 $-(CH_2)_a-$ を有する基が複数導入されている場合、これらの $-(CH_2)_a-$ は同一であっても異なってもよい。また、 $-(CH_2)_b-$ 及び R^1 を有する基が複数導入されている場合、これらの $-(CH_2)_b-$ は同一であっても異なってもよいし、 R^1 は同一であっても異なってもよい。

[0026] 上記一般式(1)で表される含フッ素アダマンタン誘導体は、下記一般式(II)で表される含フッ素アダマンタン類と、下記一般式(III)又は(IV)で表されるハロゲノアルキル基含有環状エーテル化合物を塩基性触媒存在下で反応させることにより、合成することができる。

[0027] [化9]



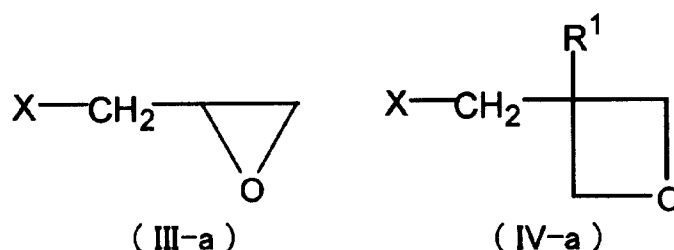
[0028] 上記一般式(II)において、Y、k、m及びnは上記と同じである。上記一般式(III)及び(IV)において、Xはハロゲン原子を示し、 R^1 、a及びbは上記と同じである。

上記一般式(II)で表されるフッ素含有アダマンタン誘導体としては、ペルフルオロ-1-アダマンタノール、ペルフルオロ-2-アダマンタノール、ペルフルオロ-2-メチル-2-アダマンタノール、ペルフルオロ-4-オキソ-2-アダマンタノール、ペルフルオロ-1,3-アダマンタンジオール、ペルフルオロ-1,3,5-アダマンタントリオール、ペルフルオロ-1,3,5,7-アダマンタンテトラオール、ペルフルオロ

－1－アダマンタンカルボン酸、ペルフルオロ－1, 3－アダマンタンジカルボン酸、ペルフルオロ－1, 3, 5－アダマンタントリカルボン酸及びペルフルオロ－1, 3, 5, 7－アダマンタンテトラカルボン酸などが挙げられる。

上記一般式(III)又は(IV)で表されるハロゲノアルキル基含有環状エーテル化合物としては、例えば上記一般式(III-a)又は(IV-a)

[0029] [化10]



[0030] (式中、X及びR¹は上記と同じである。)

で表される化合物が挙げられ、具体的には、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、3－クロロメチル－3－メチルオキシセタン及び3－クロロメチル－3－エチルオキシセタンなどが挙げられる。

上記一般式(II)で表される含フッ素アダマンタン類と、上記一般式(III)又は(IV)で表されるハロゲノアルキル基含有環状エーテル化合物との反応は、通常0～200℃程度、望ましくは50～150℃の温度において行う。反応温度が0℃以上であると、反応速度が低下せず適度のものとなるため、反応時間が短縮される。また、反応温度が200℃以下であると、生成物の着色が抑制される。反応の際の圧力は、絶対圧力で0.01～10MPa程度、望ましくは常圧～1MPaである。圧力が10MPa以下であると、安全性が確保されるので特別な装置が不要となり、産業上有用である。反応時間は、通常1分～24時間程度、望ましくは1～10時間である。

[0031] 上記反応は、通常、塩基性触媒の存在下で行う。塩基性触媒としては、ナトリウムアミド、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリオクチルアミン、ピリジン、N, N－ジメチルアニリン、1, 5－ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン－5(DBN)、1, 8－ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン－7(DBU)、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水素化ナトリウム、リン酸ナトリウ

ム、リン酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酸化銀、ナトリウムメトキシド及びカリウムt-ブトキシドなどが挙げられる。

反応原料に対する塩基性触媒の使用割合は、塩基性触媒／原料モノマー（モル比）が、0.5～10程度となる量であり、好ましくは1～5となる量である。

反応は、無溶媒又は溶媒の存在下で行う。溶媒としては、上記一般式(II)で表される含フッ素アダマンタン類の溶解度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上の溶媒を用いるのが有利である。溶媒の使用量は上記含フッ素アダマンタン類の濃度が0.5質量%以上、望ましくは5質量%以上となる量である。このとき、上記含フッ素アダマンタン類は懸濁状態でもよいが、溶解していることが望ましい。溶媒として具体的には、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、DMF（ジメチルホルムアミド）、DMAc（N,N-ジメチルアセトアミド）、DMSO（ジメチルスルホキシド）、酢酸エチル、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランなどが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

反応生成物は、蒸留、晶析、カラム分離などにより精製することができ、精製方法は、反応生成物の性状と不純物の種類により選択することができる。

[0032] 本発明の樹脂組成物は、上記一般式(I)で表される含フッ素アダマンタン誘導体を含む。本発明の樹脂組成物においては、上記一般式(I)で表される含フッ素アダマンタン誘導体と、他の公知のエポキシ樹脂との混合樹脂も使用することができる。公知のエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールGジグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAFジグリシジルエーテル、ビスフェノールCジグリシジルエーテル等）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、ヒダントインエポキシ樹脂等の含窒素環エポキシ樹脂、水素添加ビスフェノールA型エポキシ樹脂、脂肪族系エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂

脂、低吸水性硬化体タイプの主流であるビフェニル型エポキシ樹脂及びジシクロ環型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等の多官能エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂等の含フッ素エポキシ樹脂、(メタ)アクリル酸グリシジルエステルなどが挙げられる。これらの中でも芳香環を有しないエポキシ樹脂好ましい。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0033] 上記エポキシ樹脂は、常温で固形でも液状でもよいが、一般に、使用するエポキシ樹脂の平均エポキシ当量が、120～2000のものが好ましい。エポキシ当量が120以上であると、エポキシ樹脂組成物の硬化体が脆くならず適度の強度が得られる。また、エポキシ当量が2000以下であると、その硬化体のガラス転移温度(T_g)が低くならず適度のものとなる。

上記一般式(I)で表される含フッ素アダマンタン誘導体と上記エポキシ樹脂との混合樹脂中、上記一般式(I)で表される含フッ素アダマンタン誘導体の含有量は5質量%以上が好ましく、より好ましくは10質量%以上である。この含フッ素アダマンタン誘導体の含有量が5質量%以上であると、本発明の樹脂組成物の光学特性、長期耐熱性及び電気特性が充分なものとなる。

[0034] 本発明の樹脂組成物は、カチオン重合開始剤を用いたカチオン重合により、あるいは酸無水物系硬化剤やアミン系硬化剤などの硬化剤を用いた反応により硬化させることができる。

カチオン重合開始剤としては、熱又は紫外線によりエポキシ基あるいはオキセタンル基と反応するものであればよく、例えば、p-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族ジアゾニウム塩、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族スルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族ヨードニウム塩、芳香族ヨードシル塩、芳香族スルホキソニウム塩、メタロセン化合物などが挙げられる。中でもトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族スルホニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等の芳香族ヨードニウム塩が最適である。これらは単独で又は二種以上

を組み合わせ使用することができる。

カチオン重合開始剤の使用量は、上記含フッ素アダマンタン誘導体又は上記混合樹脂100質量部(以下、「樹脂成分」と称することがある。)に対して、0.01～5.0質量部であることが好ましく、より好ましくは、0.1～3.0質量部である。カチオン開始剤の含有率を上記範囲とすることにより、良好な重合及び光学特性など物性を発現できる。

[0035] 本発明において、硬化剤としては、目的に応じて酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤及びアミン系硬化剤などを併用することができる。耐熱性、透明性に優れる本発明の含フッ素アダマンタン誘導体を硬化剤と反応させることで、耐熱性、透明性の他に耐光性、さらに誘電率などが向上し、また、実用上必要となる溶解性が付与される。

酸無水物系硬化剤としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。中でもヘキサヒドロ無水フタル酸、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及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸が最適である。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0036] フェノール系硬化剤としては、例えばフェノール／ノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、トリアジン変性フェノールノボラック樹脂などが挙げられる。アミン系硬化剤としては、例えばジシアンジアミドや、*m*-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、*m*-キシリレンジアミンなどの芳香族ジアミンなどが挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

これらの硬化剤の中では、硬化樹脂の透明性などの物性の点から、酸無水物系硬化剤が好適であり、中でも、ヘキサヒドロ無水フタル酸、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及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸が最適である。

[0037] 樹脂成分と硬化剤との配合割合は、グリシジル基と反応する硬化剤の官能基の比

率で決定する。通常は、グリシジル基1当量に対して、対応する硬化剤の官能基が0.5～105当量、好ましくは0.7～1.3当量となる割合である。樹脂成分と硬化剤との配合割合を上記範囲とすることにより、樹脂組成物の硬化速度が遅くなることや、その硬化樹脂のガラス転移温度が低くなることなく、また、耐湿性の低下もないので好適である。

[0038] また、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、従来から用いられている、例えば、硬化促進剤、劣化防止剤、変性剤、シランカップリング剤、脱泡剤、無機粉末、溶剤、レベリング剤、離型剤、染料、顔料などの、公知の各種の添加剤を適宜配合してもよい。

上記硬化促進剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、1,8-ジアザ-ビシクロ(5.4.0)ウンデセン-7、トリエチレンジアミン、トリス(2,4,6-ジメチルアミノメチル)フェノール等の3級アミン類、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、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、テトラ-n-ブチルホスホニウム-*o*,*o*-ジエチルホスホロジチオエート等のリン化合物、4級アンモニウム塩、有機金属塩類、およびこれらの誘導体等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、あるいは併用してもよい。これら硬化促進剤の中では、3級アミン類、イミダゾール類、リン化合物を用いることが好ましい。

硬化促進剤の含有率は、上記樹脂成分100質量部に対して、0.01～8.0質量部であることが好ましく、より好ましくは、0.1～3.0質量部である。硬化促進剤の含有率を上記範囲とすることにより、十分な硬化促進効果を得られ、また、得られる硬化物に変色が見られない。

[0039] 劣化防止剤としては、例えば、フェノール系化合物、アミン系化合物、有機硫黄系化合物、リン系化合物などの、従来から公知の劣化防止剤が挙げられる。

フェノール系化合物としては、イルガノクス1010(Irganox1010、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス1076(Irganox1076、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス1330(Irganox1330、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス3114(Irganox3114、チバ・スペシャルティ・ケ

ミカルズ社製、商標)、イルガノクス3125(Irganox3125、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、イルガノクス3790(Irganox3790、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)BHT、シアノクス1790(Cyanox1790、サイアナミド社製、商標)、スミライザーGA-80(SumilizerGA-80、住友化学社製、商標)などの市販品を挙げることができる。

[0040] アミン系化合物としては、イルガスタブFS042(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商標)、GENOX EP(クロンプトン社製、商標、化合物名;ジアルキル-N-メチルアミンオキサイド)など、さらにはヒンダードアミン系である旭電化社製のADK ST AB LA-52、LA-57、LA-62、LA-63、LA-67、LA-68、LA-77、LA-82、LA-87、LA-94、CSC社製のTinuvin123、144、440、662、Chimassorb 2020、119、944、Hoechst 社製のHostavin N30、Cytec社製の Cyasorb UV-3346、UV-3526、GLC社製のUval 299、Clariant社製の SanduvorPR-31等を挙げることができる。

有機硫黄系化合物としては、DSTP(ヨシトミ)(吉富社製、商標)、DLTP(ヨシトミ)(吉富社製、商標)、DLTOIB(吉富社製、商標)、DMTP(ヨシトミ)(吉富社製、商標)、Seenox 412S(シプロ化成社製、商標)、Cyanox 1212(サイアナミド社製、商標)などの市販品を挙げることができる。

[0041] 変性剤としては、例えば、グリコール類、シリコーン類、アルコール類などの、従来から公知の変性剤が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えば、シラン系、チタネート系などの、従来から公知のシランカップリング剤が挙げられる。脱泡剤としては、例えば、シリコーン系などの、従来から公知の脱泡剤が挙げられる。無機粉末としては、用途に応じて粒径が数nm~10 μ mのものが使用でき、例えば、ガラス粉末、シリカ粉末、チタニア、酸化亜鉛、アルミナなどの公知の無機粉末が挙げられる。溶剤としては、エポキシ樹脂が粉末の場合や、コーティングの希釈溶剤として、トルエンやキシレンなどの芳香族系溶剤やメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤などが使用可能である。

[0042] 本発明の樹脂組成物は、上記の樹脂成分、硬化剤又はカチオン重合開始剤と、各種添加剤を混合し、成型する金型(樹脂金型)への注入、あるいはコーティングにより

所望の形状にした後に、加熱あるいは紫外線を照射して硬化する。熱硬化の場合、硬化温度としては、通常50～200℃程度、好ましくは100～180℃である。50℃以上とすることにより硬化不良となることがなく、200℃以下とすることにより着色などを生じることが無くなる。硬化時間は使用する樹脂成分、硬化剤、促進剤や開始剤によって異なるが、0.5～6時間が好ましい。

紫外線の照射強度は、通常500～5000mJ/cm²程度、好ましくは1000～4000mJ/cm²である。紫外線照射後に後加熱を行ってもよく、70～200℃で0.5～12時間行うことが好ましい。

成形方法としては射出成形、ブロー成形、プレス成形等、特に限定されるものではないが、好ましくはペレット状の樹脂組成物を射出成形機に用いて、射出成形することにより製造される。

[0043] 本発明の樹脂組成物を硬化して得られた樹脂は耐熱性や透明性に優れており、全光線透過率を70%以上とすることができる。また、後の実施例に示すように、溶解温度が低いので加工性に優れ、ガラス転移温度が高く、優れた耐久性(耐熱性及び耐光性)を有し、誘電率など電気特性にも優れた硬化物が得られる。

このように本発明の樹脂組成物は、優れた特性を有するので、光半導体(LEDなど)、フラットパネルディスプレイ(有機EL素子、液晶など)、電子回路、光回路(光導波路)用の樹脂(封止剤、接着剤)、光通信用レンズ及び光学用フィルムなどの光学電子部材に好適に用いることができる。

[0044] このため本発明の樹脂組成物は、半導体素子/集積回路(IC他)、個別半導体(ダイオード、トランジスタ、サーミスタなど)として、LED(LEDランプ、チップLED、受光素子、光半導体用レンズ)、センサー(温度センサー、光センサー、磁気センサー)、受動部品(高周波デバイス、抵抗器、コンデンサなど)、機構部品(コネクタ、スイッチ、リレーなど)、自動車部品(回路系、制御系、センサー類、ランプシールなど)、接着剤(光学部品、光学ディスク、ピックアップレンズ)などに用いられ、表面コーティング用として光学用フィルムなどにも用いられる。

従って、本発明は、上述の本発明の樹脂組成物を用いてなる光半導体用封止剤、電子回路用封止剤、光導波路、光通信用レンズ、有機EL素子用封止剤及び光学フ

ィルムをも提供する。

[0045] 光半導体(LEDなど)用封止剤としての構成は、砲弾型あるいはサーフェスマウント(SMT)型などに素子に適用でき、金属やポリアミド上に形成されたGa₂Nなどの半導体と良好に密着し、さらにYAGなどの蛍光色素を分散しても使用できる。さらに、砲弾型LEDの表面コート剤、SMT型LEDのレンズなどにも使用可能である。

有機EL用に適用する際の構成は、一般的なガラスや透明樹脂などの透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子に適用可能である。有機EL素子の封止剤として、金属缶や金属シートあるいはSi₃N₄などのコーティングされた樹脂フィルムをEL素子にカバーする際の接着剤、あるいは本発明の樹脂組成物にガスバリアー性を付与するために無機フィラーなどを分散することで、直接、EL素子を封止することも可能である。表示方式として、現在、主流のボトムエミッション型にも適用可能であるが、今後、光の取出し効率などの点で期待されるトップエミッション型に適用することで、本発明の樹脂組成物の透明性や耐熱性の効果を活かせる。

電子回路用に適用する際の構成は、層間絶縁膜、フレキシブルプリント基板用のポリイミドと銅箔との接着剤、あるいは基板用樹脂として適用可能である。

光回路に使用する際の構成は、シングルモードやマルチモード用の熱光学スイッチやアレイ導波路型格子、合分波器、波長可変フィルター、あるいは光ファイバーのコア材料やクラッド材料にも適用できる。また、導波路に光を集光するマイクロレンズアレイやMEMS型光スイッチのミラーにも適用できる。また、光電変換素子の色素バインダーなどにも適用可能である。

光学用フィルムとして用いる際の構成は、液晶用のフィルム基板、有機EL用フィルム基板などのディスプレイ用として、あるいは光拡散フィルム、反射防止フィルム、蛍光色素などを分散することによる色変換フィルムなどに適用可能である。

実施例

[0046] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、得られた樹脂組成物の評価を次のように行った。

(1) ガラス転移温度

示差走査型熱量計(パーキン・エルマー社製, DSC-7)を用い、試料10mgを窒素雰囲気下50℃で5分間保持した後、20℃/分で昇温させることにより得られた熱流束曲線に観測される不連続点をガラス転移温度T_gとした。

(2) 全光線透過率

試料として肉厚3mmの試験片を用いてJIS K7105に準拠して測定した(単位%)。測定装置は株式会社島津製作所製の分光光度計UV-3100Sを用いた。

(3) 耐光性試験

株式会社東洋精機製作所製のサンテストCPS+を用いて、試料を60℃で500時間光照射し、サンシャインテスターを用いて照射前後の400nmの光線透過率の変化を測定した。

[0047] (4) 耐熱性試験

140℃の恒温槽に試料を100時間置き、サンシャインテスターを用いて試験前後の400nmの光線透過率の変化を測定した。

(5) 誘電率

安藤電気株式会社製の誘電体損測定装置TR-10Cを用い、IEC60250に準拠し、1MHz、23℃にて測定を行った。

(6) 光損失評価

実施例3及び比較例2の組成物を、シリコン基板上に熱硬化(製膜)し、厚さ10 μmの透明な薄膜層を形成した。この薄膜試料について、プリズムカプラを用いて、850 nmの波長の光を入射し、薄膜内に光を伝搬させた。その際に、伝搬光に沿ってディテクタを走査させて、試料からの散乱光を検出し、その強度の減衰から薄膜伝搬光の光損失を算出した。

[0048] 実施例1(1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタンの合成)

還流冷却管、攪拌機、温度計を備え付けた内容積500mlの4つ口フラスコに1, 3-ペルフルオロアダマンタンジオール11. 0g(26mmol)、エピクロロヒドリン11. 0g(119mmol)を量りとり、DMF200mlに溶解させた後、リン酸ナトリウム20g(122mmol)を加えた。この溶液を反応温度100℃まで昇温し3時間加熱攪拌した後、リン酸

ナトリウム11g (67mmol)を追加し、さらに3時間加熱した。反応液を冷却後、固形分をろ過し、ろ液を140gになるまで濃縮した後、水100mlを加え、薄茶色の上層と褐色の下層に分離させた。これにn-ヘキサン200mlを添加、振とうしたところ、無色の上層(ヘキサン)、薄茶色の中層、褐色の下層の三層に分離した。上層のヘキサンを採取し、同様のヘキサン抽出を下層の褐色相が消失するまで繰返した。得られたヘキサン溶液を水洗後、濃縮し、1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタン9.0g(収率64.7%、ガスクロマトグラフィー純度96%)を得た。

この1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタンを、核磁気共鳴スペクトル(^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{19}F -NMR)及びGC-MSにより同定した。核磁気共鳴スペクトルは、溶媒としてクロロホルム-d₆を用いて、日本電子株式会社製のJNM-ECA500により測定し、GC-MSは、株式会社島津製作所製のGCMS-QP2010により測定した。

[0049] ^1H -NMR(500MHz):2.69(dd,2H),2.88(dd,2H),3.28(m,2H),4.15(dd,2H),4.43(dd,2H)
 ^{13}C -NMR(125MHz):44.1,49.5,71.8
 ^{19}F -NMR(465MHz):-113.51,、-117.35,-121.00,-220.74
GC-MS(EI):532(M^+ , 1.8%), 489(54.5%), 131(10.3%), 69(10.7%), 57(100%), 43(23.0%)

[0050] 実施例2

1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタン1g及び酸無水物としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化株式会社製、商品名 MH700)0.5g、促進剤として2-エチルー4-メチルーイミダゾール0.001gを70℃で加熱混合し、100℃で2時間、その後140℃で2時間加熱し、硬化物を得た。得られた硬化物を上記の方法により評価した。結果を表1に示す。

[0051] 実施例3

1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタン1gに光開始剤としてヨードニウム(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]-ヘキサフルオロフォスフェート(1-) (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製、商品名 IRGACURE250)0.02g及びメチルエチルケトン2gを加えた溶液をテフロン(登録商標)シャーレにキャストした。そのキャストフィルムを紫外線照射装置(HOYA-SCHOTT株式

会社製、商品名 UL200)にて、 $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の強度で照射し、硬化物を得た。得られた硬化物を上記の方法により評価した。結果を表1に示す。

[0052] 比較例1

実施例2において、1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタン1gをビスフェノールAグリシジルエーテル0.8gに変更した以外は実施例2と同様に硬化反応を行い、得られた硬化物を上記の方法により評価した。結果を表1に示す。

[0053] 比較例2

実施例3において、1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタン1gをビスフェノールAグリシジルエーテル0.8gに変更した以外は実施例3と同様に硬化反応を行い、得られた硬化物を上記の方法により評価した。結果を表1に示す。

[0054] 比較例3

実施例2において、1, 3-ビスグリシジルオキシペルフルオロアダマンタン1gを水添ビスフェノールAエポキシ樹脂0.9gに変更した以外は実施例2と同様に硬化反応を行い、得られた硬化物を上記の方法により評価した。結果を表1に示す。

[0055] [表1]

表1

	ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	全光線透過率 (%)	耐光性試験 (低下率, %)	耐熱性試験 (低下率, %)	誘電率	光損失 (dB/cm)
実施例2	120	87	10	20	3.3	—
実施例3	80	86	15	30	3.2	0.5
比較例1	130	83	30	30	3.5	—
比較例2	120	81	40	40	3.7	1.2
比較例3	110	85	30	40	3.6	—

産業上の利用可能性

[0056] 本発明のフッ素含有アダマンタン誘導体及びこれを含む樹脂組成物は、透明性、耐光性などの光学特性、長期耐熱性、及び誘電率などの電気特性に優れた硬化物を与え、光半導体用封止材、電子回路用封止剤、光導波路、光通信用レンズ、有機EL素子用封止剤及び光学用フィルムなどの光学電子部材に好適に用いることができる。また、有機EL素子、液晶などのディスプレイ、LEDなどを用いた照明用途、あるいは光回路などの情報通信用部材のコーティング剤、封止剤及び接着剤など

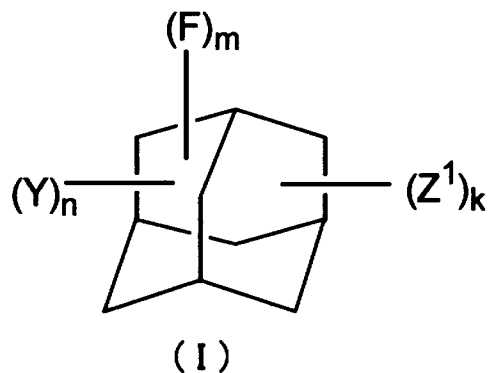
としても有用である。

さらに、本発明のフッ素含有アダマンタン誘導体は、屈折率が低いため、反射防止膜の低屈折率層材料や体積ホログラムの屈折率変調材料などとしても有用である。

請求の範囲

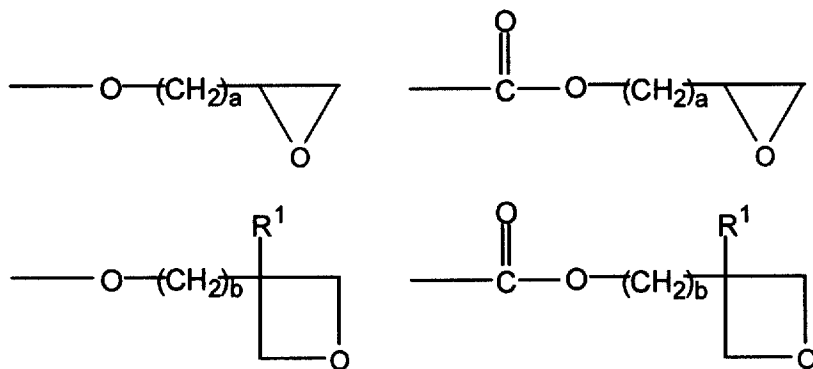
[1] 下記一般式(I)で表される環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体。

[化1]



[式中、Z¹は、下記一般式

[化2]

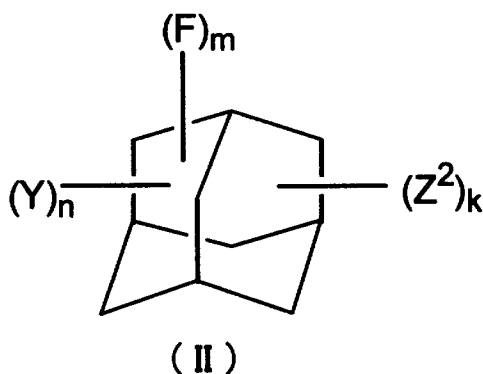


(式中、R¹は炭素数1～10の炭化水素基を示す。a及びbは1～5の整数である。)

で表される基から選ばれる基を示す。Yは、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つのYが一緒になって形成された=Oから選ばれる基を示す。k及びmは1～15の整数、nは0～14の整数であり、かつk+m+n=16である。]

[2] 下記一般式(II)

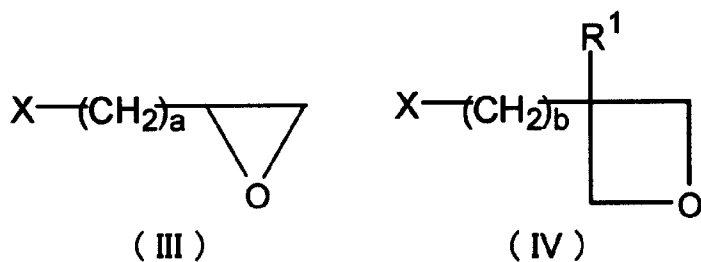
[化3]



[式中、 Z^2 は、水酸基及び／又はカルボキシル基を示し、Yは、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つのYが一緒になって形成された=Oから選ばれる基を示す。k及びmは1～15の整数、nは0～14の整数であり、かつ $k+m+n=16$ である。]

で表される含フッ素アダマンタン類と、下記一般式(III)又は(IV)

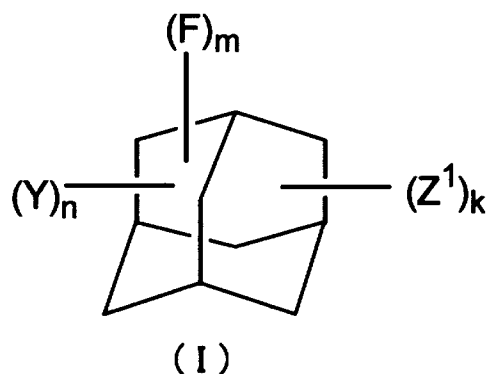
[化4]



[式中、Xはハロゲン原子を示し、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。a及びbは1～5の整数である。]

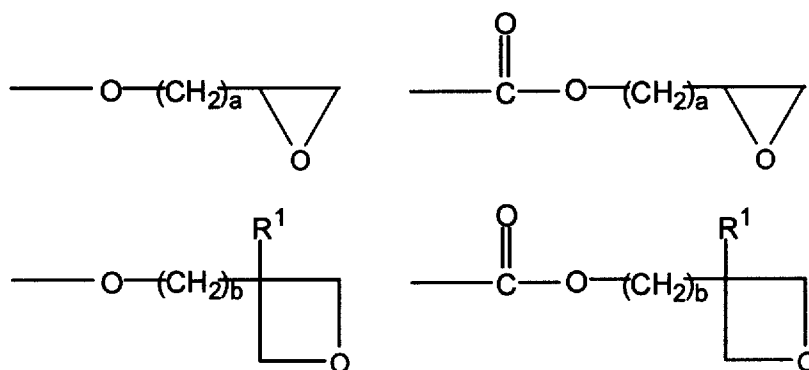
で表されるハロゲノアルキル基含有環状エーテル化合物を反応させることを特徴とする下記一般式(I)で表される環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体の製造方法。

[化5]



[式中、 Z^1 は、下記一般式

[化6]



(式中、 R^1 は炭素数1～10の炭化水素基を示す。 a 及び b は1～5の整数である。)

で表される基から選ばれる基を示す。 Y は、水素原子、炭化水素基、ハロゲン置換炭化水素基、環式炭化水素基、ハロゲン置換環式炭化水素基、水酸基、カルボキシル基、及び2つの Y が一緒になって形成された $=O$ から選ばれる基を示す。 k 及び m は1～15の整数、 n は0～14の整数であり、かつ $k+m+n=16$ である。]

- [3] 請求項1に記載の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体を含むことを特徴とする樹脂組成物。
- [4] 硬化物の全光線透過率が70%以上である請求項3に記載の樹脂組成物。
- [5] 請求項1に記載の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体と、芳香族スルホニウム塩及び／又は芳香族ヨードニウム塩からなるカチオン重合開始剤を含有する請求項3又は4に記載の樹脂組成物。
- [6] 請求項1に記載の環状エーテル基導入含フッ素アダマンタン誘導体と、酸無水物

系硬化剤を含有する請求項3又は4に記載の樹脂組成物

- [7] 酸無水物系硬化剤が、ヘキサヒドロ無水フタル酸、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及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項6に記載の樹脂組成物。
- [8] 請求項3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光半導体用封止剤。
- [9] 請求項3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる電子回路用封止剤。
- [10] 請求項3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光導波路。
- [11] 請求項3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光通信用レンズ。
- [12] 請求項3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる有機エレクトロルミネッセンス素子用封止剤。
- [13] 請求項3～7のいずれかに記載の樹脂組成物を用いてなる光学用フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D303/28(2006.01)i, C07D301/28(2006.01)i, C08G59/30(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D303/28, C07D301/28, C08G59/30, G02B1/04, G02B1/11, H01L51/50, H05B33/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

WPI, CAplus (STN), REGISTRY (STN), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2004/113313 A1 (Tokuyama Corp.), 29 December, 2004 (29.12.04), Abstract; Claims; page 1 (Technical Field); example 14 & JP 2005-146253 A & EP 1637526 A1	1-7 8-13
Y	JP 06-305044 A (Teijin Ltd.), 01 November, 1994 (01.11.94), Abstract; Claims & JP 2774229 B2	8-13
Y	US 6066711 A (Kanebo, Ltd.), 23 May, 2000 (23.05.00), Abstract; Claims; column 5 & JP 09-302077 A & JP 3331121 B2	8-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2006 (03.08.06)

Date of mailing of the international search report
15 August, 2006 (15.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 04-039665 A (Fujitsu Ltd.), 10 February, 1992 (10.02.92), Page 1, left column, line 15 to right column, line 9 & JP 2881969 B2	8-13
Y	JP 10-130371 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 19 May, 1998 (19.05.98), Abstract; Claims (Family: none)	8-13
A	EP 1460057 A1 (IDEMITSU PETROCHEM CO., LTD.), 22 September, 2004 (22.09.04), Page 8; example 5 & WO 2003/055841 A1 & JP 2004-123687 A & KR 2004086253 A & TW 200301760 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07D303/28(2006.01)i, C07D301/28(2006.01)i, C08G59/30(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07D303/28, C07D301/28, C08G59/30, G02B1/04, G02B1/11, H01L51/50, H05B33/04			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 6 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 6 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 6 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） WPI, CAplus(STN), REGISTRY(STN), JSTPlus(JDream2)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	WO 2004/113313 A1 (株式会社トクヤマ) 2004.12.29, Abstract, 請求の範囲, 第 1 ページ (技術分野), 実施例 14 & JP 2005-146253 A & EP 1637526 A1	1 - 7	
Y		8 - 1 3	
Y	JP 06-305044 A (帝人株式会社) 1994.11.01, 【要約】、【特許請求の範囲】 & JP 2774229 B2	8 - 1 3	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 0 3 . 0 8 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 1 5 . 0 8 . 2 0 0 6	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 瀬下 浩一	4 C 9 2 8 4
		電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 2	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 6066711 A (Kanebo, Ltd.) 2000.05.23, Abstract, Claims, Column 5 & JP 09-302077 A & JP 3331121 B2	8 - 1 3
Y	JP 04-039665 A (富士通株式会社) 1992.02.10, 第 1 ページ 左欄第 15 行 - 右欄第 9 行 & JP 2881969 B2	8 - 1 3
Y	JP 10-130371 A (日本化薬株式会社) 1998.05.19, 【要約】、【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	8 - 1 3
A	EP 1460057 A1 (IDEMITSU PETROCHEM CO., LTD.) 2004.09.22, page 8, Example 5 & WO 2003/055841 A1 & JP 2004-123687 A & KR 2004086253 A & TW 200301760 A	1 - 1 3