(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0097831
(43) 공개일자 2025년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 63/00 (2006.01) *C08G 59/22* (2006.01)
C08G 59/24 (2006.01) *C08G 59/68* (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 63/00 (2013.01)
C08G 59/226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7014179
(22) 출원일자(국제) 2023년10월26일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/038763
(87) 국제공개번호 WO 2024/090531
국제공개일자 2024년05월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-173527 2022년10월28일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
코마츠바라, 레마
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
카시노, 츠바사
일본, 치바 2740069, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
오시마, 쥬로
일본, 치바 2740052, 푸나바시-시, 스즈미-초, 488-6, 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 재료 과학 연구소내
(74) 대리인
특허법인씨엔에스(유)

전체 청구항 수 : 총 14 항

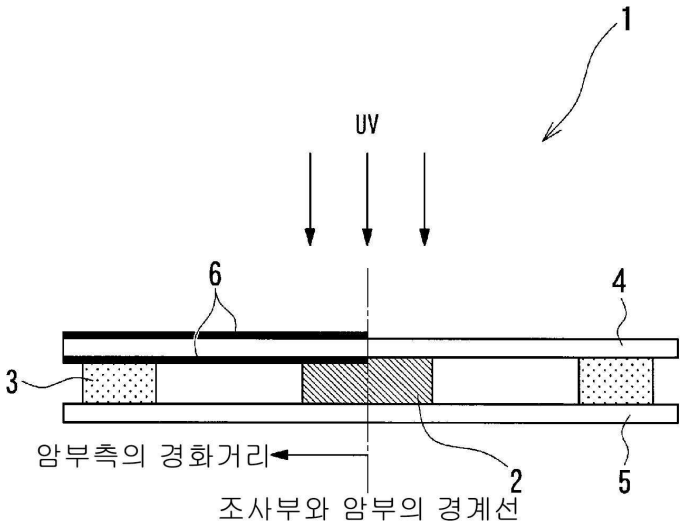
(54) 발명의 명칭 **양이온 경화성 조성물**

(57) 요 약

[과제] 광조사부분은 경화함과 함께, 더욱 복잡한 형상의 형틀에 있어서 광비조사부분에 있어서도 경화하는, 광학부재용도나 접착제용도에 있어서 사용할 수 있는 양이온 경화성 조성물을 제공하는 것이다.

[해결수단] 치환기를 갖고 있을 수도 있는 나프탈렌디일기를 포함하는 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)과, 단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)과, 광산발생제(C)와, 산증식제(D)를 포함하는, 양이온 경화성 조성물로서, 복잡한 형상의 형틀에 있어서 광비조사부분에 있어서도 경화하는 양이온 경화성 조성물을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08G 59/24 (2013.01)
C08G 59/245 (2013.01)
C08G 59/687 (2013.01)
C09J 163/00 (2013.01)
G02B 1/04 (2013.01)
C08G 2170/00 (2020.05)

명 세 서

청구범위

청구항 1

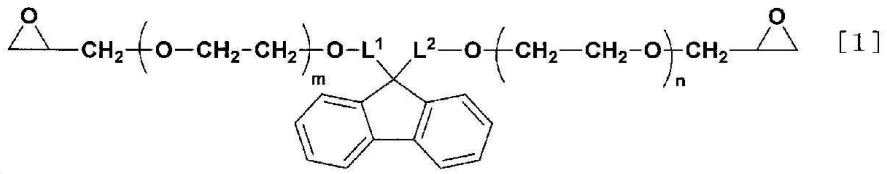
하기 식[1]로 표시되는 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)과,

단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)과,

광산발생제(C)와,

산증식제(D)를 포함하는, 양이온 경화성 조성물.

[화학식 1]



[1]

(식[1] 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 나프탈렌디일기를 나타내고, m 및 n은, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

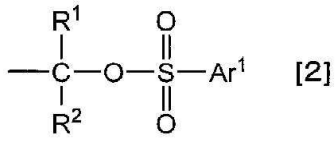
상기 산증식제(D)가, 설폰산에스테르 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 설폰산에스테르 화합물이, 식[2]로 표시되는 구조를 갖는 방향족 설폰산에스테르 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

[화학식 2]



[2]

(식[2] 중, Ar^1은, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 할로겐기, 카르복실기 및 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있을 수도 있는 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환을 나타내고, R^1 및 R^2는 각각, 수소원자 또는 탄소원자수 1~6의 알킬기를 나타내고, 혹은, R^1 및 R^2는 서로 결합하여 탄소원자수 3~8의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 4

제3항에 있어서,

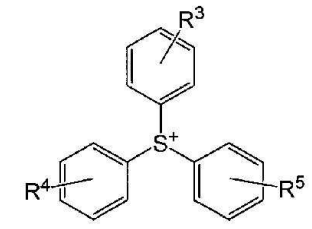
상기 방향족 설폰산에스테르 화합물이, 톨루엔설폰산에스테르 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 광산발생제(C)가, 하기 식[3]으로 표시되는 양이온부를 갖는 오늄염인, 양이온 경화성 조성물.

[화학식 3]



[3]

(식[3] 중, R^3, R^4 및 R^5는, 서로 독립적으로, 수소원자, 페닐설파닐기, 탄소원자수 6~10의 아릴기, 탄소원자수 1~6의 알킬기 또는 탄소원자수 1~6의 알콕시기이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

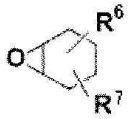
상기 지환식 에폭시 화합물(B)이, 이관능의 지환식 에폭시 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 지환식 에폭시 화합물(B)이, 하기 식[4]로 표시되는 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

[화학식 4]



[4]

(식[4] 중, R^6 및 R^7은, 각각 독립적으로, 수소원자이거나, 에스테르기 혹은 에테르기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기, 탄소원자수 3~6의 환상 알킬기, 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌기 또는 그들의 조합을 포함하는 유기기를 나타내고, 이때, 탄소원자수 2 이상의 상기 직쇄 알킬기, 탄소원자수 3 이상의 상기 분지쇄 알킬기, 또는 상기 환상 알킬기는, 이웃하는 탄소원자와 하나가 되어 에폭시환을 형성하고 있을 수도 있고,

또는 R^6 및 R^7이 서로 결합하여 탄소원자수 4~6의 환을 형성하고 있을 수도 있고, 이때 상기 환을 구성하는 이웃하는 탄소원자와 하나가 되어 에폭시환을 형성하고 있을 수도 있다.)

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)과는 상이한 단관능 또는 이관능의 방향족 에폭시 화합물(E)을 추가로 포함하는, 양이온 경화성 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

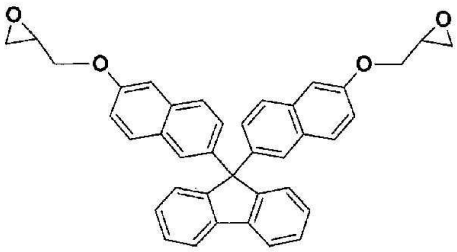
상기 방향족 에폭시 화합물(E)이, 단관능의 방향족 에폭시 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)이, 식[5]로 표시되는 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

[화학식 5]



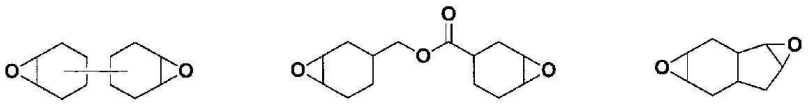
[5]

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 지환식 에폭시 화합물(B)이, 하기 식[6], [7] 또는 [8]로 표시되는 적어도 1종의 화합물인, 양이온 경화성 조성물.

[화학식 6]



[6] [7] [8]

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

접착제용인, 양이온 경화성 조성물.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

광의 전송로에 사용되는 광학부재용인, 양이온 경화성 조성물.

청구항 14

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 양이온 경화성 조성물의 중합물인, 경화물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 양이온 경화성 조성물, 특히 에폭시 수지 조성물에 관한 것으로, 또한 이 조성물에 의해 형성된 경화물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 광경화성 수지 조성물은, 무기유리 등의 무기재료에 비해 성형성이 양호한 점에서, 예를 들어, 광학용도, 옵토디바이스용도, 표시디바이스용도, 기계부품재료, 전기·전자부품재료 등 외에, 성형재료, 도료나 접착제 등의 각종 용도로 널리 이용되고 있다. 종래의 광경화성 수지 조성물로는, 예를 들어, 에폭시 수지 및 무기산화물입자를 포함하는 조성물을 들 수 있다. 광을 전달하는 전송로는 멀리 광을 전달할 뿐만 아니라, 광회로 내부에

있어서도 사용되고, 기판 상에 미세가공기술을 이용하여 광의 전송로가 형성된다. 이러한 경우, 광학특성 뿐만 아니라, 경화물로서 기능하기 위해 수지 조성물에는 성형성이 양호한 것이 필요시되고 있다.

[0003] 광으로 경화하는 광경화성의 에폭시계 수지 조성물은 접착제로서도 많이 사용되고 있다. 접착제로서 복잡한 형상의 금형을 사용하는 경우도 있어, 이러한 경우에는 양호하게 성형할 수 있는 것이 필요시된다.

[0004] 광으로 경화하는 에폭시계 수지 조성물은 많이 개시되어 있다. 예를 들어 특허문헌 1에는, 방향족 에폭시 화합물과, 지환식 에폭시 화합물 및/또는 수첨 에폭시 화합물과, 양이온 경화촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 열·광경화성 수지 조성물이 나타내어져 있다. 실시예에서는 열로 경화한 예가 나타내어지고, 투과성 및 굴절률의 평가가 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에는, 다관능 에폭시 수지, 비스페놀A형 고형 에폭시 수지, 플루오렌골격함유 고형 에폭시 수지, 플루오렌골격함유 액상 에폭시 수지, 양이온 경화개시제를 함유하는 고투명성, 내열성이 우수한 광도파로용 에폭시 수지 감광성 조성물이 나타내어져 있다. 실시예에서는, UV조사로 노광하고, 후가열하는 공정이 기재되고, 도공성, 패터닝 해상성 등이 평가되어 있다.

[0006] 특허문헌 3에는, 내열착색성 및 패터닝성이 우수한 에폭시 수지 조성물로서, 에폭시 수지성분 및 광양이온 중합개시제를 함유하고, 에폭시 수지성분이, 3관능 이상의 비스페놀A형 골격을 갖는 에폭시 수지를 함유하는, 감광성 에폭시 수지 조성물이 나타내어져 있다. 실시예에서는, UV조사로 노광하고, 후가열하는 공정이 기재되고, 내열착색성, 패터닝성 및 유연성이 양호한 것이 기재되어 있다.

[0007] 그 외에, 특허문헌 4에는, 내열성과, 기재에의 밀착성이 양호한 경화물을 형성할 수 있고, 경화성이 양호한 경화성 조성물로서, 경화성 화합물과 양이온중합개시제를 포함하는 경화성 조성물이 나타내어져 있다. 실시예에서는, 노광하고, 포스트베이크하는 공정이 기재되고, 내열성 및 기재에의 밀착성이 양호한 것이 기재되어 있다.

[0008] 상기에서 나타낸 선행기술문헌은, 에폭시계 수지 조성물을 열 또는 광의 조사로 경화시키는 예가 기재되어 있다. 그리고, 선행기술문헌에서는, 경화 후에 광학특성이 요구되는 용도에 있어서는, 투명성이나 굴절률과 같은 광학특성 및 경화물로서의 패터닝성이 양호한 것에 대한 탐구가 되어 왔다.

[0009] 그러나, 상기 선행기술문헌에서는, 산증식제 등은 조성물에는 포함되어 있지 않고, 광으로 노광하지 않는 부분에 있어서 경화하는 조성물에 대한 기재는 없다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본특허공개 2009-84310호 공보

(특허문헌 0002) 일본특허공개 2014-215531호 공보

(특허문헌 0003) 일본특허공개 2020-20927호 공보

(특허문헌 0004) 일본특허공개 2019-26760호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기 선행기술에 나타낸 종래의 광경화성 수지 조성물은, 광조사부분은 경화를 진행시키고, 한편 광비조사부분(이하, 암부라고도 칭한다)은 경화를 진행시킬 필요는 없다. 예를 들어 종래의 광경화성 수지 조성물을 회로기판에서 사용하는 경우, 광비조사부분을 경화시키면 레지스트패턴의 형상이 악화되기 때문이다. 그러나, 광조사부분과 광비조사부분이 생기는 복잡한 형상의 형틀(型)을 사용해야 하는 경우도 있다. 나아가, 광학부재용도 및 접착제로서의 용도로 하는 경우, 광경화성 수지 조성물은, 광조사부분이 경화하는 것에 더하여, 광비조사부분이어도 마찬가지로 경화가 진행하는 것이 필요한 경우도 있다. 즉, 광학부재용도나 접착제용도에 있어서는 암부여도 경화하는 것이 필요해지는 경우에는, 종래의 광경화성 조성물을 채용하는 것은 적절하지 않았다.

[0012] 이에, 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 복잡한 형상의 형틀에 있어서 암부여도 광조사부분과 마찬가지로 경화가 진행되는 암부경화성이 우수하고, 굴절률이 높아, 접착제용도나 광학부재용도에 있어서 호적하게 이용할

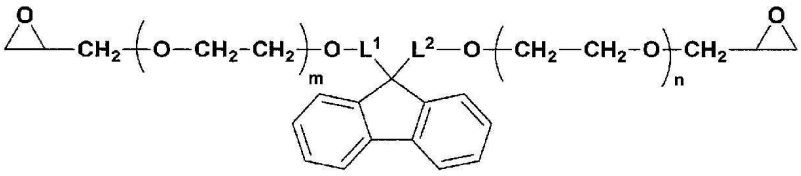
수 있는 양이온 경화성 조성물을 제공하는 것을 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 과제의 해결에 있어서 본 발명자들은 성의 검토한 결과, 플루오렌골격함유 에폭시 화합물, 단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물, 광산발생제 및 산증식제를 포함하는 양이온 경화성 조성물이, 상기 과제를 해결하는 것을 발견하였다. 특히 광조사부분은, 광산발생제에 의해 산이 발생하고, 그 산을 산증식제로 암부까지 확산시키고, 암부에 있어서도 확산한 산에 의해 경화시키는 것이 가능한 것을 발견하여, 이번 발명에 이르렀다.

[0014] 즉, 본 발명의 제1 관점으로서, 하기 식[1]로 표시되는 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)과, 단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)과, 광산발생제(C)와, 산증식제(D)를 포함하는, 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0015] [화학식 1]



[1]

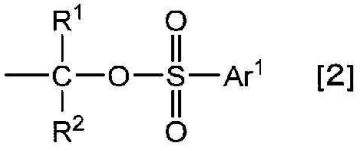
[0016]

[0017] (식[1] 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 나프탈렌디일기를 나타내고, m 및 n은, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타낸다.)

[0018] 제2 관점으로서, 상기 산증식제(D)가, 설폰산에스테르 화합물인, 제1 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0019] 제3 관점으로서, 상기 설폰산에스테르 화합물이, 식[2]로 표시되는 구조를 갖는 방향족 설폰산에스테르 화합물인, 제2 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0020] [화학식 2]



[2]

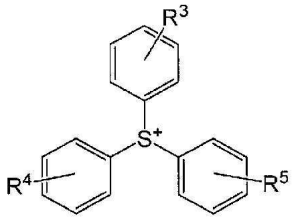
[0021]

[0022] (식[2] 중, Ar^1은, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 할로겐기, 카르복실기 및 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있을 수도 있는 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환을 나타내고, R^1 및 R^2는 각각, 수소원자 또는 탄소원자수 1~6의 알킬기를 나타내고, 혹은, R^1 및 R^2는 서로 결합하여 탄소원자수 3~8의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[0023] 제4 관점으로서, 상기 방향족 설폰산에스테르 화합물이, 톨루엔설폰산에스테르 화합물인, 제3 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0024] 제5 관점으로서, 상기 광산발생제(C)가, 하기 식[3]으로 표시되는 양이온부를 갖는 오늄염인, 제1 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0025] [화학식 3]



[3]

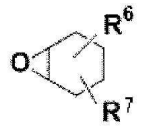
[0026]

[0027] (식[3] 중, R^3, R^4 및 R^5는, 서로 독립적으로, 수소원자, 페닐설파닐기, 탄소원자수 6~10의 아릴기, 탄소원자수 1~6의 알킬기 또는 탄소원자수 1~6의 알콕시기이다.)

[0028] 제6 관점으로서, 상기 지환식 에폭시 화합물(B)이, 이관능의 지환식 에폭시 화합물인, 제1 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0029] 제7 관점으로서, 상기 지환식 에폭시 화합물(B)이, 하기 식[4]로 표시되는 화합물인, 제1 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0030] [화학식 4]



[4]

[0031]

[0032] (식[4] 중, R^6 및 R^7은, 각각 독립적으로, 수소원자이거나, 에스테르기 혹은 에테르기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기, 탄소원자수 3~6의 환상 알킬기, 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌기 또는 그들의 조합을 포함하는 유기기를 나타내고, 이때, 탄소원자수 2 이상의 상기 직쇄 알킬기, 탄소원자수 3 이상의 상기 분지쇄 알킬기, 또는 상기 환상 알킬기는, 이웃하는 탄소원자와 하나가 되어 에폭시환을 형성하고 있을 수도 있고,

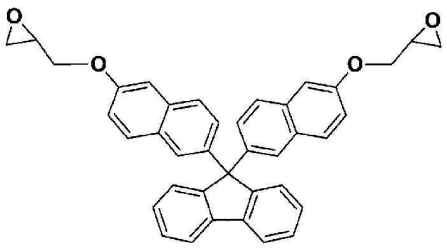
[0033] 또는 R^6 및 R^7이 서로 결합하여 탄소원자수 4~6의 환을 형성하고 있을 수도 있고, 이때 상기 환을 구성하는 이웃하는 탄소원자와 하나가 되어 에폭시환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[0034] 제8 관점으로서, 추가로, 상기 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)과는 상이한 단관능 또는 이관능의 방향족 에폭시 화합물(E)을 포함하는, 제1 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0035] 제9 관점으로서, 상기 방향족 에폭시 화합물(E)이, 단관능의 방향족 에폭시 화합물인, 제8 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0036] 제10 관점으로서, 상기 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)이, 식[5]로 표시되는 화합물인, 제1 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0037] [화학식 5]

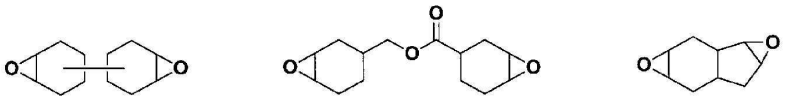


[5]

[0038]

[0039] 제11 관점으로서, 상기 지환식 에폭시 화합물(B)이, 하기 식[6], [7] 또는 [8]로 표시되는 적어도 1종의 화합물인, 제1 관점에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0040] [화학식 6]



[6] [7] [8]

[0041]

[0042] 제12 관점으로서, 접착제용인, 제1 관점 내지 제11 관점 중 어느 하나에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0043] 제13 관점으로서, 광의 전송로에 사용되는 광학부재용인, 제1 관점 내지 제11 관점 중 어느 하나에 기재된 양이온 경화성 조성물에 관한 것이다.

[0044] 제14 관점으로서, 제1 관점 내지 제11 관점 중 어느 하나에 기재된 양이온 경화성 조성물의 중합물인, 경화물에 관한 것이다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 암부에 있어서도 경화가 진행되는 암부경화성이 우수하다. 이 성질에 의해, 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 양이온 경화성 조성물이 복잡한 형상인 것, 즉 광조사부분과 광비조사부분이 존재하는 것에 충전될 때, 광조사부분뿐만 아니라, 광비조사부분에 있어서도 경화가 진행된다. 특히, 산증식제가 포함됨으로써 산이 연속적으로 발생함으로써 암부도 경화시킬 수 있다.

[0046] 나아가 본 발명의 양이온 경화성 조성물의 중합물인 경화물은, 굴절률을 높일 수 있다. 따라서, 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 광의 전송로에 사용되는 광학부재용도나 접착제용도에 있어서의 재료가 될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0047] 도 1은 실시예의 암부경화성의 평가에 있어서 광을 조사할 때의 평가기구의 측면의 형상을 나타내는 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

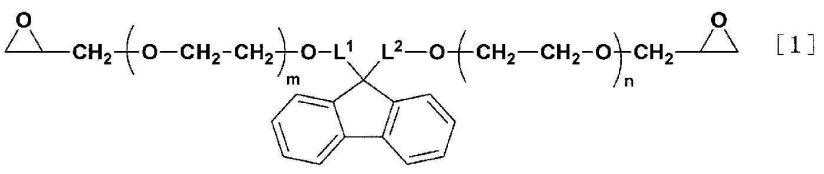
[0048] [양이온 경화성 조성물]

[0049] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A), 단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B), 광산발생제(C) 및 산증식제(D)를 포함한다. 한편, 본 명세서에 있어서, 상기 (A), (B)의 에폭시 화합물, 및 후술하는 기타 에폭시 화합물을 포함하여 「수지성분」이라고 칭하고, 또한 “단관능 또는 이관능”이란 관능기로서의 에폭시기를 1개 또는 2개 포함하는 것을 의미한다.

[0050] [플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)]

[0051] 본 발명에 이용하는 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)은 하기 식[1]로 표시되는 화합물이다.

[0052] [화학식 7]



[1]

[0053]

[0054] (식[1] 중, L^1 및 L^2는, 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있을 수도 있는 나프탈렌디일기를 나타내고, m 및 n은, 각각 독립적으로, 0~10의 정수를 나타낸다.)

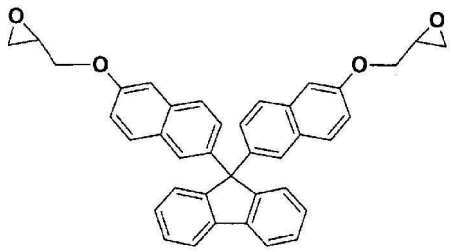
[0055] L^1 및 L^2에 있어서의 나프탈렌디일기(나프탈렌환 상(上))의 치환기로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기 등의 탄소원자수 1 내지 6의 알킬기 등을 들 수 있다.

[0056] 또한, L^1 및 L^2에 있어서의 나프탈렌디일기의 치환기의 수는, 각각 독립적으로 0~6이며, 바람직하게는 0~2이며, 더욱 바람직하게는 0 또는 1이며, 가장 바람직하게는 0이다.

[0057] 한편, L^1 및 L^2에 있어서의 치환기의 종류는 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다. 동일한 나프탈렌환에 있어서, 2 이상의 치환기를 갖는 경우, 각각, 동일할 수도 있고, 상이할 수도 있다.

[0058] 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)은, 바람직하게는 하기 식[5]로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0059] [화학식 8]



[5]

[0060]

[0061] 상기 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)은, 시판품을 이용할 수 있다. 예를 들어, 옥솔(등록상표) CG-500, 동 EG-280(오사카가스케미칼(주)제)을 들 수 있다.

[0062] 이러한 나프탈렌환을 갖는 플루오렌골격함유 에폭시 화합물은, 1종을 단독으로, 또는 2종 이상 병용할 수 있고, 또한 수지성분의 용해성이나 굴절률의 관점에서, 예를 들어 상기 옥솔(등록상표) CG-500을 단독으로 사용할 수 있다.

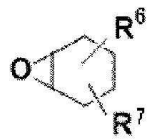
[0063] 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)은, 에폭시 화합물의 전량(합계 100질량부)에 대하여, 예를 들어 5질량부~60질량부의 비율로 포함할 수 있고, 바람직하게는 10질량부~50질량부, 더욱 15질량부~45질량부일 수도 있고, 더욱 바람직하게는 20질량부~40질량부이다. 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)의 배합량이 지나치게 적으면 충분한 굴절률을 얻는 것이 어렵고, 반대로 지나치게 많으면, 석출에 의한 보존안정성의 악화나 성막성의 저하가 일어난다.

[0064] [단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)]

[0065] 본 발명에 이용하는 단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)은, 지환식 에폭시기를 1 또는 2개 갖는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 태양에 있어서, 상기 지환식 에폭시 화합물(B)은 액상인 태양이며, 또한 노광감도나 경화성의 관점에서 지환식 골격에 도입된 에폭시기를 2개 갖는 화합물을 들 수 있다.

[0066] 상기 지환식 에폭시 화합물(B)로서, 예를 들어, 하기 식[4]로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0067] [화학식 9]



[4]

[0068]

[0069] (식[4] 중, R^6 및 R^7은, 각각 독립적으로, 수소원자이거나, 에스테르기 혹은 에테르기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기, 탄소원자수 3~6의 환상 알킬기, 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌기 또는 그들의 조합을 포함하는 유기기를 나타내고, 이때, 탄소원자수 2 이상의 상기 직쇄 알킬기, 탄소원자수 3 이상의 상기 분지쇄 알킬기, 또는 상기 환상 알킬기는, 이웃하는 탄소원자와 하나가 되어 에폭시환을 형성하고 있을 수도 있고,

[0070] 또는 R^6 및 R^7이 서로 결합하여 탄소원자수 4~6의 환을 형성하고 있을 수도 있고, 이때 상기 환을 구성하는 이웃하는 탄소원자와 하나가 되어 에폭시환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[0071] 상기 「에스테르기 혹은 에테르기를 갖고 있을 수도 있는 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기, 탄소원자

수 3~6의 환상 알킬기, 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌기 또는 그들의 조합을 포함하는 유기기를 나타내고,」란, 예를 들어 탄소원자수 1의 알킬렌기에 에스테르기가 결합하고, 더욱 탄소원자수 6의 환상 알킬기가 결합하고, 환상 알킬기의 1개의 탄소원자에 알킬기가 결합하고 있는 경우가 있다. 물론, 에스테르기 대신에 에테르기가 결합하고 있는 경우나, 환상 알킬기의 C-C결합을 더욱 다른 환상 알킬기가 공유하는 경우 등의 조합이 있다.

[0072] 상기 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기로는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, n-펜틸기, 1-메틸부틸기, 2-메틸부틸기, 3-메틸부틸기, 1,1-디메틸프로필기, 1,2-디메틸프로필기, 2,2-디메틸프로필기, 1-에틸프로필기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 3-메틸펜틸기, 4-메틸펜틸기, 1,1-디메틸부틸기, 1,2-디메틸부틸기, 1,3-디메틸부틸기, 2,2-디메틸부틸기, 2,3-디메틸부틸기, 3,3-디메틸부틸기, 1-에틸부틸기, 2-에틸부틸기, 1,1,2-트리메틸프로필기, 1,2,2-트리메틸프로필기, 1-에틸-1-메틸프로필기, 1-에틸-2-메틸프로필기 등을 들 수 있다.

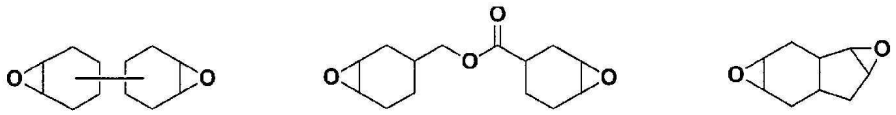
[0073] 상기 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬렌기로는, 상기 탄소원자수 1~6의 직쇄 혹은 분지쇄 알킬기로서 나타낸 군의 임의의 탄소원자로부터 1개의 수소원자를 제거한 2가기를 들 수 있다.

[0074] 또한, 상기 탄소원자수 3~6의 환상 알킬기로는, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기를 들 수 있다.

[0075] 상기 「R^6 및 R^7이 서로 결합하여 탄소원자수 4~6의 환을 형성하고 있을 수도 있고」에 대해서는, 새롭게 형성된 탄소원자수 4~6의 환이, 예를 들어 데카하이드로나프탈렌과 같이 2개의 시클로헥산환의 C-C결합을 공유하고 있는 결합상태여도 되고, 예를 들어 스피로[5.5]운데칸과 같이 스피로원자를 갖는 스피로환을 형성할 수도 있다.

[0076] 바람직한 태양에 있어서, 상기 지환식 에폭시 화합물(B)이, 하기 식[6], [7] 또는 [8]로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 이들은 분자량이 낮고, 액상의 화합물로, 조성물의 점도조정의 관점에서도 호적하다.

[0077] [화학식 10]



[6] [7] [8]

[0078]

[0079] 상기 지환식 에폭시 화합물(B)은 시판품을 이용할 수 있다.

[0080] 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)로서, 예를 들어, 디에폭시비시클로헥실(예를 들어, 다이셀(주)제, 셀록사이드(등록상표) 8000, 동 8010), 3,4-에폭시시클로헥실메틸-3',4'-에폭시시클로헥센카르복실레이트(예를 들어, 다이셀(주)제, CEL-2021P: 셀록사이드(등록상표) 2021P), 입실론-카프로락톤 변성 3,4-에폭시시클로헥실메틸3',4' 에폭시시클로헥산카르복실레이트(예를 들어, 다이셀(주)제, 셀록사이드(등록상표) 2081), 비스(3,4-에폭시시클로헥실메틸)아디페이트, 디에폭시화 테트라하이드로인덴(예를 들어, ENEOS(주)제, 에포칼릭(등록상표) THI-DE) 등을 들 수 있다.

[0081] 또한, 예를 들어 단관능 지환식 에폭시 화합물로서, 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타아크릴레이트(예를 들어, 다이셀(주)제, 사이클로머(등록상표) M-100), 3,4-에폭시시클로헥실메틸메타아크릴레이트, 1,2-에폭시-4-비닐시클로헥산(예를 들어, 다이셀(주)제, 셀록사이드(등록상표) 2000), 1,2,8,9-디에폭시리모넨(예를 들어, 다이셀(주)제, 셀록사이드(등록상표) 3000) 등을 이용할 수 있다.

[0082] 지환식 에폭시 화합물(B)은, 에폭시 화합물의 전량(합계 100질량부)에 대하여, 예를 들어 10질량부~80질량부 포함할 수 있고, 바람직하게는, 15질량부~75질량부 포함할 수 있고, 더욱 20질량부~70질량부 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 25질량부~65질량부이다. 지환식 에폭시 화합물(B)의 배합량이 지나치게 적으면 점도가 높아짐으로써 취급이 곤란해지고, 반대로 지나치게 많으면, 충분한 굴절률을 얻는 것이 어려워진다.

[0083] [광산발생제(C)]

[0084] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 광산발생제(C)를 포함한다.

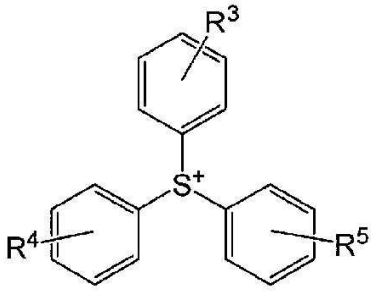
[0085] 광산발생제(C)의 구체예로는, 요오도늄염, 설포늄염, 포스포늄염, 셀레늄염 등의 오늄염, 메탈로센착체 화합물,

철아렌착체 화합물, 디설폰계 화합물, 설폰산유도체 화합물, 트리아진계 화합물, 아세토페논유도체 화합물, 디아조메탄계 화합물 등을 들 수 있다.

[0086] 상기 오늄염 중, 요오도늄염으로는, 예를 들어, 디페닐요오도늄, 4,4'-디클로로디페닐요오도늄, 4,4'-디메톡시디페닐요오도늄, 4,4'-디-tert-부틸디페닐요오도늄, 4-메틸페닐(4-(2-메틸프로필)페닐)요오도늄, 3,3'-디니트로페닐요오도늄, 4-(1-에톡시카르보닐에톡시)페닐(2,4,6-트리메틸페닐)요오도늄, 4-메톡시페닐(페닐)요오도늄 등의 디아릴요오도늄의, 클로라이드, 브로마이드, 메실레이트, 토실레이트, 트리플루오로메탄설포네이트, 테트라플루오로보레이트, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트 등의 디아릴요오도늄염을 들 수 있다.

[0087] 상기 설포늄염으로는, 열적 안정성이 높고, 자외선조사에 의한 산발생효율의 관점에서, 하기 식[3]으로 표시되는 양이온부를 갖는 설포늄염인 광산발생제가 바람직하다.

[0088] [화학식 11]



[3]

[0089]

[0090] (식[3] 중, R^3, R^4 및 R^5는, 서로 독립적으로, 수소원자, 페닐설파닐기, 탄소원자수 6~10의 아릴기, 탄소원자수 1~6의 알킬기 또는 탄소원자수 1~6의 알콕시기이다.)

[0091] 하기 식[3]으로 표시되는 양이온부를 갖는 설포늄염으로는, 예를 들어, 트리페닐설포늄, 디페닐(4-tert-부틸페닐)설포늄, 트리스(4-tert-부틸페닐)설포늄, 디페닐(4-메톡시페닐)설포늄, 트리스(4-메틸페닐)설포늄, 트리스(4-메톡시페닐)설포늄, 트리스(4-에톡시페닐)설포늄, 디페닐(4-(페닐티오)페닐)설포늄, 트리스(4-(페닐티오)페닐)설포늄 등의 트리아릴설포늄의, 클로라이드, 브로마이드, 트리플루오로메탄설포네이트, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로아르세네이트, 헥사플루오로안티모네이트 등의 트리아릴설포늄염을 들 수 있다.

[0092] 상기 포스포늄염으로는, 예를 들어, 테트라페닐포스포늄, 에틸트리페닐포스포늄, 테트라(p-메톡시페닐)포스포늄, 에틸트리(p-메톡시페닐)포스포늄, 벤질트리페닐포스포늄 등의 트리아릴포스포늄 또는 테트라아릴포스포늄의, 클로라이드, 브로마이드, 테트라플루오로보레이트, 헥사플루오로포스페이트, 헥사플루오로안티모네이트 등의 아릴포스포늄염을 들 수 있다.

[0093] 상기 셀레늄염으로는, 트리페닐셀레늄헥사플루오로포스페이트 등의 트리아릴셀레늄염을 들 수 있다.

[0094] 상기 철아렌착체 화합물로는, 예를 들어, 비스(η5-시클로펜타디에닐)(η6-이소프로필벤젠)철(II)헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다.

[0095] 이들 중에서도, 광산발생제로서 요오도늄염, 설포늄염 등의 오늄염을 호적하게 이용할 수 있다. 이들은 시판품을 사용할 수 있고, 예를 들어 CPI-310FG, CPI-310B, CPI-200K, CPI-101A 등의 트리아릴설포늄염을 들 수 있다.

[0096] 이들 광산발생제(C)는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0097] 광산발생제(C)는, 통상, 상기 에폭시 화합물(수지성분)의 합계질량 100질량부에 대하여, 예를 들어, 0.05질량부~10질량부 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.1질량부~5질량부, 더욱 0.15질량부~3질량부 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.2질량부~2질량부이다. 광산발생제(C)의 배합량이 0.05질량부 미만인 경우, 경화반응이 충분히 진행되지 않을 우려가 발생한다. 또한, 10질량부를 초과하면 중합물의 중합도가 저하되고, 약해서 크랙이 발생하기 쉬워질 우려가 발생한다.

[0098] [산증식제(D)]

[0099] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 산증식제(D)를 포함한다.

[0100] 본 발명의 산증식제(D)는, 산의 작용에 의해 분해하여 연속적으로 산을 발생하는 특성을 가지므로, 비조사부분(암부)에 있어서도 경화가 진행된다. 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 광조사부분에서 광산발생제에 의해 발생한 산과 산증식제에 의해 발생한 산에 의해 경화가 행해진다. 그리고, 광비조사부분(암부)에서는, 광조사부분에서 발생한 산의 작용에 의해, 더욱 산증식제가 산을 연속적으로 발생시킴으로써 경화를 진행시킨다.

[0101] 이러한 산증식제로는, 설폰산에스테르 화합물(설폰산에스테르 유도체를 포함하는 화합물), 더 나아가서는 방향족 설폰산에스테르 화합물(방향족 설폰산에스테르 유도체를 포함하는 화합물)을 사용할 수 있다.

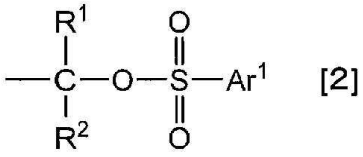
[0102] 사용되는 설폰산에스테르 화합물에는 특별히 한정은 없다. 예를 들어, 탄소원자수 1~10의 알킬기를 갖는 알킬설폰산에스테르 화합물을 들 수 있다. 상기 탄소원자수 1~10의 알킬기는 페닐기, 나프틸기 및 알콕시기 등으로부터 선택되는 기로 치환되어 있을 수도 있다. 또한, 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 플루오렌환 및 나프타센환 등의 방향족 탄화수소환을 갖는 방향족 설폰산에스테르 화합물을 들 수 있다. 설폰산에스테르 화합물의 에스테르부로는, 알킬에스테르 또는 아릴에스테르의 어느 쪽이어도 된다.

[0103] 상기 탄소원자수 1~10의 알킬기로서, 직쇄 또는 분지쇄를 갖는 것을 들 수 있고, 예를 들어 메틸기, 에틸기, n-프로필기, i-프로필기, n-부틸기, i-부틸기, s-부틸기, t-부틸기, n-펜틸기, 1-메틸-n-부틸기, 2-메틸-n-부틸기, 3-메틸-n-부틸기, 1,1-디메틸-n-프로필기, 1,2-디메틸-n-프로필기, 2,2-디메틸-n-프로필기, 1-에틸-n-프로필기, n-헥실기, 1-메틸-n-펜틸기, 2-메틸-n-펜틸기, 3-메틸-n-펜틸기, 4-메틸-n-펜틸기, 1,1-디메틸-n-부틸기, 1,2-디메틸-n-부틸기, 1,3-디메틸-n-부틸기, 2,2-디메틸-n-부틸기, 2,3-디메틸-n-부틸기, 3,3-디메틸-n-부틸기, 1-에틸-n-부틸기, 2-에틸-n-부틸기, 1,1,2-트리메틸-n-프로필기, 1,2,2-트리메틸-n-프로필기, 1-에틸-1-메틸-n-프로필기 및 1-에틸-2-메틸-n-프로필기 등을 들 수 있다.

[0104] 알킬설폰산에스테르 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 1,4비스(메실옥시)시클로헥산, 1,4-비스(2,2,2-트리플루오로에탄설포닐옥시)시클로헥산, 1,4-비스(트리플루오로메탄설포닐옥시)시클로헥산, 1,3-비스(메실옥시)시클로헥산, 1,3-비스(2,2,2트리플루오로에탄설포닐옥시)시클로헥산, 1,3-비스(트리플루오로메탄설포닐옥시)시클로헥산, 1,3-비스(2,2,2-트리플루오로에탄설포닐옥시)프로판 등을 들 수 있다.

[0105] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 보존안정성 등의 관점에서, 본 조성물에 이용되는 설폰산에스테르 화합물은, 열에 의해 용이하게 분해되는 화합물이 아닌 것이 바람직하다. 그 때문에, 열분해의 온도의 관점에서, 식[2]로 표시되는 방향족 설폰산에스테르 화합물이 바람직하게 사용되고, Ar^1이 톨루엔기인 톨루엔설폰산에스테르를 포함하는 방향족 설폰산에스테르 화합물이 보다 바람직하다.

[0106] [화학식 12]

[0107] 

[0108] (식[2] 중, Ar^1은, 탄소원자수 1~6의 알킬기, 탄소원자수 1~6의 알콕시기, 하이드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 할로겐기, 카르복실기 및 탄소원자수 1~6의 알콕시카르보닐기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 기로 치환되어 있을 수도 있는 벤젠환, 나프탈렌환 또는 안트라센환을 나타내고, R^1 및 R^2는 각각, 수소원자 또는 탄소원자수 1~6의 알킬기를 나타내고, 혹은, R^1 및 R^2는 서로 결합하여 탄소원자수 3~8의 환을 형성하고 있을 수도 있다.)

[0109] 톨루엔설폰산에스테르를 포함하는 방향족 설폰산에스테르 화합물의 구체예로는, 예를 들어, 1,3비스(p-톨루엔설포닐옥시)프로판, 1,2비스(p-톨루엔설포닐옥시)에탄, 1,4-디-o-토실-2,3-o-이소프로필리덴트레이톨, 트리에틸렌글리콜디토실레이트, 2,3-디하이드록시부탄-1,4-디일비스(p-톨루엔설포네이트), 테트라(p-톨루엔설포닐옥시메틸)메탄, 1,2-프로판디올디-p-토실레이트, 1,2,4-트리토실부탄트리올, 2,3-부탄디올디-p-토실레이트, 디에틸렌글리콜디-p-토실레이트, N,N-비스(2-(토실옥시)에틸)톨루엔-4-설폰아미드, 1,3-아다만탄디메탄올디-p-토실레이트, 1-벤질옥시-3-(p-토실옥시)-2-프로판올, 4,4'-비스(p-톨루엔설포닐옥시)이소프로필리덴시클로헥산, 1,3-비스(p-톨루엔설포닐옥시)시클로헥산, 1,4-비스(p-톨루엔설포닐옥시)시클로헥산,

(R)-(-)-1-벤질옥시-3-(p-토실옥시)-2-프로판올, p-톨루엔설폰산시클로헥실에스테르, 피난디올모노(p-톨루엔설포네이트), p-톨루엔설폰산시클로펜틸에스테르, 1-(p-톨루엔설포닐옥시)-4-트리플루오로메탄설포닐옥시시클로헥산, 1-(p-톨루엔설포닐옥시)-4-(3,3,3-트리플루오로에탄설포닐옥시)시클로헥산 등의 톨루엔설폰산 화합물을 포함하는 방향족 설폰산에스테르 화합물을 들 수 있는데, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 산증식제는, 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0110] 이들 산증식제(D)는 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0111] 산증식제(D)는, 통상, 상기 에폭시 화합물(수지성분)의 합계질량 100질량부에 대하여, 예를 들어, 0.1질량부~20질량부 포함할 수 있고, 바람직하게는 0.3질량부~15질량부, 더욱 0.5질량부~10질량부 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 1.0질량부~5질량부이다. 산증식제(D)의 배합량이 0.1질량부 미만인 경우, 암부에 있어서 경화반응이 충분히 진행되지 않을 가능성이 있다. 또한, 산증식제(D)의 배합량이 20질량부를 초과하면 중합물의 중합도가 저하되고, 약해서 크랙이 발생하기 쉬워질 우려가 발생한다.

[0112] 또한, 광산발생제(C)나 산증식제(D)로부터 발생하는 산으로는, 일반적으로 강산이라 불리는 산이 바람직하다. 예를 들어, 광산발생제(C)로부터 발생하는 산으로는, $(C_6F_5)_4GaH$, $\{(CF_3)_2C_6H_3\}_4GaH$, $(CF_3C_6H_4)_4GaH$, $(C_6F_5)_4BH$, $\{(CF_3)_2C_6H_3\}_4BH$, $(CF_3C_6H_4)_4BH$, $(C_6F_5)_2BF_2H$, $(CF_3CF_2)_2PF_4H$, $(CF_3CF_2)_3PF_3H$, $\{(CF_3)_2CF\}_2PF_4H$, $\{(CF_3)_2CF\}_3PF_3H$ 등으로 하는 것이 바람직하고, 산증식제(D)로부터 발생하는 산으로는, $CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3H$, $CF_3CF_2CF_2SO_3H$, $CF_3CF_2SO_3H$, $CH_3(C_6H_6)SO_3H$, CF_3SO_3H, H_2SO_4 등으로 하는 것이 바람직한데, 산의 종류는 이들로 한정되지 않는다.

[0113] [단관능 또는 이관능의 방향족 에폭시 화합물(E)]

[0114] 본 발명은 또한, 상기 에폭시 화합물(A)과는 상이한, 단관능 또는 이관능의 방향족 에폭시 화합물(E)을 포함할 수 있다. 방향족 에폭시 화합물(E)은, 노광감도나 경화성의 관점에서, 호적한 태양에 있어서 에폭시기를 2개 갖는 화합물을 들 수 있다. 예를 들어, 비스페놀의 기본골격을 갖는 것을 이용할 수 있고, 그 중에서도, 비스페놀A형 골격 또는 비스페놀F형 골격을 갖는 에폭시 화합물인 것이 바람직하다.

[0115] 방향족 에폭시 화합물(E)은 시판품을 사용할 수 있다.

[0116] 이관능의 방향족 에폭시 화합물(E)로서, 예를 들어, 비스페놀F형 에폭시 화합물인 미쯔비시화학(주)제의 jER(등록상표) 806, 비스페놀A형 에폭시 화합물인 미쯔비시화학(주)제의 jER(등록상표) 828을 들 수 있다.

[0117] 또한 단관능의 방향족 에폭시 화합물(E)로서, 페닐글리시딜에테르(예를 들어, 나가세켐텍스(주)제, 데나콜(등록상표) EX-141), 페놀(EO)5글리시딜에테르(예를 들어, 나가세켐텍스(주)제, 데나콜(등록상표) EX-145), p-tert-부틸페닐글리시딜에테르(예를 들어, 나가세켐텍스(주)제, 데나콜(등록상표) EX-146) 등을 들 수 있다.

[0118] 방향족 에폭시 화합물(E)은, 에폭시 화합물의 전량(100질량부)에 대하여, 예를 들어 1질량부~60질량부 포함되는 것이 바람직하고, 더욱 2질량부~55질량부, 5질량부~50질량부 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는 8질량부~45질량부이다. 방향족 에폭시 화합물(E)의 배합량이 지나치게 적으면 충분한 굴절률을 얻는 것이나, 균일한 막을 얻는 것이 어렵고, 반대로 지나치게 많으면, 경화성의 저하로 이어질 우려가 있다.

[0119] [기타 에폭시 화합물]

[0120] 본 발명의 양이온 경화성 조성물에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 상기 (A), (B) 및 (E)의 에폭시 화합물 이외의, 기타 에폭시 화합물을 포함하고 있을 수도 있다.

[0121] 예를 들어, 트리글리시딜이소시아누레이트 등의 헤테로환함유 에폭시 화합물이나, 지방족 에폭시 화합물을 들 수 있다. 상기 지방족 에폭시 화합물의 구체예로는, 지방족 알코올의 글리시딜에테르화물, 알킬카르본산의 글리시딜에스테르 등의 단관능 에폭시 화합물이나, 지방족 다가 알코올 또는 그의 알킬렌옥사이드 부가물의 폴리글리시딜에테르화물을 들 수 있다. 이들의 대표적인 구체적 화합물로서, 알릴글리시딜에테르; 부틸글리시딜에테르, 2-에틸헥실글리시딜에테르, C12~13혼합 알코올글리시딜에테르 등의 모노알코올의 글리시딜에테르; 1,4-부탄디올디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 글리세린의 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판의 트리글리시딜에테르, 소르비톨의 테트라글리시딜에테르, 디펜타에리스리톨의 헥사글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜의 디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜의 디글리시딜에테르 등의 다가 알코올의 글리시딜에테르; 또한 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린 등의 지방족 다가 알코올의 1종 또는 2종 이상의 알킬렌옥사이드 부가물인 폴리에테르폴리올의 폴리글리시딜에테르화물을 들 수 있다.

[0122] 이들 기타 에폭시 화합물은, 예를 들어, 에폭시 화합물의 전량(100질량부)에 대하여, 30질량부 이하, 20질량부 이하, 10질량부 이하, 5질량부 이하의 비율로 포함할 수 있다.

[0123] [유기용제]

[0124] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 유기용제를 배합할 수도 있다.

[0125] 조제한 조성물이 저점도인 경우에는, 유기용제를 첨가할 필요가 없고, 양호한 성막이 가능하며, 이 경우, 무용제이므로, 성막 후에 유기용제를 열처리 등으로 휘발시키는 프로세스를 필요로 하지 않는 점도 유리해진다. 또한, 유기용제를 무배합으로 함으로써, 유기용제의 휘발시에 발생할 수 있는, 작업자가 흡인함으로 인한 건강피해나, 주변설비에의 부식 등의 우려가 현저히 저감된다.

[0126] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은 비교적 저점도의 조성물이 되므로, 유기용제의 배합은 필수는 아니지만, 유기용제를 포함한다고 해도 본 발명의 상기 서술한 효과가 상실되는 일 없이, 임의의 비율로 첨가할 수 있다.

[0127] 본 발명에 있어서 사용가능한 유기용제는, 해당 기술분야에 있어서 관용의 유기용제이면 특별히 제한은 없으나, 단, 예를 들어 물이나 헥산 등의 탄화수소계의 용매 등의 극단으로 고극성 내지 저극성의 용매를 이용하면, 석출물의 발생이나 상분리 등이 발생할 수 있으므로 사용을 삼가는 것이 바람직하다. 또한, 다량의 유기용제를 첨가한 경우, 성막시에 충분한 막두께를 확보할 수 없을 우려가 있으므로 주의를 요한다.

[0128] [기타 첨가제]

[0129] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에 있어서, 해당 기술분야에 관용의 기타 첨가제를 포함하고 있을 수도 있다. 기타 첨가제로는, 예를 들어, 열산발생제, 반사방지제, 자외선흡수제, 산화방지제, 광안정화제, 증감제, 계면활성제, 가교제, 레벨링제, 실란커플링제 등을 들 수 있다.

[0130] 이들 기타 첨가제가 사용되는 경우, 통상, 상기 에폭시 화합물(수지성분)의 합계질량 100질량부에 대하여, 10질량부 이하, 5질량부 이하, 3질량부 이하의 비율로 배합될 수 있다.

[0131] [양이온 경화성 조성물의 조제]

[0132] 후술하는 바와 같이, 전술의 본 발명의 양이온 경화성 조성물은 접착제나 광의 전송로의 형성재료로서 호적하게 이용될 수 있다. 본 실시예의 형태의 양이온 경화성 조성물의 조제방법은, 특별히 한정되지 않는다.

[0133] 조제방법으로는, 예를 들어, 상기 서술한 (A)성분, (B)성분, (C)성분 및 (D)성분, 그리고 필요에 따라 (E)성분, 기타 에폭시 화합물이나 기타 첨가제를 추가로 첨가하여 혼합해서, 균일한 용액으로 하는 방법, 또는 이들 성분에 더하여, 추가로 관용의 유기용제를 사용하는 방법 등을 들 수 있다.

[0134] 본 발명의 양이온 경화성 조성물에 있어서, 각 성분의 배합량은, 예를 들어, 에폭시 화합물의 합계질량을 100질량부로 한 경우, 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)을 10~40질량부, 지환식 에폭시 화합물(B)을 20~70질량부, 방향족 에폭시 화합물(E)을 5~50질량부의 비율로 할 수 있고, 상기 에폭시 화합물(수지성분)의 합계질량 100질량부에 대하여, 광산발생제(C)를 0.1~5질량부, 산증식제(D)를 0.1~20질량부, 기타 첨가제를 0~10질량부의 비율로 할 수 있다.

[0135] 상기의 유기용제를 사용하는 경우, 양이온 경화성 조성물에 있어서의 고형분의 비율은, 각 성분이 유기용제에 균일하게 용해되어 있는 한은 특별히 한정은 없으나, 예를 들어 60질량% 이상이며, 또는 70질량% 이상이다. 바람직하게는 이 조성물 중의 고형분의 비율을, 예를 들어 75질량%~99질량%로 할 수 있다. 여기서 고형분이란, 양이온 경화성 조성물의 전체성분으로부터 유기용제성분을 제외한 것이다.

[0136] 또한, 양이온 경화성 조성물은, 구멍직경이 0.05~5㎛의 필터 등을 이용하여 여과한 후, 사용하는 것이 바람직하다.

[0137] 〔점도〕

[0138] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 조제에 있어서 작업성이 우수한 점도를 갖는 것이 바람직하다.

[0139] 예를 들어, 상기 양이온 경화성 조성물의 점도는 25℃에서 10~10000mPa·s로 할 수 있고, 바람직하게는, 20~5000mPa·s로 할 수 있고, 더 나아가서는, 50~2000mPa·s로 할 수 있고, 더욱 바람직하게는 100~1000mPa·s로 할 수 있다. 점도가 10000mPa·s보다 높으면, 산이 확산하지 않아, 암부를 경화할 수 없을 가능성이 있고,

점도가 10mPa·s보다 낮으면, 상기 조성물이 유동적이어서 접착면에 멈추지 않아, 조작성이 나쁜 경우가 있다.

[0140] 〔접착제〕

[0141] 본 발명의 접착제는, 상기 양이온 경화성 조성물의 경화물을 포함하고, 바람직하게는, 양이온 경화성 조성물의 경화물로 이루어진다. 본 발명의 양이온 경화성 조성물의 경화물은, 내열성이 높고, 굴절률이 높다는 특징을 갖고 있으며, 광학부재 등의 접착제로서 호적하게 이용할 수 있다. 특히, 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 암부경화성을 가지므로, 광조사에 의한 경화에 있어서 암부가 발생할만한 형상의 부재끼리를 접착시키기 위해 이용하는 접착제로서 유용하다.

[0142] 〔광의 전송로〕

[0143] 본 발명의 광의 전송로는, 상기 양이온 경화성 조성물의 경화물을 포함하고, 바람직하게는, 양이온 경화성 조성물의 경화물로 이루어진다. 예를 들어 그 일 태양에 있어서, 본 발명의 광의 전송로는, 코어와, 그 외주 전체를 둘러싸는 상기 코어보다도 굴절률이 작은 클래드층으로 이루어지는 광의 전송로이다. 상기 코어층 또는 클래드층이 상기 양이온 경화성 조성물의 경화물로 이루어지는 것으로 할 수 있다.

[0144] 실시예

[0145] 이하, 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 하기의 실시예로 한정되는 것은 아니다.

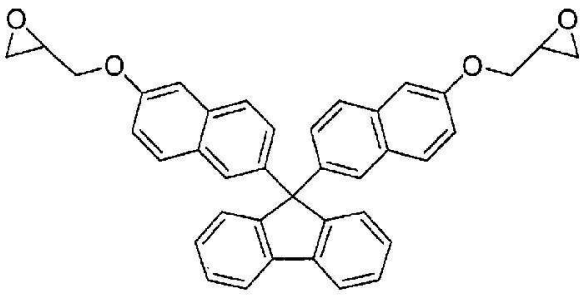
[0146] 한편, 실시예 등에서 사용한 화합물 및 그 약기호 등은 이하와 같다.

[0147] [플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)]

[0148] 플루오렌골격함유 에폭시 화합물(A)로서 플루오렌골격함유 디에폭시 화합물을 이용하였다.

[0149] CG-500: 옥솔(등록상표) CG-500, 오사카가스케미칼(주)제

[0150] [화학식 13]

[0151] 

CG-500

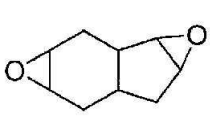
[0152] [단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)]

[0153] 단관능 또는 이관능의 지환식 에폭시 화합물(B)로서, 2관능 지환식 에폭시 수지를 이용하였다.

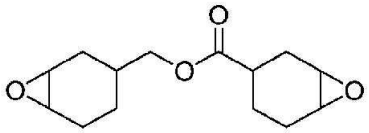
[0154] THI-DE: 에포칼릭(등록상표) THI-DE, ENEOS(주)제

[0155] CEL-2021P: 셀록사이드(등록상표) 2021P(3’,4’-에폭시시클로헥실메틸 3,4-에폭시시클로헥산카르복실레이트), 다이셀화학(주)제

[0156] [화학식 14]



THI-DE



CEL-2021P

[0157]

[0158] [광산발생제(C)]

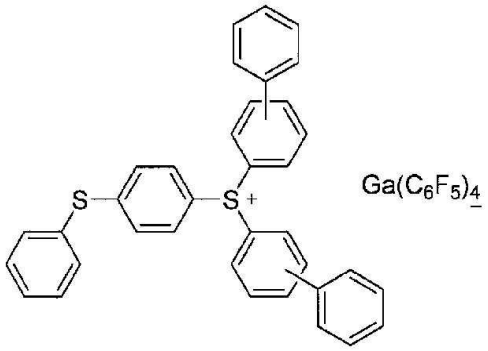
[0159] 광산발생제(C)로서 이하를 이용하였다.

[0160] CPI-310FG: 트리아릴설포늄염형 광산발생제, 산아프로(주)제

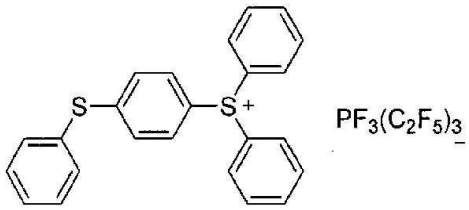
[0161] CPI-200K: 설포늄염형 광산발생제(50% 프로필렌카보네이트용액), 산아프로(주)제

[0162] CPI-310B: 트리아릴설포늄염형 광산발생제, 산아프로(주)제

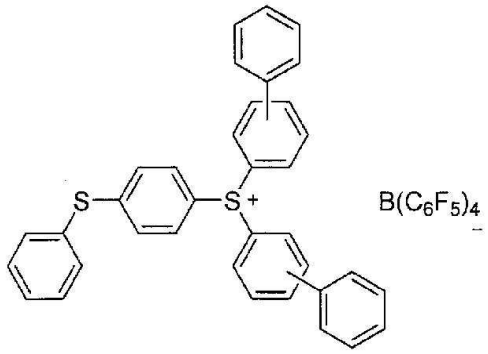
[0163] [화학식 15]



CPI-310FG



CPI-200K



CPI-310B

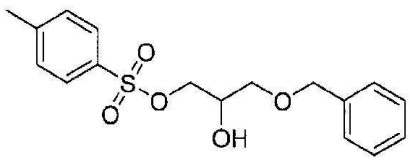
[0164]

[0165] [산증식제(D)]

[0166] 산증식제(D)로서 이하를 이용하였다.

[0167] Bn-PDT: (R)-(-)-1-벤질옥시-3-(p-토실옥시)-2-프로판올, 알드리치제

[0168] [화학식 16]



Bn-PDT

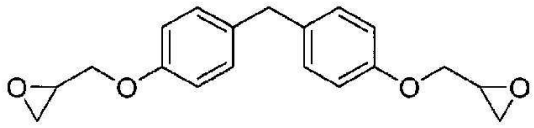
[0169]

[0170] [방향족 에폭시 화합물(E)]

[0171] 방향족 에폭시 화합물(E)로서, 2관능 방향족 에폭시 화합물을 이용하였다.

[0172] jER806: 비스페놀F형 에폭시 수지, 미쯔비시화학(주)제

[0173] [화학식 17]



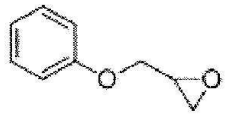
jER806

[0174]

[0175] 방향족 에폭시 화합물(E)로서, 단관능 방향족 에폭시 화합물을 이용하였다.

[0176] EX-141: 데나콜(등록상표) EX-141(페닐글리시딜에테르), 나가세켐텍스(주)제

[0177] [화학식 18]



EX-141

[0178]

[0179] [양이온 경화성 조성물의 조제]

[0180] 에폭시 화합물의 합계가 10g이 되도록, 표 1에 나타내는 배합비로, 각종 에폭시 화합물 및 광산발생제, 산증식제를 플라스크에 넣고, 110℃ 이하의 가열하에서 교반함으로써 고체성분을 완전히 용해시켰다. 그 후 실온까지 냉각하고, 산증식제를 첨가하고, 핫믹스로터를 이용하여 용해시켰다. 클린룸 내에서 3㎛ 직경의 SUS필터를 이용하여 가압여과해서, 액상의 양이온 경화성 조성물을 조제하였다.

[0181] [양이온 경화성 조성물의 경화막의 굴절률 측정]

[0182] 실리콘 웨이퍼 기판과 유리기판을, 자외선오존세정장치(테크노비전사제, UV-208)로 클리닝하였다. 유리기판에, 옵툴 DSX(다이킨공업제)를 0.1% 첨가한 Novec7200(3M제) 용액을 도포하고, 150℃에서 15분 가열을 행하여, 이형처리유리를 제작하였다. 그 후, 스페이서로서 50㎛ 두께의 캡톤(등록상표) 테이프를 실리콘 웨이퍼 기판에 붙였다. 그 실리콘 웨이퍼 기판에 상기 조성물을 적하하고, 이형처리유리를 씌우고, 그대로 고압수은등램프(UB021-3A, 이와사키전기주식회사제)로, 3J/cm^2(20mW/cm^2) 노광하였다. 60℃에서 30분간 가열한 후, 이형처리유리를 벗기고, 프리즘커플러(메트리콘재팬사제, 모델 2010/M)를 이용하여, 실온(약 23℃)에서 경화막의 굴절률을 측정하고, 이하의 평가기준에 따라서 평가하였다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

[0183] A: 굴절률이 1.55 이상이다.

[0184] B: 굴절률이 1.55 미만이다.

[0185] [암부경화성의 평가]

[0186] 실리콘 웨이퍼 기판을, 자외선오존세정장치로 클리닝하였다. 스페이서로서 300㎛ 두께의 실리콘고무를 이용하였다. 그 실리콘 웨이퍼 기판에 상기 조성물을 적하하고, 절반을 50㎛ 두께의 캡톤(등록상표)테이프로 덮은 이형처리유리를 씌우고, 크세논광원램프(MAX-302, 아사히분광주식회사제)로, 365nm의 밴드패스필터를 통과하여, 3J/cm^2(20mW/cm^2) 광조사하였다(도 1). 노광 후, 60℃에서 30분, 및 120℃에서 30분 가열을 행하고, 이형처리유리를 벗기고, IPA로 미경화부를 씻어흘렸다. 그 후, 경화시킨 경화막에 있어서, 조사부와 암부의 경계선으로부터 어느 정도 경화하고 있는지 육안으로 관찰을 행하였다. 평가를 이하에 나타낸다. 얻어진 결과를 표 1에 나타낸다.

[0187] A: 조사부와 암부의 경계선으로부터 암부측에 1mm 이상 경화

[0188] (암부측의 경화거리가 1mm 이상)

[0189] B: 조사부와 암부의 경계선으로부터 암부측에 1mm 미만 경화

[0190] (암부측의 경화거리가 1mm 미만)

[0191] [점도측정]

[0192] 조제한 양이온 경화성 조성물에 대하여, 레오미터(Anton Paar사제, MCR302)를 이용하여 점도측정을 행하였다. 측정조건으로서, 측정온도: 25℃, 로터: CP25-2, 회전속도: 1rpm으로 측정하였다. 실시예의 측정결과를 표 1에 나타낸다.

[0193] [표 1]

[표1]

화합물의 종류			실시예								비교예											
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
※1 에폭시 화합물	플루오렌에폭시	CG-500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0
	이관능 지환식 에폭시	THI-DE	0	0	0	200	200	200	157	400	0	0	0	200	200	200	100	100	100	0	0	0
		CEL-2021P	83	83	83	0	0	0	0	0	83	83	83	0	0	0	0	0	0	100	100	100
	2관능 방향족	jER806	17	17	17	0	0	0	10	0	17	17	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	단관능 방향족	EX-141	125	125	125	33	33	33	67	0	125	125	125	33	33	33	0	0	0	0	0	0
에폭시 화합물 합계 (parts)			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
광산발생제 (phr) ※2		CPI-310FG	0.5			0.5			1	1	0.5			0.5			0.5			0.5		
		CPI-310B		0.5			0.5					0.5			0.5			0.5			0.5	
		CPI-200K			0.5			0.5					0.5			0.5			0.5			0.5
산증식제(phr)※2		Bn-PDT	2	2	2	2	2	2	2	2							2	2	2	2	2	2
굴절률			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
암부경화성			A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	-	-	-	-	-	-
액점도[mPa·s]			396	401	365	327	333	314	289	152												

※1실시예 1~8, 비교예 1~6: 플루오렌에폭시 CG-500을 100중량부로 했을 때의 배합량비.
비교예 7~12: 지환식 에폭시 화합물만
※2에폭시 화합물 합계(100질량부)에 대한 배합량

[0194]

[0195] 산업상 이용가능성

[0196] 본 발명의 양이온 경화성 조성물은, 접착제나 광의 전송로에 사용되는 광학부재를 제공하는 것이며, 접착제나 광의 전송로에 사용되는 광학부재의 제조·판매에 기여하므로, 산업상 이용가능성을 갖는다.

부호의 설명

[0197] 1 광이 조사했을 때의 평가기구의 측면의 형상을 나타내는 모식도

2 조성물

3 스페이서

4 이형처리유리

5 실리콘 웨이퍼 기판

6 캡톤(등록상표) 테이프(차광부)

도면

도면1

