202438556

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202438556 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：112141143 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C08G59/24 (2006.01)* *C08G59/68 (2006.01)*
C08K5/42 (2006.01) *C08K5/375 (2006.01)*

(30)優先權：2022/10/28 日本 2022-173527

(71)申請人：日商日產化學股份有限公司 (日本) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：小松原怜真 KOMATSUBARA, REMA (JP) ；菓子野翼 KASHINO, TSUBASA (JP) ；大島寿郎 OSHIMA, JURO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

陽離子硬化性組成物

(57)摘要

本發明的課題是提供一種陽離子硬化性組成物，在光照射部硬化的同時，進一步在複雜形狀的模具內的光非照射部中也硬化，可用於光學部件用途、接著劑用途。

本發明的解決方式是提供一種陽離子硬化性組成物，其包含：包含可具有取代基之萘二基的含有茀骨架之環氧化合物(A)、單官能或雙官能之脂環式環氧化合物(B)、光酸產生劑(C)、酸增殖劑(D)，其中，即使在複雜形狀的模具內的光非照射部中也硬化。

202438556
202438556

【發明摘要】

【中文發明名稱】

陽離子硬化性組成物

【中文】

本發明的課題是提供一種陽離子硬化性組成物，在光照射部硬化的同時，進一步在複雜形狀的模具內的光非照射部中也硬化，可用於光學部件用途、接著劑用途。

本發明的解決方式是提供一種陽離子硬化性組成物，其包含：包含可具有取代基之萘二基的含有茀骨架之環氧化合物(A)、單官能或雙官能之脂環式環氧化合物(B)、光酸產生劑(C)、酸增殖劑(D)，其中，即使在複雜形狀的模具內的光非照射部中也硬化。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

陽離子硬化性組成物

【技術領域】

【0001】本發明是有關於一種陽離子硬化性組成物，特別是環氧樹脂組成物，或是有關於一種藉由該組成物所形成的硬化物。

【先前技術】

【0002】由於光硬化性樹脂組成物比無機玻璃等之無機材料具有良好的成形性，因此廣泛應用於，例如，光學用途、光學裝置用途、顯示裝置用途、機械零件材料、電氣/電子零件材料等之外，成形材料、塗料、接著劑等之各種用途。作為先前的光硬化性樹脂組成物，例如可列舉：包含環氧樹脂及無機氧化物粒子的組成物。傳達光的傳輸線不僅用於將光傳達到遠方，還用於光電路內部，使用微細加工技術在基板上形成光的傳輸線。在此情況下，為作為硬化物的功能，樹脂組成物不僅需要光學特性，還需要具有良好的成型性。

以光進行硬化之光硬化性環氧系樹脂組成物較多用作接著劑。作為接著劑，有時在複雜的形狀的金屬模具內使用，在此情況下，需要可以良好地成形。

【0003】已公開許多以光進行硬化之環氧系樹脂組成

物。例如，專利文獻1揭示一種熱/光硬化性樹脂組成物，其特徵在於，包含芳香族環氧化合物、脂環式環氧化合物及/或氫化環氧化合物、陽離子硬化觸媒。在實施例中揭示以熱進行硬化的例子，並記載透過性及折射率的評價。

專利文獻2揭示含有多官能環氧樹脂、雙酚A型固體環氧樹脂、含茀骨架固體環氧樹脂、含茀骨架液體環氧樹脂、陽離子硬化起始劑之高透明性、耐熱性優異的光導波路徑用環氧樹脂感光性組成物。在實施例中，記載以UV照射進行曝光、後加熱的步驟，對塗敷性、圖案化解像性等進行評價。

專利文獻3揭示一種感光性環氧樹脂組成物，作為具有優異的耐熱著色性及圖案化性的環氧樹脂組成物，含有包含環氧樹脂成分及光陽離子聚合起始劑，且環氧樹脂成分具有3官能以上的雙酚A型骨架之環氧樹脂。在實施例中，記載以UV照射進行曝光、後加熱的步驟，並記載具有良好的耐熱著色性、圖案化性及柔軟性。

此外，專利文獻4揭示一種硬化性組成物，作為可以形成具有耐熱性、與基材的密接性良好、且硬化性良好的硬化性組成物，包含硬化性化合物及陽離子聚合起始劑。在實施例中，記載曝光、後烘烤步驟，具有良好的耐熱性及與基材的密接性。

【0004】上述所示之先前技術文獻，記載藉由熱或光的照射使環氧樹脂組成物硬化的例子。然後，在先前技術文獻中，在硬化後要求光學特性的用途中，探求具有良好

的透明性、折射率等之光學特性及作為硬化物之良好的圖案化性。

然而，在上述先前技術文獻中，酸增殖劑等不被包含於組成物中，沒有記載在未曝光的部分中硬化的組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利特開第2009-84310號公報

[專利文獻2]日本專利特開第2014-215531號公報

[專利文獻3]日本專利特開第2020-20927號公報

[專利文獻4]日本專利特開第2019-26760號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】在上述先前技術所示之先前的光硬化性樹脂組成物中，使光照射部進行硬化，另一方面光非照射部(以下，也稱為暗部)不需要進行硬化。例如，由於當先前的光硬化性樹脂組成物用於電路基板時，若使光非照射部進行硬化，會使光阻圖案的形狀惡化。然而，有時需要使用產生光照射部及光非照射部之具有複雜的形狀的模具。進一步地，當作為光學部件用途及接著劑用途時，光硬化性樹脂組成物除了使光照射部硬化之外，有時在光非照射部中同樣需要進行硬化。亦即，在光學部件用途、接著劑用途中，當在暗部中也需要硬化時，採用先前的光硬化性

組成物是不合適的。

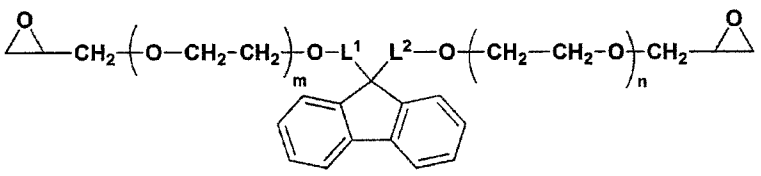
因此，本發明的課題在於提供一種陽離子硬化性組成物，本發明的陽離子硬化性組成物，即使在複雜的形狀的模具中的暗部，也具有與光照射部同樣地進行硬化之優異的暗部硬化性，具有高折射率，可以適用於接著劑用途、光學部件用途。

[用以解決課題之手段]

【0007】為了解決上述課題，本發明者等進行誠意研究發現，包含含有茀骨架之環氧化合物、單官能或雙官能的脂環式環氧化合物、光酸產生劑及酸增殖劑的陽離子硬化性組成物，可以解決上述課題。特別是在光照射部，發現藉由光酸產生劑產生酸，以酸增殖劑將該酸擴散直到暗部，即使在暗部中也可以藉由擴散的酸使其硬化，從而完成本發明。

【0008】亦即，作為本發明的第1觀點，是有關於一種陽離子硬化性組成物，包含：下述式[1]所示的含有茀骨架之環氧化合物(A)、單官能或雙官能的脂環式環氧化合物(B)、光酸產生劑(C)及酸增殖劑(D)。

[化1]



[1]

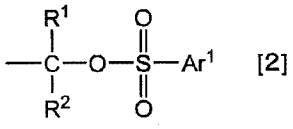
(式[1]中，L^1及L^2各自獨立地表示可具有取代基之萘

二基，m及n各自獨立地表示0~10的整數。)

作為第2觀點，是有關於第1觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述酸增殖劑(D)為磺酸酯化合物。

作為第3觀點，是有關於第2觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述磺酸酯化合物是具有式[2]所示的結構之芳香族磺酸酯化合物。

[化2]



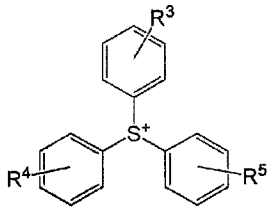
[2]

(式[2]中，Ar^1表示可被選自由碳數為1~6的烷基、碳數為1~6的烷氧基、羥基、硝基、氰基、胺基、鹵素基、羧酸基及碳數為1~6的烷氧基羰基所組成的群組中的基取代之苯環、萘環或蒽環，R^1及R^2各自表示氫原子或碳數為1~6的烷基，或者，R^1及R^2可以彼此結合形成碳數為3~8的環。)

作為第4觀點，是有關於第3觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述芳香族磺酸酯化合物為甲苯磺酸酯化合物。

作為第5觀點，是有關於第1觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述光酸產生劑(C)為具有下述式[3]所示之陽離子部的鎓鹽。

[化3]



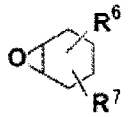
[3]

(式[3]中，R^3、R^4及R^5各自獨立地為氫原子、苯硫基、碳數為6~10的芳基、碳數為1~6的烷基或碳數為1~6的烷氧基。)

作為第6觀點，是有關於第1觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述脂環式環氧化合物(B)為雙官能的脂環式環氧化合物。

作為第7觀點，是有關於第1觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述脂環式環氧化合物(B)為下述式[4]所示的化合物。

[化4]



[4]

(式[4]中，R^6及R^7各自獨立地表示氫原子，或表示包含可以具有酯基或醚基之碳數為1~6的直鏈或支鏈烷基、碳數為3~6的環狀烷基、碳數為1~6的直鏈或支鏈伸烷基或該些的組合之有機基；其中，碳數為2以上之前述直鏈烷基、碳數為3以上之前述支鏈烷基或前述環狀烷基，可以與相鄰碳原子共同形成環氧環，或者

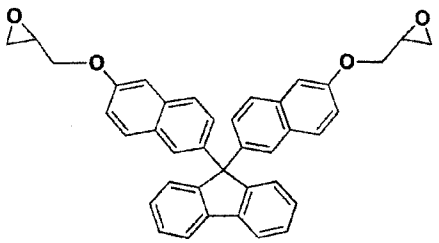
R^6及R^7可以彼此結合形成碳數為4~6的環，其中也可以與構成前述環之相鄰碳原子共同形成環氧環。)

作為第8觀點，是有關於第1觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，進一步包含與前述含有茚骨架之環氧化合物(A)不同之單官能或雙官能的芳香族環氧化合物(E)。

作為第9觀點，是有關於第8觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述芳香族環氧化合物(E)為單官能的芳香族環氧化合物。

作為第10觀點，是有關於第1觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述含有茚骨架之環氧化合物(A)為式[5]所示的化合物，

[化5]

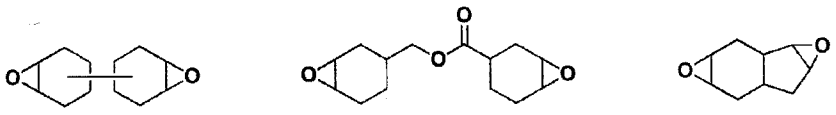


[5]

。

作為第11觀點，是有關於第1觀點所記載的陽離子硬化性組成物，其中，前述脂環式環氧化合物(B)為下述式[6]、[7]或[8]所示之至少一種的化合物，

[化6]



[6]　[7]　[8]

。

作為第12觀點，是有關於第1觀點至第11觀點中任一項所記載的陽離子硬化性組成物，其用於接著劑。

作為第13觀點，是有關於第1觀點至第11觀點中任一

項所記載的陽離子硬化性組成物，其用於在光的傳輸線中所使用的光學部件。

作為第14觀點，是有關於一種硬化物，其是如第1觀點至第11觀點中任一項所記載的陽離子硬化性組成物的聚合物。

[發明的效果]

【0009】本發明的陽離子硬化性組成物，即使在暗部進行硬化也具有優異的暗部硬化性。藉由該性質，當將陽離子硬化性組成物填充到具有複雜的形狀的物體，即存在有光照射部及光非照射部之物體時，本發明的陽離子硬化性組成物不僅在光照射部，在光非照射部中也進行硬化。特別是，藉由包含酸增殖劑，可以連續地產生酸，藉此可以使暗部也硬化。

進一步地，作為本發明的陽離子硬化性組成物的聚合物之硬化物，可以具有較高的折射率。因此，本發明的陽離子硬化性組成物能用於在光的傳輸線中所使用的光學部件用途、接著劑用途中的材料。

【圖式簡單說明】

【0010】

[圖1]圖1是實施例的暗部硬化性的評價中，照射光時的評價器具的側面形狀的示意圖。

【實施方式】

[陽離子硬化性組成物]

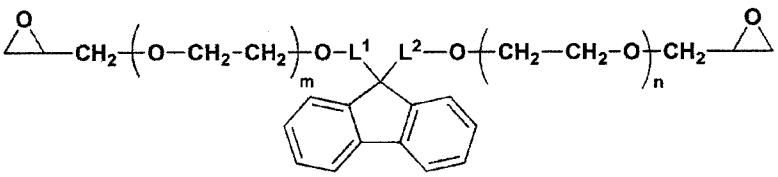
【0011】本發明的陽離子硬化性組成物，包含含有茀骨架之環氧化合物(A)、單官能或雙官能的脂環式環氧化合物(B)、光酸產生劑(C)及酸增殖劑(D)。尚且，在本說明書中，將上述(A)、(B)的環氧化合物，以及後述的其他環氧化合物合稱為「樹脂成分」，並且所謂的「單官能或雙官能」是指，作為官能基包含1個或2個環氧基的意思。

【0012】

[含有茀骨架之環氧化合物(A)]

本發明所使用的含有茀骨架之環氧化合物(A)為下述式[1]所示的化合物。

[化7]



[1]

(式[1]中，L^1及L^2各自獨立地表示可具有取代基之萘二基，m及n各自獨立地表示0~10的整數。)

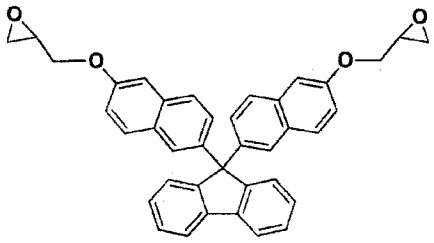
【0013】作為L^1及L^2中的萘二基(萘環上)的取代基，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、t-丁基等之碳數為1至6的烷基等。

此外，L^1及L^2中的萘二基的取代基數，各自獨立地為0~6，較佳為0~2，進一步較佳為0或1，最佳為0。

尚且，L^1及L^2中的取代基的種類，可以是相同，也可以是不同。當同一的萘環上具有2以上的取代基時，各自可以是相同，也可以是不同。

【0014】含有茀骨架之環氧化合物(A)較佳為可列舉下述式[5]所示的化合物。

[化8]



[5]

【0015】上述含有茀骨架之環氧化合物(A)可使用市售品。例如，可列舉：OGSOL(註冊商標)CG-500、同EG-280(Osaka Gas Chemicals(股)製)。

此種具有萘環的含有茀骨架之環氧化合物可單獨使用一種或併用2種以上；且從樹脂成分的溶解性、折射率之觀點考慮，例如，可單獨使用上述OGSOL(註冊商標)CG-500。

【0016】相對於環氧化合物的總量(合計100質量份)，含有茀骨架之環氧化合物(A)可以例如5質量份~60質量份的比例含有，較佳為10質量份~50質量份，進一步可以為15質量份~45質量份，進一步較佳為20質量份~40質量份。含有茀骨架之環氧化合物(A)的調配量過少時，不易獲得充分的折射率；反之過多時，則會因析出而引起保存穩定性惡化、成膜性降低。

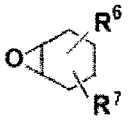
【0017】

[單官能或雙官能的脂環式環氧化合物(B)]

本發明所使用之單官能或雙官能的脂環式環氧化合物(B)，只要是具有1或2個脂環式環氧基的化合物則不特別限定。於較佳樣態中，係上述脂環式環氧化合物(B)為液狀之樣態，又從曝光感度、硬化性的觀點考慮，可列舉：具有2個導入至脂環式骨架之環氧基的化合物。

【0018】作為上述脂環式環氧化合物(B)，例如可列舉：下述式[4]所示的化合物。

[化9]



[4]

(式[4]中，R^6及R^7各自獨立地表示氫原子，或表示包含可以具有酯基或醚基之碳數為1~6的直鏈或支鏈烷基、碳數為3~6的環狀烷基、碳數為1~6的直鏈或支鏈伸烷基或該些的組合之有機基；其中，碳數為2以上之前述直鏈烷基、碳數為3以上之前述支鏈烷基或前述環狀烷基，可以與相鄰碳原子共同形成環氧環，或者

R^6及R^7可以彼此結合形成碳數為4~6的環，其中也可以與構成前述環之相鄰碳原子共同形成環氧環。)

上述所謂的「包含可以具有酯基或醚基之碳數為1~6的直鏈或支鏈烷基、碳數為3~6的環狀烷基、碳數為1~6的直鏈或支鏈伸烷基或該些的組合之有機基」是指，例如，可能是酯基與碳數為1的伸烷基結合，進一步結合碳數為6

的環狀烷基，環狀烷基的1個碳原子結合有烷基的情況。當然，也可能是代替酯基而結合醚基的情況、環狀烷基的C-C鍵進一步與其他環狀烷基共用的情況等的組合。

【0019】作為上述碳數為1~6的直鏈或支鏈烷基，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、正己基、1-甲基戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、4-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、1-乙基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基等。

作為上述碳數為1~6的直鏈或支鏈伸烷基，可列舉：從上述碳數為1~6的直鏈或支鏈烷基所示的群組中的任意碳原子除去1個氫原子之二價基。

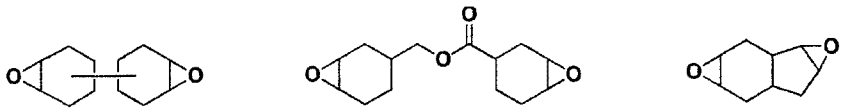
此外，作為上述碳數為3~6的環狀烷基，可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基等。

關於上述「R^6及R^7可以彼此結合形成碳數為4~6的環」，新形成的碳數為4~6的環，例如如十氫萘般，可以是共有2個環己烷環的C-C鍵的結合狀態，例如，也可以是形成具有如螺[5.5]十一烷般之螺原子的螺環。

【0020】於較佳樣態中，前述脂環式環氧化合物(B)可列舉：下述式[6]、[7]或[8]所示之化合物。該些為低分

子量的液狀化合物，從調整組成物之黏度的觀點考慮亦屬合適。

[化10]



[6] [7] [8]

【0021】上述脂環式環氧化合物(B)可使用市售品。

作為雙官能脂環式環氧化合物(B)，例如可列舉：二環氧聯環己基(例如，DAICEL(股)製、CELLOXIDE(註冊商標)8000、同8010)、3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烯羧酸酯(例如，DAICEL(股)製、CEL-2021P：CELLOXIDE(註冊商標)2021P)、ε-己內酯改性3,4-環氧環己基甲基3',4'環氧環己烷羧酸酯(例如，DAICEL(股)製、CELLOXIDE(註冊商標)2081)、雙(3,4-環氧環己基甲基)己二酸酯、二環氧化四氫茚(例如，ENEOS(股)製、EPOCHALIC(註冊商標)THI-DE)等。

此外，例如作為單官能脂環式環氧化合物，可使用3,4-環氧環己基甲基甲基丙烯酸酯(例如，DAICEL(股)製、CYCLOMER(註冊商標)M-100)、3,4-環氧環己基甲基甲基丙烯酸酯、1,2-環氧-4-乙烯基環己烷(例如，DAICEL(股)製、CELLOXIDE (註冊商標)2000)、1,2,8,9-二環氧檸檬烯(例如，DAICEL(股)製、CELLOXIDE(註冊商標)3000)等。

【0022】脂環式環氧化合物(B)，相對於環氧化合物

的總量(合計100質量份)，例如，可以含有10質量份~80質量份，較佳為可以含有15質量份~75質量份，進一步可以含有20質量份~70質量份，進一步較佳為25質量份~65質量份。脂環式環氧化合物(B)的調配量過少時，因黏度較高而使處理困難；反之過多時，則不易獲得充分的折射率。

【0023】

[光酸產生劑(C)]

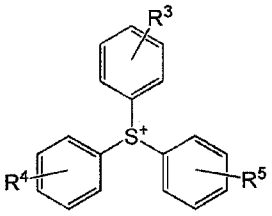
本發明的陽離子硬化性組成物包含光酸產生劑(C)。

作為光酸產生劑(C)之具體例，可列舉：鏻鹽、銃鹽、鏻鹽、硒鹽等之鎓鹽、茂金屬錯合物化合物、鐵芳烴錯合物化合物、二碸系化合物、磺酸衍生物化合物、三嗪系化合物、苯乙酮衍生物化合物、重氮甲烷系化合物等。

【0024】上述鎓鹽當中，作為鏻鹽，例如可列舉：二苯基鏻、4,4'-二氯二苯基鏻、4,4'-二甲氧基二苯基鏻、4,4'-二-第三丁基二苯基鏻、4-甲基苯基(4-(2-甲基丙基)苯基)鏻、3,3'-二硝基苯基鏻、4-(1-乙氧基羰基乙氧基)苯基(2,4,6-三甲基苯基)鏻、4-甲氧基苯基(苯基)鏻等之二芳基鏻之氯化物、溴化物、甲磺酸鹽、甲苯磺酸鹽、三氟甲烷磺酸鹽、四氟硼酸鹽、肆(五氟苯基)硼酸鹽、六氟磷酸鹽、六氟砷酸鹽、六氟銻酸鹽等之二芳基鏻鹽。

作為上述銃鹽，從較高的熱穩定性、紫外線照射所致之酸產生效率的觀點考慮，較佳為下述式[3]所示之具有陽離子部的銃鹽之光酸產生劑。

[化11]



[3]

(式[3]中，R^3、R^4及R^5各自獨立地為氫原子、苯硫基、碳數為6~10的芳基、碳數為1~6的烷基或碳數為1~6的烷氧基)。

【0025】作為下述式[3]所示之具有陽離子部的銃鹽，例如可列舉：三苯基銃、二苯基(4-第三丁基苯基)銃、參(4-第三丁基苯基)銃、二苯基(4-甲氧基苯基)銃、參(4-甲基苯基)銃、參(4-甲氧基苯基)銃、參(4-乙氧基苯基)銃、二苯基(4-(苯硫基)苯基)銃、參(4-(苯硫基)苯基)銃等之三芳基銃之氯化物、溴化物、三氟甲烷磺酸鹽、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、六氟砷酸鹽、六氟銻酸鹽等之三芳基銃鹽等。

【0026】作為上述鏻鹽，例如可列舉：四苯基鏻、乙基三苯基鏻、四(p-甲氧基苯基)鏻、乙基三(p-甲氧基苯基)鏻、苄基三苯基鏻等之三芳基鏻或四芳基鏻之氯化物、溴化物、四氟硼酸鹽、六氟磷酸鹽、六氟銻酸鹽等之芳基鏻鹽。

【0027】作為上述硒鹽，可列舉：三苯基硒六氟磷酸鹽等之三芳基硒鹽。

作為上述鐵芳烴錯合物化合物，例如可列舉：雙(η5-環戊二烯基)(η6-異丙基苯)鐵(II)六氟磷酸鹽等。

【0028】在這些之中，作為光酸產生劑，可合適地使用鏻鹽、銃鹽等之鎓鹽。該些可使用市售品，例如可列舉：CPI-310FG、CPI-310B、CPI-200K、CPI-101A等之三芳基銃鹽。

【0029】該些光酸產生劑(C)可單獨，或者組合二種以上使用。

光酸產生劑(C)通常相對於前述環氧化合物(樹脂成分)的合計質量100質量份，例如，可以含有0.05質量份~10質量份，較佳為含有0.1質量份~5質量份，進一步可以包含0.15質量份~3質量份，進一步較佳為0.2質量份~2質量份。光酸產生劑(C)的調配量未滿0.05質量份時，有無法充分進行硬化反應之虞。此外，超過10質量份時，則有聚合物的聚合度會降低、脆化而更容易產生裂痕之虞。

【0030】

[酸增殖劑(D)]

本發明的陽離子硬化性組成物包含酸增殖劑(D)。

本發明的酸增殖劑(D)，由於具有因酸的作用而分解並持續產生酸的特性，因此即使在非照射部(暗部)也可以進行硬化。本發明的陽離子硬化性組成物在光照射部中，藉由光酸產生劑產生的酸及酸增殖劑產生的酸而進行硬化。然後，在光非照射部(暗部)中，藉由光照射部中產生的酸的作用，進一步使酸增殖劑持續產生酸，從而進行硬化。

作為此般酸增殖劑，可以使用磺酸酯化合物(包含磺

酸酯衍生物的化合物)、進一步可以使用芳香族磺酸酯化合物(包含芳香族磺酸酯衍生物的化合物)。

【0031】使用的磺酸酯化合物沒有特別限制。例如可列舉：具有碳數為1~10的烷基之烷基磺酸酯化合物。前述碳數為1~10的烷基可以被選自苯基、萘基及烷氧基等的基取代。此外，可列舉：苯環、萘環、蒽環、菲環及稠四苯環等之具有芳香族烴環的芳香族磺酸酯化合物。作為磺酸酯化合物的酯部分，可以是烷基酯或芳基酯之任一者。

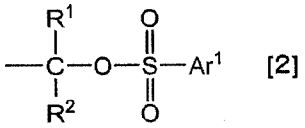
【0032】作為前述碳數為1~10的烷基，可列舉具有直鏈或支鏈者，例如，甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、1-甲基-正丁基、2-甲基-正丁基、3-甲基-正丁基、1,1-二甲基-n-正丙基、1,2-二甲基-正丙基、2,2-二甲基-正丙基、1-乙基-正丙基、正己基、1-甲基-正戊基、2 -甲基-正戊基、3-甲基-正戊基、4-甲基-正戊基、1,1-二甲基-正丁基、1,2-二甲基-正丁基、1,3-二甲基-正丁基、2,2-二甲基-正丁基、2,3-二甲基-正丁基、3,3-二甲基-正丁基、1-乙基-正丁基、2-乙基-正丁基、1,1,2-三甲基-正丙基、1,2,2-三甲基-正丙基、1-乙基-1-甲基-正丙基及1-乙基-2-甲基-正丙基等。

【0033】作為烷基磺酸酯化合物的具體例，例如可列舉：1,4-雙(甲磺醯氧基)環己烷、1,4-雙(2,2,2-三氟乙磺醯氧基)環己烷、1,4-雙(三氟甲磺醯氧基)環己烷、1,3-雙(甲磺醯氧基)環己烷、1,3-雙(2,2,2-三氟乙磺醯氧基)環己

烷、1,3-雙(三氟甲磺醯氧基)環己烷、1,3-雙(2,2,2-三氟乙磺醯氧基)丙烷等。

【0034】本發明的陽離子硬化性組成物中，從保存穩定性等的觀點考慮，本組成物中所使用的磺酸酯化合物較佳為不因熱而容易分解的化合物。因此，從熱分解的溫度的觀點考慮，較佳為使用式[2]所示的芳香族磺酸酯化合物，更佳為包含Ar^1為甲苯基之甲苯磺酸酯的芳香族磺酸酯化合物。

[化12]



[2]

(式[2]中，Ar^1表示可被選自由碳數為1~6的烷基、碳數為1~6的烷氧基、羥基、硝基、氰基、胺基、鹵素基、羧酸基及碳數為1~6的烷氧基羰基所組成的群組中的基取代之苯環、萘環或蒽環，R^1及R^2各自表示氫原子或碳數為1~6的烷基，或者，R^1及R^2可以彼此結合形成碳數為3~8的環。)

【0035】作為包含甲苯磺酸酯的芳香族磺酸酯化合物的具體例，例如可列舉：包含1,3雙(對甲苯磺醯氧基)丙烷、1,2雙(對甲苯磺醯氧基)乙烷、1,4-二-鄰甲苯磺醯基-2,3-鄰亞異丙基蘇糖醇、三乙二醇二甲苯磺酸酯、2,3-二羥基丁烷-1,4-二基雙(對甲苯磺酸酯)、四(對甲苯磺醯氧基甲基)甲烷、1,2-丙二醇二對甲苯磺酸酯、1,2,4-三甲苯磺基丁三醇、2,3-丁二醇二對甲苯磺酸酯、二乙二醇二對甲

苯磺酸酯、N,N-雙(2-(甲苯磺醯氧基)乙基)甲苯-4-磺醯胺、1,3-金剛烷二甲醇二對甲苯磺酸酯、1-苄氧基-3-(對甲苯磺醯氧基)-2-丙醇、4,4'-雙(對甲苯磺醯氧基)亞異丙基環己烷、1,3-雙(對甲苯磺醯氧基)環己烷、1,4-雙(對甲苯磺醯氧基)環己烷、(R)-(-)-1-苄氧基-3-(對甲苯磺醯氧基)-2-丙醇、對甲苯磺酸環己酯、蒎烷二醇單(對甲苯磺酸酯)、對甲苯磺酸環戊酯、1-(對甲苯磺醯氧基)-4-三氟甲磺醯氧基環己烷、1-(對甲苯磺醯氧基)-4-(3,3,3-三氟乙磺醯氧基)環己烷等之甲苯磺酸化合物之芳香族磺酸酯化合物，但不限定於該些化合物。此外，酸增殖劑可以單獨，或組合二種以上使用。

【0036】該些酸增殖劑(D)可以單獨，或組合二種以上使用。

相對於前述環氧化合物(樹脂成分)的合計質量100質量份，酸增殖劑(D)的含量，通常，例如可以包含0.1質量份~20質量份，較佳為0.3質量份~15質量份，進一步可以包含0.5質量份~10質量份，進一步較佳為1.0質量份~5質量份。當酸增殖劑(D)的調配量未滿0.1質量份時，在暗部中的硬化反應具有無法充分進行的可能性。此外，當酸增殖劑(D)的調配量超過20質量份時，則有聚合物的聚合度會降低、脆化而更容易產生裂痕之虞。

【0037】此外，作為從光酸產生劑(C)、酸增殖劑(D)所產生的酸，較佳為一般被稱為強酸的酸。例如，作為從光酸產生劑(C)所產生的酸，較佳為$(C_6F_5)_4GaH$、

$\{(CF_3)_2C_6H_3\}_4GaH$、$(CF_3C_6H_4)_4GaH$、$(C_6F_5)_4BH$、$\{(CF_3)_2C_6H_3\}_4BH$、$(CF_3C_6H_4)_4BH$、$(C_6F_5)_2BF_2H$、$(CF_3CF_2)_2PF_4H$、$(CF_3CF_2)_3PF_3H$、$\{(CF_3)_2CF\}_2PF_4H$、$\{(CF_3)_2CF\}_3PF_3H$等，作為從酸增殖劑(D)所產生的酸，較佳為$CF_3CF_2CF_2CF_2SO_3H$、$CF_3CF_2CF_2SO_3H$、$CF_3CF_2SO_3H$、$CH_3(C_6H_6)SO_3H$、CF_3SO_3H、H_2SO_4等，但酸的種類不限於該些。

【0038】

[單官能或雙官能的芳香族環氧化合物(E)]

此外，本發明也可以包含與前述環氧化合物(A)不同之單官能或雙官能的芳香族環氧化合物(E)。從曝光感度、硬化性的觀點考慮，芳香族環氧化合物(E)較合適的態樣中，可列舉：具有2個環氧基的化合物。例如，可以使用具有雙酚的基本骨架的化合物，其中，較佳為具有雙酚A型骨架或雙酚F型骨架的環氧化合物。

【0039】作為芳香族環氧化合物(E)，能使用市售品。

作為雙官能的芳香族環氧化合物(E)，例如可列舉：作為雙酚F型環氧化合物的三菱化學(股)製的jER(註冊商標)806、作為雙酚A型環氧化合物的三菱化學(股)製的jER(註冊商標)828。

此外，作為單官能的芳香族環氧化合物(E)，可列舉：苯基縮水甘油醚(例如，Nagase ChemteX(股)製，Denacol(註冊商標) EX-141)、酚(EO)5縮水甘油醚(例如，

Nagase ChemteX(股)製，Denacol(註冊商標)EX-145)、p-tert-丁基苯基縮水甘油醚(例如，Nagase ChemteX(股)製，Denacol(註冊商標) EX-146)等。

【0040】相對於環氧化合物的總量(100質量份)，芳香族環氧化合物(E)較佳為例如包含1質量份~60質量份、進一步可以包含2質量份~55質量份、5質量份~50質量份，進一步較佳為8質量份~45質量份。當芳香族環氧化合物(E)的調配量過少時，則難以得到充分的折射率，難以獲得均勻的膜，反之當過多時，則有硬化性降低之慮。

【0041】

[其他環氧化合物]

本發明的陽離子硬化性組成物在不損害本發明的效果的範圍內，可以包含上述(A)、(B)、(E)的環氧化合物以外的其他環氧化合物。

例如可列舉：三縮水甘油異氰脲酸酯等之含雜環之環氧化合物、脂肪族環氧化合物。作為上述脂肪族環氧化合物之具體例，可列舉：脂肪族醇之縮水甘油醚化物、烷基羧酸之縮水甘油酯等之單官能環氧化合物、脂肪族多元醇或其環氧烷加成物之聚縮水甘油醚化物。作為該些代表性具體化合物，可列舉：烯丙基縮水甘油醚；丁基縮水甘油醚、2-乙基己基縮水甘油醚、C12~13混合醇縮水甘油醚等之一元醇的縮水甘油醚；1,4-丁二醇二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、甘油的三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷的三縮水甘油醚、山梨糖醇的四縮水甘油醚、二季戊四

醇的六縮水甘油醚、聚乙二醇的二縮水甘油醚、聚丙二醇的二縮水甘油醚等之多元醇的縮水甘油醚；及丙二醇、三羥甲基丙烷、甘油等之脂肪族多元醇的1種或2種以上之環氧烷加成物之聚醚多元醇的聚縮水甘油醚化物。

該些其他環氧化合物，例如，相對於環氧化合物的總量(100質量份)，可以30質量份以下、20質量份以下、10質量份以下、5質量份以下的比例含有。

【0042】

[有機溶劑]

本發明的陽離子硬化性組成物可以調配有機溶劑。

當調製之組成物為低黏度時，無需添加有機溶劑即可良好地成膜，此時，由於為無溶劑，成膜後不需要以熱處理等使有機溶劑揮發之程序，如此亦屬有利者。此外，由於未調配有機溶劑，得以顯著減低有機溶劑揮發時可能發生之因作業者吸入而危害健康或導致周邊設備腐蝕等的疑慮。

由於本發明之陽離子硬化性組成物形成黏度較低之組成物，故無須調配有機溶劑，但即使含有有機溶劑也不會喪失本發明之上述效果，能以任意比例添加。

本發明中可使用之有機溶劑，只要是該技術領域中慣用的有機溶劑則不特別限制；然而，當使用例如水、己烷等之烴系溶劑等之極端高極性至低極性的溶劑時，則可能產生析出物、發生相分離等，宜嚴謹使用。此外，當添加多量的有機溶劑時，則成膜時有無法確保充分的膜厚之

虞，而需注意。

【0043】

[其他添加劑]

本發明之陽離子硬化性組成物，在無損本發明效果的範圍內，亦可包含該技術領域慣用之其他添加劑。作為其他添加劑，例如可列舉：熱酸產生劑、抗反射劑、紫外線吸收劑、抗氧化劑、光穩定劑、增感劑、界面活性劑、交聯劑、流平劑、矽烷耦合劑等。

當使用該些其他添加劑時，通常相對於前述環氧化合物(樹脂成分)的合計質量100質量份，能以10質量份以下、5質量份以下、3質量份以下的比例調配。

【0044】

[陽離子硬化性組成物的調製]

諸如後述，前述本發明之陽離子硬化性組成物可適用於作為接著劑、光的傳輸線之形成材料。本實施例的形態之陽離子硬化性組成物之調製方法不特別限定。

作為調製方法，例如可列舉：添加上述(A)成分、(B)成分、(C)成分及(D)成分，以及視需求進一步添加(E)成分、其他環氧化合物、其他添加劑並混合，調成均勻的溶液之方法，或除該些成分外，進一步使用慣用之有機溶劑之方法等。

在本發明之陽離子硬化性組成物中，各成分的調配量，例如，將環氧化合物的合計質量設為100質量份時，可取含有茚骨架之環氧化合物(A)10~40質量份、脂環式環

氧化合物(B)20~70質量份、芳香族環氧化合物(E)5~50質量份的比例，相對於前述環氧化合物(樹脂成分)的合計質量100質量份，可取光酸產生劑(C)0.1~5質量份、酸增殖劑(D)0.1~20質量份、其他添加劑0~10質量份的比例。

使用上述有機溶劑時，陽離子硬化性組成物中之固體成分的比例，只要各成分均勻地溶解於有機溶劑則不特別限定，例如為60質量%以上或70質量%以上。較佳可以使該組成物中之固體成分的比例成為例如75質量%~99質量%。其中所謂的固體成分，是指從陽離子硬化性組成物之全部成分中去除有機溶劑成分所剩之物。

此外，陽離子硬化性組成物較佳為使用孔徑為0.05~5μm的濾器等加以過濾後再使用。

【0045】

[黏度]

本發明的陽離子硬化性組成物，較佳為具有調製時作業性優異的黏度。

例如，上述陽離子硬化性組成物的黏度在25℃下可以為10~10000mPa·s，較佳可以為20~5000mPa·s，進一步可以為50~2000mPa·s，進一步較佳可以為100~1000mPa·s。當黏度高於10000mPa·s時，則酸具有無法擴散而使暗部無法硬化的可能性，而當黏度低於10mPa·s時，則上述組成物會流動但不會停留在接著面上，可能導致操作性惡化。

【0046】

[接著劑]

本發明的接著劑包含上述陽離子硬化性組成物的硬化物，較佳地，由陽離子硬化性組成物的硬化物所構成。本發明的陽離子硬化性組成物的硬化物，具有高耐熱性、高折射率的特徵，可適合用作光學部件等之接著劑。特別是，本發明的陽離子硬化性組成物，由於具有暗部硬化性，因此作為用於光照射所致之硬化中將產生暗部的形狀的部件之間接著的接著劑是有用的。

【0047】

[光的傳輸線]

本發明的光的傳輸線，包含上述陽離子硬化性組成物的硬化物，較佳地，由上述陽離子硬化性組成物的硬化物所構成。例如，在其一態樣中，本發明的光的傳輸線是由核心、包圍其外周全體且較前述核心的折射率小之包覆層所構成的光的傳輸線。前述核心層或包覆層可以由上述陽離子硬化性組成物的硬化物所構成。

[實施例]

【0048】以下，列舉實施例及比較例，對本發明進行更具體的說明，但本發明並不限定於下述的實施例。

尚且，實施例等所使用的化合物及其縮寫等如下。

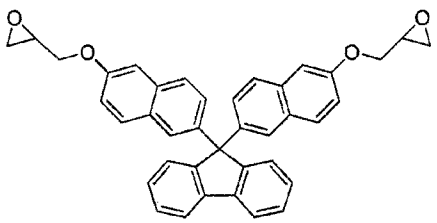
【0049】

[含有茚骨架之環氧化合物(A)]

作為含有茚骨架之環氧化合物(A)，使用包含茚骨架的二環氧化合物。

CG-500：OGSOL(註冊商標)CG-500、Osaka Gas Chemicals(股)製。

[化13]



CG-500

【0050】

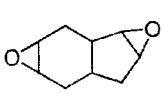
[單官能或雙官能的脂環式環氧化合物(B)]

作為單官能或雙官能的脂環式環氧化合物(B)，使用2官能的脂環式環氧樹脂。

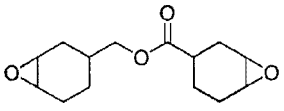
THI-DE：EPOCHALIC(註冊商標)THI-DE、ENEOS(股)製。

CEL-2021P：CELLOXIDE(註冊商標)2021P(3',4'-環氧環己基甲基 3,4-環氧環己烷羧酸酯)、DAICEL(股)製。

[化14]



THI-DE



CEL-2021P

【0051】

[光酸產生劑(C)]

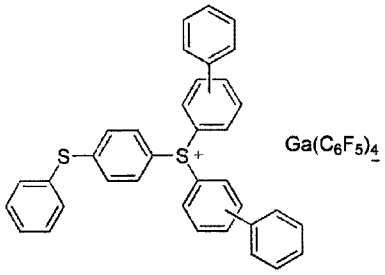
作為光酸產生劑(C)，使用如下：

CPI-310FG：三芳基銃鹽型光酸產生劑、San-Apro(股)製。

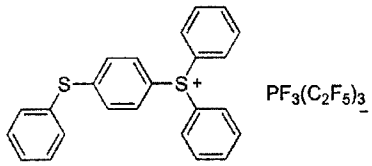
CPI-200K：銃鹽型光酸產生劑(50%碳酸伸丙酯溶液)、San-Apro(股)製。

CPI-310B：三芳基銃鹽型光酸產生劑、San-Apro(股)製。

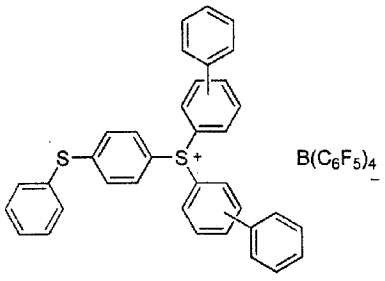
[化15]



CPI-310FG



CPI-200K



CPI-310B

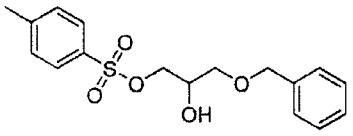
【0052】

[酸增殖劑(D)]

作為酸增殖劑(D)，使用如下：

Bn-PDT：(R)-(-)-1-苄氧基-3-(對甲苯磺醯氧基)-2-丙醇、Aldrich製

[化16]



Bn-PDT

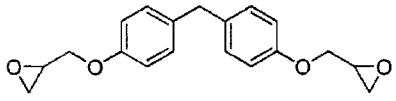
【0053】

[芳香族環氧化合物(E)]

作為芳香族環氧化合物(E)，使用2官能芳香族環氧化合物。

jER806：雙酚F型環氧樹脂、三菱化學(股)製

[化17]

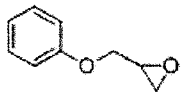


jER806

作為芳香族環氧化合物(E)，使用單官能芳香族環氧化合物。

EX-141：DENACOL(註冊商標)EX-141(苯基縮水甘油醚)、Nagase ChemteX(股)製。

[化18]



EX-141

【0054】

[陽離子硬化性組成物的調製]

以使環氧化合物的合計成為10g的方式，以表1所示的調配比例，將各種環氧化合物及光酸產生劑、酸增殖劑裝

入燒瓶中，在110℃以下之加熱下攪拌使固體成分完全溶解。將其冷卻至室溫後，添加酸增殖劑，並使用熱混合轉子使其溶解。於無塵室內使用口徑3μm的SUS濾器進行加壓過濾，調製成液狀的陽離子硬化性組成物。

【0055】

[陽離子硬化性組成物的硬化膜的折射率測定]

以紫外線臭氧洗淨裝置(Technovision公司製、UV-208)清洗矽晶圓基板及玻璃基板。在玻璃基板塗佈添加有0.1% OptooL DSX(大金工業製)的Novec 7200(3M製)溶液，在150℃下加熱15分鐘，製作脫模處理玻璃。之後，將厚度為50μm的Kapton(註冊商標)貼布作為間隔件貼在矽晶圓基板上。將前述組成物滴在該矽晶圓基板上，用脫模處理玻璃覆蓋，並直接以高壓水銀燈(UB021-3A，岩崎電氣股份有限公司製)，3J/cm^2(20mW/cm^2)進行曝光。在60℃下加熱30分鐘後，剝離經脫模處理的玻璃，並使用稜鏡耦合器(Metricon Japan公司製，Model 2010/M)，在室溫(約23℃)下測定硬化膜的折射率，並根據以下的評價基準進行評價。所得結果如表1所示。

A：折射率為1.55以上。

B：折射率未滿1.55。

【0056】

[暗部硬化性的評價]

以紫外線臭氧洗淨裝置清洗矽晶圓基板。使用厚度為300μm的矽橡膠作為間隔件。將前述組成物滴在該矽晶圓

基板上，將其一半以覆蓋有厚度為50μm的Kapton(註冊商標)貼布之脫模處理玻璃進行覆蓋，並以氙光源燈(MAX-302，朝日分光股份有限公司製)，通過365 nm的帶通濾波器，以3J/cm^2(20mW/cm^2)的光進行照射(圖1)。曝光後，在60℃進行加熱30分鐘，及在120℃進行加熱30分鐘，剝離經脫模處理的玻璃，以IPA洗掉未硬化的部分。之後，在經硬化的硬化膜中，進行目視觀察從照射部與暗部的邊界線得知多少程度的硬化。評價如下所示。所得結果如表1所示。

A：從照射部與暗部的邊界線向暗部側1mm以上硬化。

(暗部側的硬化距離1mm以上)

B：從照射部與暗部的邊界線向暗部側的硬化未滿1mm

(暗部側的硬化距離未滿1mm)

【0057】

[黏度測定]

使用流變儀(Anton Paar公司製、MCR302)，對調製的陽離子硬化性組成物進行黏度的測定。作為測定條件，以測定溫度：25℃，轉子：CP25-2，轉速：1rpm進行測定。實施例的測定結果如表1所示。

202438556

[表1]

化合物的種類			實施例								比較例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
※1 環氧化合物	苐環氧	CG-500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	0
	雙官能脂環式環氧	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
	2官能芳香族	jER806	17	17	17	0	0	0	10	0	17	17	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	單官能芳香族	EX-141	125	125	125	33	33	33	67	0	125	125	125	33	33	33	0	0	0	0	0	0
環氧化合物合計 (parts)			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
光酸產生劑 (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
酸增殖劑 (phr)※2		Bn-PDT	2	2	2	2	2	2	2	2							2	2	2	2	2	2
折射率			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
暗部硬化性			A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	-	-	-	-	-	-
液黏度 [mPa・s]			396	401	365	327	333	314	289	152												

※1 實施例1~8、比較例1~6：苐環氧CG-500為100重量份時的調配量比。比較例7~12：僅脂環式環氧化合物

※2 相對於環氧化合物合計(100質量份)的調配量

如表1所示，實施例1~實施例8的各組成物，得到具有1.55以上的折射率，且暗部硬化性良好的結果。另一方面，比較例1~比較例12的組成物均為無法滿足折射率、暗部硬化性中任一的特性的結果。尚且，在不含環氧化合物(A)的比較例7~12中，硬化物的折射率未滿足合格基準，省略暗部硬化性的評價。

[產業上的利用性]

【0058】本發明的陽離子硬化性組成物，提供用於接著劑、光的傳輸線之光學部件，並有助於用於接著劑、光的傳輸線之光學部件的製造/販賣，因此具有產業上的可利用性。

【符號說明】

【0059】

1:光照射時評價器具的側面的形狀的示意圖

2:組成物

3:間隔件

4:經脫模處理的玻璃

5:矽晶圓基板

6:Kapton(註冊商標)貼布(遮光部分)

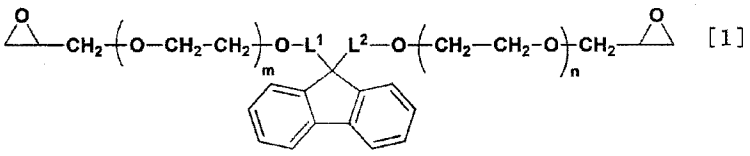
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種陽離子硬化性組成物，包含：下述式[1]所示的含有茀骨架之環氧化合物(A)，

單官能或雙官能的脂環式環氧化合物(B)，

光酸產生劑(C)，及

酸增殖劑(D)，

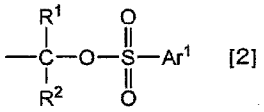


[1]

式[1]中，L^1及L^2各自獨立地表示可具有取代基之萘二基，m及n各自獨立地表示0~10的整數。

【請求項2】如請求項1之陽離子硬化性組成物，其中前述酸增殖劑(D)為磺酸酯化合物。

【請求項3】如請求項2之陽離子硬化性組成物，其中，前述磺酸酯化合物是具有式[2]所示的結構之芳香族磺酸酯化合物，

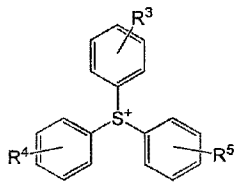


[2]

式[2]中，Ar^1表示可被選自由碳數為1~6的烷基、碳數為1~6的烷氧基、羥基、硝基、氰基、胺基、鹵素基、羧酸基及碳數為1~6的烷氧基羰基所組成的群組中的基取代之苯環、萘環或蒽環，R^1及R^2各自表示氫原子或碳數為1~6的烷基，或者，R^1及R^2可以彼此結合形成碳數為3~8的環。

【請求項4】如請求項3之陽離子硬化性組成物，其中，前述芳香族磺酸酯化合物為甲苯磺酸酯化合物。

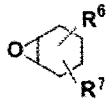
【請求項5】如請求項1之陽離子硬化性組成物，其中，前述光酸產生劑(C)為具有下述式[3]所示之陽離子部的鎓鹽，


[3]

式[3]中，R^3、R^4及R^5各自獨立地為氫原子、苯硫基、碳數為6~10的芳基、碳數為1~6的烷基或碳數為1~6的烷氧基。

【請求項6】如請求項1之陽離子硬化性組成物，其中，前述脂環式環氧化合物(B)為雙官能的脂環式環氧化合物。

【請求項7】如請求項1之陽離子硬化性組成物，其中，前述脂環式環氧化合物(B)為下述式[4]所示的化合物，


[4]

式[4]中，R^6及R^7各自獨立地表示氫原子，或表示包含可以具有酯基或醚基之碳數為1~6的直鏈或支鏈烷基、碳數為3~6的環狀烷基、碳數為1~6的直鏈或支鏈伸烷基或該些的組合之有機基；其中，碳數為2以上之前述直鏈烷基、碳數為3以上之前述支鏈烷基或前述環狀烷基，可以

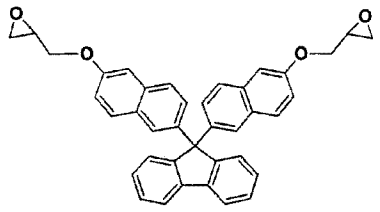
與相鄰碳原子共同形成環氧環，或者

R^6及R^7可以彼此結合形成碳數為4~6的環，其中也可以與構成前述環之相鄰碳原子共同形成環氧環。

【請求項8】如請求項1之陽離子硬化性組成物，其中，進一步包含與前述含有茀骨架之環氧化合物(A)不同之單官能或雙官能的芳香族環氧化合物(E)。

【請求項9】如請求項8之陽離子硬化性組成物，其中，前述芳香族環氧化合物(E)為單官能的芳香族環氧化合物。

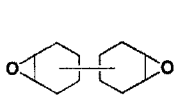
【請求項10】如請求項1之陽離子硬化性組成物，其中，前述含有茀骨架之環氧化合物(A)為式[5]所示的化合物，



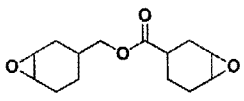
[5]

。

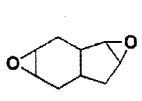
【請求項11】如請求項1之陽離子硬化性組成物，其中，前述脂環式環氧化合物(B)為下述式[6]、[7]或[8]所示之至少一種的化合物，



[6]



[7]



[8]

。

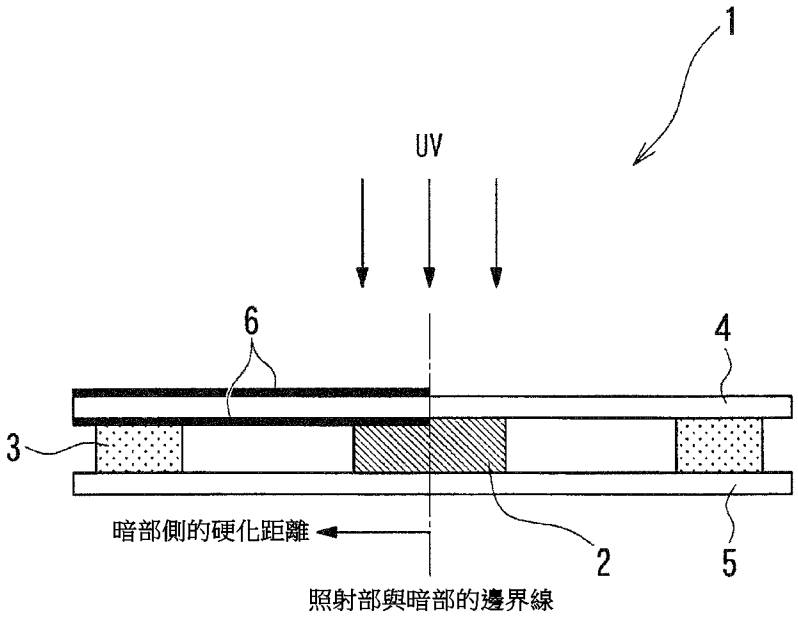
【請求項12】如請求項1至11中任一項之陽離子硬化性組成物，其用於接著劑。

【請求項13】如請求項1至11中任一項之陽離子硬化

性組成物，其用於在光的傳輸線中所使用的光學部件。

【請求項14】一種硬化物，其是如請求項1至11中任一項之陽離子硬化性組成物的聚合物。

【發明圖式】



【圖 1】