

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012 年 4 月 26 日(26.04.2012)

PCT

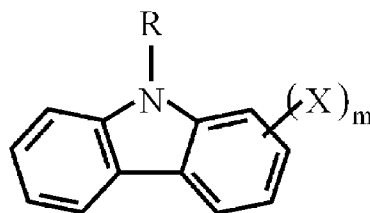
(10) 国際公開番号
WO 2012/053377 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/50 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08F 26/00 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C09D 163/00 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
C09K 3/10 (2006.01) H05B 33/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/073199
- (22) 国際出願日: 2011 年 10 月 7 日(07.10.2011)
- (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 2010-233584 2010 年 10 月 18 日(18.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ダイセル (DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 江川智哉 (EGAWA, Tomoya) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 板谷亮 (ITAYA, Ryo) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家 1 2 3 9 株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久 (GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: HIGH REFRACTIVE INDEX RESIN COMPOSITION AND CURED RESIN

(54) 発明の名称: 高屈折率樹脂組成物および樹脂硬化物



(1)

(57) Abstract: Provided is a high refractive index resin composition for electronic devices which has a high refractive index and is a liquid at any temperature of 0 - 90°C, and which can be used in organic electroluminescence devices, LED devices, or sealing agents or sealants, coating agents, and the like for displays. The present invention provides a high refractive index resin composition for electronic devices characterized by containing a carbazole compound (A) represented by the formula (1) [wherein, R indicates a group (a) that contains at least one reactive functional group selected from a group formed from vinyl groups, epoxy groups, oxetanyl groups, acryloyl groups, and methacryloyl groups]; a compound (B) having one or more of a group (b) containing at least one reactive functional group selected from a group formed from epoxy groups, oxetanyl groups, vinyl ether groups, acryloyl groups, and methacryloyl groups in a single molecule; and a polymerization initiator (C). The composition is also characterized by being a liquid at any temperature of 0 - 90°C.

(57) 要約: 有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、又はディスプレイ用の封止剤またはシール剤、コーティング剤などとして使用できる、高屈折率を有し、0~90°Cのいずれかの温度において液体である電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を提供する。本発明では、下記式(1)〔式中、Rは、ビニル基、エポキシ基、オキシタニル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基(a)を示す。〕で表されるカルバゾール化合物(A)と; 1分子中にエポキシ基、オキシタニル基、ビニルエーテル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基(b)を1個以上有する化合物(B)と; 重合開始剤(C)とを含み、0~90°Cのいずれかの温度において液体であることを特徴とする、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を提供する。

WO 2012/053377 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：高屈折率樹脂組成物および樹脂硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、有機エレクトロルミネッセンス装置（有機ＥＬ装置、ＯＬＥＤ装置）、ＬＥＤ装置、ディスプレイの反射防止膜などの高屈折率が要求される電子デバイス用の、高屈折率樹脂組成物及びその硬化物、高屈折率樹脂組成物を含む封止剤、シール剤、それらを使用した有機エレクトロルミネッセンス装置、ＬＥＤ装置、ディスプレイに関する。

背景技術

[0002] 従来、フルオレンアクリレートのような７個以上の炭素原子から構成される共役構造を有する化合物から高屈折率を有する硬化物が得られることが報告されている。しかしながら、上記化合物は非常に粘度が高く、硬化剤を配合する時には加熱が必要であり、また、封止剤等として使用する際にも作業性が悪いという欠点があった。

[0003] 特許文献１には、プラスチックレンズ材料等として、フルオレンアクリレートと芳香族構造を有するカチオン重合性液状化合物とを併用した組成物が記載されている。しかしながら、この組成物では、均一に混合するために１００℃での加熱、または溶媒の使用が必要であり、その作業性は十分ではなく、また、封止剤、シール剤等の用途には不適である。

[0004] また、特許文献２には、Ｎ－ビニルカルバゾールとエポキシド等とを含む、比較的熱に安定でかつ非腐食性の硬化後の組成物を提供することできるカチオン硬化性組成物が記載されている。この組成物では、４０～１００℃程度で活性化するカプセル化され且つポリマーに結合された塩基の使用が必須とされている。また、実際にＮ－ビニルカルバゾールとエポキシド等とを含む組成物は調製されておらず、硬化後の組成物の屈折率は検討されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 0 9 － 2 3 5 1 9 6 号公報

特許文献2：特表 2 0 0 7 － 5 1 2 4 1 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の目的は、有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、ディスプレイの反射防止膜などの高屈折率が要求される電子デバイス用に、0～90℃のいずれかの温度において液体であり、さらに高屈折率を有する硬化物を与える封止剤、シール剤、コーティング剤などとして使用できる、高屈折率樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、上記高屈折率樹脂組成物を硬化させて得られる、高屈折率を有する硬化物を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、高屈折率を有する硬化物を与える封止剤、シール剤を提供することにある。

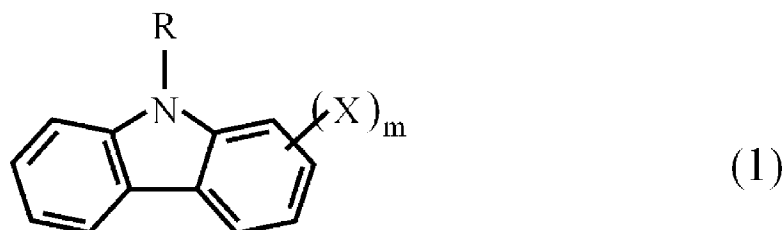
さらにまた、本発明の他の目的は、上記封止剤またはシール剤で電子デバイスを封止またはシールすることにより、光の取り出し効率が高い有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、反射防止膜付きディスプレイを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、UV等の放射線もしくは熱で反応する官能基とカルバゾール骨格とを含む特定の材料を1種以上と、UV等の放射線もしくは熱硬化可能な反応性官能基を有する特定の材料を1種以上とを混合した組成物が、重合開始温度以下（例えば、0～90℃）で液体であり、その組成物を硬化した樹脂の屈折率が高く（例えば、1.62以上）、電子デバイスからの光の取り出し効率が高いことを見出し、本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明は、下記式（1）

[化1]



[式中、Rは、ビニル基、エポキシ基、オキセタニル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基（a）を示す。Xは、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されていてもよいアシル基を示し、mは0～8の整数を示す。mが2～8の場合、複数のXは同一でも異なっても良く、互いに結合して式中の環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。]

で表されるカルバゾール化合物（A）と；1分子中にエポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基（b）を1個以上有する化合物（B）と；重合開始剤（C）とを含み、0～90℃のいずれかの温度において液体であることを特徴とする、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を提供する。

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、異なる2種以上の複数の前記化合物（B）を含有していることが好ましい。

さらに、前記化合物（B）、又は複数の化合物（B）の少なくとも1種の化合物（B）が、上記反応性官能基を2個以上と1個以上の芳香族環とを含有していることが好ましい。

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、さらに、無機フィラー（

D) 及び／又はシランカップリング剤 (E) を含んでいてもよい。

上記電子デバイスは、有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、又はディスプレイであってもよい。

また、本発明は、上記電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を硬化してなる硬化物を提供する。

さらに、本発明は、上記電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を含む封止剤、シール剤、及び反射防止用コーティング剤を提供する。

さらにまた、本発明は、上記硬化物を含む有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、及びディスプレイを提供する。

発明の効果

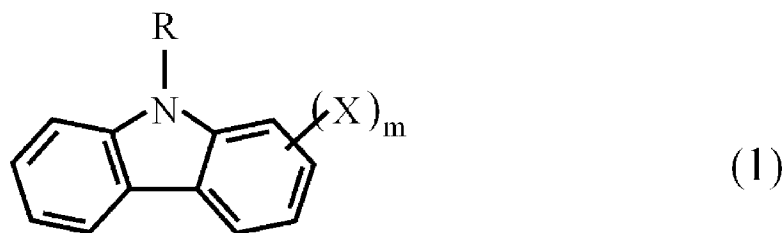
[0009] 本発明に係る高屈折率樹脂組成物は、0～90℃のいずれかの温度において液体であり、作業性に優れる。また、本発明に係る高屈折率樹脂組成物では、硬化した樹脂の屈折率が高く（例えば、1.62以上）、該樹脂の使用により電子デバイスからの光の取り出し効率が上昇する。本発明に係る高屈折率樹脂組成物を含む封止剤またはシール剤で電子デバイスを封止またはシールすることにより、光の取り出し効率が高い有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、反射防止膜付きディスプレイを製造することができる。

発明を実施するための形態

[0010] [電子デバイス用高屈折率樹脂組成物]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、下記式 (1)

[化2]



で表されるカルバゾール化合物 (A) と；1分子中にエポキシ基、オキセタ

ニル基、ビニルエーテル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基（b）を1個以上有する化合物（B）と；重合開始剤（C）とを含み、0～90℃のいずれかの温度において液体であることを特徴とする。

[0011] [カルバゾール化合物（A）]

上記式（1）で表されるカルバゾール化合物（A）において、式中、Rは、ビニル基、エポキシ基、オキセタニル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基（a）を示す。Xは、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されていてもよいアシル基を示し、mは0～8の整数を示す。mが2～8の場合、複数のXは同一でも異なっても良く、互いに結合して式中の環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。

[0012] 上記反応性官能基を含む基（a）としては、具体的には、ビニル基、アリール基、エポキシ（オキシラン）基、グリシジル基、オキセタニル基、（メタ）アクリロイル基、エチル（メタ）アクリロイル基、エトキシエチル（メタ）アクリロイル基、（1-メチルエチル）（メタ）アクリロイル基、（2-メチルエチル）（メタ）アクリロイル基などのアルキル（メタ）アクリレート基等が挙げられる。

[0013] 上記Xとしてのハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などのC₁₋₁₀アルキル基（好ましくは、C₁₋₅アルキル基）などが挙げられる。ハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル、

トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などの C_{1-10} ハロアルキル基（好ましくは、 C_{1-5} ハロアルキル基）が挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などが挙げられる。アリール基の芳香環は、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基などの C_{1-4} アルキル基、トリフルオロメチル基など C_{1-5} ハロアルキル基、ヒドロキシル基、メトキシ基などの C_{1-4} アルコキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、メトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基などのアシル基等の置換基を有していてもよい。

[0014] 上記Xとしてのヒドロキシル基及びヒドロキシメチル基の保護基としては、有機合成の分野で慣用の保護基、例えば、アルキル基（例えば、メチル、*t*-ブチル基などの C_{1-4} アルキル基など）；アルケニル基（例えば、アリル基など）；シクロアルキル基（例えば、シクロヘキシル基など）；アリール基（例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など）；アラルキル基（例えば、ベンジル基など）；置換メチル基（例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジルオキシメチル、*t*-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基など）、置換エチル基（例えば、1-エトキシエチル基など）、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、1-ヒドロキシアルキル基（例えば、1-ヒドロキシエチル基など）等の、ヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基；アシル基（例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などの C_{1-6} 脂肪族アシル基；アセトアセチル基；ベンゾイル基などの芳香族アシル基など）；アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基などの C_{1-4} アルコキシカルボニル基など）；アラルキルオキシカルボニル基；置換又は無置換カルバモイル基；置換シリル基（例えば、トリメチルシリル基など）；分子内にヒドロキシル基（ヒドロキシメチル基を含む）が2以上存在するときには、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基（例えば、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン

、ベンジリデン基など）などが例示できる。

[0015] 上記Xとしてのアミノ基の保護基としては、例えば、前記ヒドロキシル基の保護基として例示したアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

[0016] 上記Xとしてのカルボキシル基、スルホ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ基などのC₁₋₆アルコキシ基など）、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、トリアルキルシリルオキシ基、置換基を有していてもよいアミノ基、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基、アラルキルカルボニルヒドラジノ基などが挙げられる。

[0017] 上記Xとしてのアシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ピバロイル基などのC₁₋₆脂肪族アシル基；アセトアセチル基；ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アシル基の保護基としては有機合成分野で慣用の保護基を使用できる。アシル基の保護された形態としては、例えば、アセタール（ヘミアセタールを含む）などが挙げられる。

[0018] Xが2個以上の場合、それらが互いに結合して、式（1）中の環を構成する炭素原子と共に形成する4員以上の環としては、例えば、5員の脂環式炭素環（例えば、シクロペンタン環）、6員の脂環式炭素環（例えば、シクロヘキサン環）、2以上の脂環式炭素環（単環）の縮合環（例えば、パーヒドロナフタレン環（デカリン環））などの脂環式炭素環；5員のラクトン環（例えば、γ-ブチロラクトン環）、6員のラクトン環（δ-バレロラクトン環）などのラクトン環などが挙げられる。

[0019] カルバゾール化合物（A）としては、N-ビニルカルバゾール；N-アリルカルバゾール；N-グリシジルカルバゾール；N-（メタ）アクリロイルカルバゾール；カルバゾイルエチル（メタ）アクリレート、カルバゾイルエトキシエチル（メタ）アクリレート、カルバゾイル（1-メチルエチル）（メタ）アクリレート、カルバゾイル（2-メチルエチル）（メタ）アクリレ

ートなどのカルバゾイルアルキル（メタ）アクリレート等のN-置換カルバゾール誘導体などが挙げられる。

[0020] Rが、ビニル基、アリル基、エポキシ基、又はオキセタニル基である場合、カルバゾール化合物（A）はカチオン硬化性を有する。Rが、アクリロイル基、又はメタクリロイル基の場合、カルバゾール化合物（A）はラジカル硬化性を有する。なお、Rがビニル基又はアリル基である場合、カルバゾール化合物（A）はラジカル硬化性を有する場合もある。Rとしては、ビニル基又はアリル基が硬化時の硬化収縮が小さい傾向があるため好ましい。カルバゾール化合物（A）としては、N-ビニルカルバゾール、N-アリルカルバゾールが好ましい。なお、カルバゾール化合物（A）は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0021] 上記カルバゾール化合物（A）の含有量は、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物中の重合性（硬化性）を有する化合物（重合性化合物）の全量に対して、10～80重量%が好ましく、より好ましくは30～70重量%、さらに好ましくは40～60重量%である。カルバゾール化合物（A）の含有量がこのような範囲にあると、樹脂組成物は塗布性に優れ、屈折率が高く、より優れた硬度を有する硬化物を提供できる。

[0022] [化合物（B）]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物に含まれる化合物（B）は、1分子中にエポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、アクリロイルオキシ基、及びメタクリロイルオキシ基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基（b）を1個以上有する。化合物（B）は1種、もしくは数種同時に配合してもかまわない。且つ化合物（B）のみの組成物は0～90℃で液体であることが好ましい。このようにすることにより、化合物（B）と化合物（A）の配合樹脂組成物が0～90℃で液体となりやすくなる。なお、化合物（B）には、化合物（A）は含まれないものとする。

[0023] 化合物（B）が有する反応性官能基を含む基（b）のうち、エポキシ基、

オキセタニル基、ビニルエーテル基はカチオン重合性を有し、（メタ）アクリロイル基はラジカル重合性を有する。ビニルエーテル基は、ラジカル重合性を有する場合もある。

[0024] 化合物（B）としては、例えば、1分子中に1個以上の芳香族環と1個のカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-1）；1分子中に1個以上の芳香族環と1個のラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-2）；1分子中に1個以上の芳香族環と2個以上のカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-3）；1分子中に1個以上の芳香族環と2個以上のラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-4）；脂肪族環とカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-5）；脂肪族環とラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-6）；アルキル基とカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-7）；アルキル基とラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-8）などが挙げられる。

[0025] 芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環などの単環又は縮合多環の芳香族環が挙げられる。芳香族環を有することにより、樹脂組成物を硬化した場合に高屈折率の硬化物を得ることができる。なお、本明細書において、n個の環が縮合等した多環の環状骨格の数はn個とする。

[0026] 1分子中に1個以上の芳香族環と1個のカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-1）としては、例えば、グリシジルフェニルエーテル、フェニルフェノールグリシジルエーテル、ジフェニルフェノールジグリシジルエーテル、トリフェニルフェノールグリシジルエーテルなどのベンゼン環とエポキシ基を有する化合物；グリシジルメチルフェニルエーテル、グリシジルエチルフェニルエーテル、グリシジルプロピルフェニルエーテル、グリシジル-n-ブチルフェニルエーテル、グリシジルt-ブチルフェニルエーテルなどのアルキル置換ベンゼン環とエポキシ基を有する化合物（例えば、C₁₋₉アルキル置換ベンゼン環とエポキシ基を有する化合物）；メチルフェニルフェノールグリシジルエーテル、エチルフェニルフェノールグリシジルエーテル、

プロピルフェニルフェノールグリシジルエーテル、*n*-ブチルフェニルフェノールグリシジルエーテル、*t*-ブチルフェニルフェノールグリシジルエーテルなどのアルキル置換フェニルフェノールグリシジルエーテル（例えば、 C_{1-9} アルキル置換フェニルフェノールグリシジルエーテル）；ベンジル（*R*）-（-）-グリシジルエーテル、フェニルベンジルグリシジルエーテルなどのベンジルグリシジルエーテル化合物；フェニルビニルエーテル、フェニルフェノールビニルエーテル、フェノキシメチルビニルエーテル、（フェニルフェノキシ）メチルビニルエーテル、（2-フェノキシ）エチルビニルエーテル、（2-フェニルフェノキシ）エチルビニルエーテルなどの1又は2個のベンゼン環を有するビニルエーテル化合物；フェニルオキセタン、フェニルフェノールオキセタン、フェノキシメチルオキセタン、（フェニルフェノキシ）メチルオキセタン、（2-フェノキシ）エチルオキセタン、（2-フェニルフェノキシ）エチルオキセタンなどの1又は2個のベンゼン環を有するオキセタン化合物及びそれらのハロゲン化物等が挙げられる。上記 C_{1-9} アルキル置換基としては、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル基などが挙げられる。

[0027] 1分子中に1個以上の芳香族環と1個のラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-2）としては、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、フェニルフェノール（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、（フェニルフェノキシ）メチル（メタ）アクリレート、（2-フェノキシ）エチル（メタ）アクリレート、（2-フェニルフェノキシ）エチル（メタ）アクリレートなどの1又は2個のベンゼン環と（メタ）アクリロイル基を有する化合物；及びそれらのハロゲン化物、又はそれらの C_{1-9} アルキル置換体等が挙げられる。 C_{1-9} アルキル置換基としては、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル基などが挙げられ、ハロゲンとしては、F、Cl、Brなどが挙げられる。

[0028] 1分子中に1個以上の芳香族環と2個以上のカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-3）としては、例えば、ビフェノールジグリシジルエーテ

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F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、テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテルなどのベンゼン環と2つのエポキシ基を有する化合物；ナフタレンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスクレゾールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテルなどの縮合環と2つのエポキシ基を有する化合物；ビスフェノールFビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル等の芳香族環と2つのオキセタニル基を有する化合物；ビフェノールジビニルエーテル、ビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、ビスフェノールSジビニルエーテル、テトラメチルビフェノールジビニルエーテルなどのベンゼン環と2つのビニルエーテル基を有する化合物；ナフタレンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールフルオレンジビニルエーテル、ビスクレゾールフルオレンジビニルエーテル、ビスフェノキシエタノールフルオレンジビニルエーテルなどの縮合環と2つのビニルエーテル基を有する化合物；及びそれらのハロゲン化物、又はそれらのC₁₋₉アルキル置換体等が挙げられる。C₁₋₉アルキル置換基としては、メチル、エチル、プロピル、t-ブチル基などが挙げられ、ハロゲンとしては、F、Cl、Brなどが挙げられる。

[0029] 1分子中に1個以上の芳香族環と2個以上のラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-4）としては、例えば、ビフェノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールSジ（メタ）アクリレート、テトラメチルビフェノールジ（メタ）アクリレートなどのベンゼン環と2つの（メタ）アクリロイル基を有する化合物；ナフタレンジオールジ（メタ）アクリレート、ビフェノールフルオレンジ（メタ）アクリレート、ビスクレゾールフルオレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジ（メタ）アクリレートなどの縮合環と2つの（メタ）アクリロイル基を有する化合物；及びそれらのハロゲン化物、又はそれらのC₁₋₉アルキル置換体等が挙

げられる。 C_{1-9} アルキル置換基としては、メチル、エチル、プロピル、 t -ブチル基などが挙げられ、ハロゲンとしては、F、Cl、Brなどが挙げられる。

[0030] 脂肪族環とカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-5）としては、例えば、シクロヘキシルグリシジルエーテル、ジシクロヘキシルグリシジルエーテル、トリシクロヘキシルグリシジルエーテルなどの C_{5-20} シクロアルキルグリシジルエーテル化合物；シクロヘキシルオキセタニルエーテル、ジシクロヘキシルオキセタニルエーテル、トリシクロヘキシルオキセタニルエーテルなどの C_{5-20} シクロアルキルオキセタニルエーテル化合物；シクロヘキシルビニルエーテル、ジシクロヘキシルビニルエーテル、トリシクロヘキシルビニルエーテルなどの C_{5-20} シクロアルキルビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0031] 脂肪族環とラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-6）としては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどの C_{5-20} シクロアルキル（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

[0032] アルキル基とカチオン重合性官能基とを有する化合物（B-7）としては、例えば、グリシジルメチルエーテル、グリシジルエチルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテルなどの C_{1-9} アルキルグリシジルエーテル化合物；メチルオキセタニルエーテル、エチルオキセタニルエーテル、プロピルオキセタニルエーテル、ブチルオキセタニルエーテルなどの C_{1-9} アルキルオキセタニルエーテル化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどの C_{1-9} アルキルビニルエーテル化合物等が挙げられる。

[0033] アルキル基とラジカル重合性官能基とを有する化合物（B-8）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレートなどの C_{1-9} アルキ

ル（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

[0034] また、化合物（B）としては、例えば、下記式（2）

[化3]



[式（2）中、 Z^1 はm価の多価ヒドロキシ化合物からm個のOH基を除いた基を示し、 R^1 はグリシジル基、置換基を有していても良いオキセタニルメチル基、ビニル基、又は（メタ）アクリロイル基を示す。mは1以上の整数である。]

で表される化合物が挙げられる。上記 Z^1 は1個以上の芳香族環を有する基である。芳香族環としては、前記例示のものが挙げられる。

[0035] 上記式（2）中、 $m=1$ のヒドロキシ化合物 Z^1OH としては、例えば、フェノール、フェニルフェノール、ジフェニルフェノール、トリフェニルフェノールなどのベンゼン環を1～3個有するフェノール類；メチルフェノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、*n*-ブチルフェノール、*t*-ブチルフェノールなどのアルキル置換フェノール（例えば、 C_{1-9} アルキル置換フェノール）；メチルフェニルフェノール、エチルフェニルフェノール、プロピルフェニルフェノール、*n*-ブチルフェニルフェノール、*t*-ブチルフェニルフェノールなどのアルキル置換フェニルフェノール（例えば、 C_{1-9} アルキル置換フェニルフェノール）；メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどのアルキルアルコール（例えば、 C_{1-9} アルキルアルコール）；ベンジルアルコール、フェニルベンジルアルコールなどのベンジルアルコール類；シクロヘキシルアルコール、ジシクロヘキシルアルコール、トリシクロヘキシルアルコールなどの脂肪族環を有するアルコール類；及びそれらのハロゲン化物等が挙げられる。上記 C_{1-9} アルキル置換基としては、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル基などが挙げられ、ハロゲンとしては、F、Cl、Brなどが挙げられる。

[0036] また、上記式（2）中、 m が2以上のm価の多価ヒドロキシ化合物 $Z^1(OH)_m$ としては、ビスフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェ

ノールSなどのベンゼン環を2個有する化合物、及びそれらのハロゲン化物、又はそれらのC₁₋₉アルキル置換体；ナフタレンジオール、ビスフェノールフルオレン、ビスクレゾールフルオレン、ビスフェノキシエタノールフルオレンなどの縮合環を有する化合物、及びそれらのハロゲン化物、又はそれらのC₁₋₉アルキル置換体；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールS、ジシクロヘキシルなどのシクロヘキサン環を2個有する化合物；クレゾールノボラック、フェノールノボラックなどのベンゼン環等の芳香族環を3個以上有する化合物、及びそれらのハロゲン化物、又はそれらのC₁₋₉アルキル置換体等が挙げられる。C₁₋₉アルキル置換基としては、メチル、エチル、プロピル、*t*-ブチル基などが挙げられ、ハロゲンとしては、F、Cl、Brなどが挙げられる。

[0037] 反応性官能基を含む基（b）としては、カチオン重合性を有する基が好ましく使用でき、さらに好ましくはエポキシ基、特に好ましくはグリシジル基である。化合物（B）1分子中の反応性官能基を含む基（b）の数は、例えば2～30個であり、好ましくは2～10個、さらに好ましくは2～6個、特に好ましくは2～3個である。複数個の反応性官能基を含む基（b）は同一であっても異なっても良い。化合物（B）の分子量は特に制限されないが、重量平均分子量として、100～100000が好ましく、より好ましくは100～50000である。

[0038] 上記化合物（B）としては、異なる2種以上の複数の前記化合物（B）が含まれていることが好ましい。また、複数の化合物（B）の少なくとも1種の化合物（B）は、1分子中に、1個以上の芳香族環と2個以上の反応性官能基（反応性官能基を含む基（b））とを有していることが好ましい。さらに好ましくは芳香環は1分子中に2個である。化合物（B）をこのような構成とすることにより、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物が液状になりやすく、0～90℃、好ましくは0～40℃、特に好ましくは室温付近（0～30℃程度）のいずれかの温度において液体であり、硬化した場合に高屈折率の硬化物を得ることができる。

[0039] 化合物（B）としては、具体的には、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェノールジグリシジルエーテル、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテルなどのベンゼン環を2～4個有するジグリシジルエーテル；ビスフェノールFビス（3-エチルー3-オキセタニルメチル）エーテルなどのベンゼン環を2～4個有するジオキセタニルエーテル；ビスフェノールFジビニルエーテルなどのベンゼン環を2～4個有するジビニルエーテル；又はビスフェノールFジ（メタ）アクリレートなどのベンゼン環を2～4個有する（メタ）アクリレート等が好ましく使用できる。化合物（B）としては、グリシジル基とベンゼン環を各2つ有する化合物、ビニルエーテル基とベンゼン環を各2つ有する化合物が好ましい。さらに、化合物（B）としてビニルエーテル基とベンゼン環を各2つ有する化合物を使用した樹脂組成物は、より低温で液状になりやすいため特に好ましい。

[0040] 上記化合物（B）の含有量は、特に限定されないが、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物中の重合性化合物の全量に対して、20～90重量％が好ましく、より好ましくは30～70重量％、特に好ましくは40～60重量％である。化合物（B）の含有量がこのような範囲にあると、優れた硬度、塗布性を有する硬化物を提供できる。

[0041] また、化合物（B）の含有量は、特に限定されないが、前記カルバゾール化合物（A）100重量部に対して、25～900重量部が好ましく、より好ましくは42.9～233.3重量部、特に好ましくは66.7～150重量部である。化合物（B）の含有量をこのような範囲にすることにより、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を、0～90℃のいずれかの温度において液体としやすい傾向がある。化合物（B）中の、1分子中に1個以上の芳香族環と2個以上の反応性官能基（反応性官能基を含む基（b））を有している化合物の含有量は、特に限定されないが、30～100重量％が好ましく、より好ましくは40～100重量％である。

[0042] [重合開始剤（C）]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物には重合開始剤（C）が含まれる。重合開始剤（C）としては特に限定されず、周知慣用の重合開始剤を使用することができるが、光若しくは熱カチオン重合開始剤又は光若しくは熱ラジカル重合開始剤を好ましく使用できる。重合開始剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0043] <光カチオン重合開始剤>

光カチオン重合開始剤としては、例えば、サイラキュアUVI-6970、サイラキュアUVI-6974、サイラキュアUVI-6990、サイラキュアUVI-950（以上、米国ユニオンカーバイド社製、商品名）、イルガキュア250、イルガキュア261、イルガキュア264（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、SP-150、SP-151、SP-170、オプトマーSP-171（以上、旭電化工業株式会社製、商品名）、CG-24-61（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）、DAICATII（ダイセル化学工業社製、商品名）、UVAC1590、UVAC1591（ダイセル・サイテック（株）社製、商品名）、CI-2064、CI-2639、CI-2624、CI-2481、CI-2734、CI-2855、CI-2823、CI-2758、CIT-1682（以上、日本曹達社製品、商品名）、PI-2074（ローディア社製、商品名、ペンタフルオロフェニルボレートトリルルクミルヨードニウム塩）、FFC509（3M社製品、商品名）、BBI-102、BBI-101、BBI-103、MPI-103、TPS-103、MDS-103、DTS-103、NAT-103、NDS-103（ミドリ化学社製、商品名）、CD-1010、CD-1011、CD-1012（米国、Sartomer社製、商品名）、CPI-100P、CPI-101A（サンアプロ社製、商品名）などの市販品に代表されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレニウム塩、オキソニウム塩、アンモニウム塩等を使用できる。

[0044] <熱カチオン重合開始剤>

熱カチオン重合開始剤としては、例えば、サンエイド S I - 4 5、同左 S I - 4 7、同左 S I - 6 0、同左 S I - 6 0 L、同左 S I - 8 0、同左 S I - 8 0 L、同左 S I - 1 0 0、同左 S I - 1 0 0 L、同左 S I - 1 1 0 L、同左 S I - 1 4 5、同左 S I - 1 5 0、同左 S I - 1 6 0、同左 S I - 1 1 0 L、同左 S I - 1 8 0 L（以上、三新化学工業社製品、商品名）、C I - 2 9 2 1、C I - 2 9 2 0、C I - 2 9 4 6、C I - 3 1 2 8、C I - 2 6 2 4、C I - 2 6 3 9、C I - 2 0 6 4（以上、日本曹達（株）社製品、商品名）、P P - 3 3、C P - 6 6、C P - 7 7（旭電化工業社製品、商品名）、F C - 5 0 9、F C - 5 2 0（3M社製品、商品名）などに代表されるジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、セレンニウム塩、オキシニウム塩、アンモニウム塩等を使用できる。さらに、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とトリフェニルシラノール等のシラノールとの化合物、又は、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とビスフェノール S 等のフェノール類との化合物であってもよい。

[0045] 光若しくは熱カチオン重合開始剤の使用量（含有量）は、特に限定されないが、例えば、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物中に含まれる化合物（A）と化合物（B）とを含む重合性化合物の全量（重合性化合物の全量）100重量部に対して、0.01～15重量部が好ましく、より好ましくは0.01～12重量部、特に好ましくは0.05～10重量部、最も好ましくは0.1～10重量部程度である。

[0046] <硬化促進剤>

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、重合性化合物が光若しくは熱カチオン重合開始剤により硬化する際に、硬化速度を促進する機能を有する硬化促進剤を含んでいても良い。硬化促進剤としては、周知慣用の硬化促進剤を使用することができ、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7（DBU）、及びその塩（例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p-トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩

）；1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノネン－5（DBN）、及びその塩（例えば、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、4級アンモニウム塩、ヨードニウム塩）；ベンジルジメチルアミン、2，4，6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N，N－ジメチルシクロヘキシルアミンなどの3級アミン；2－エチル－4－メチルイミダゾール、1－シアノエチル－2－エチル－4－メチルイミダゾールなどのイミダゾール；リン酸エステル、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラ（p－トリル）ボレートなどのホスホニウム化合物；オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛などの有機金属塩；金属キレートなどが挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を混合して使用することができる。

[0047] また、硬化促進剤として、U-CAT SA 506、U-CAT SA 102、U-CAT 5003、U-CAT 18X、12XD（開発品）（いずれもサンアプロ製）、TPP-K、TPP-MK（いずれも北興化学工業製）、PX-4ET（日本化学工業製）等の市販品を使用することもできる。

[0048] 硬化促進剤の使用量（含有量）としては、例えば、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物中に含まれる重合性化合物の全量100重量部に対して、0．05～5重量部、好ましくは0．1～3重量部、特に好ましくは0．2～3重量部、最も好ましくは0．25～2．5重量部程度である。硬化促進剤の使用量が0．05重量部を下回ると、硬化促進効果が不十分となる場合があり、一方、硬化促進剤の使用量が5重量部を上回ると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。

[0049] ＜光ラジカル重合開始剤＞

光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノンベンジル、ベンジルジメチルケトン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ジメトキシアセトフェノン、ジメトキシフェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ジフェニルジサルファイト、オルトベンゾイル安息香酸メチ

ル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル(日本化薬(株)製 カヤキュアEPA等)、2,4-ジエチルチオキサソソ(日本化薬(株)製 カヤキュアDET X等)、2-メチル-1-[4-(メチル)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1(チバガイギー(株)製 イルガキュア907等)、2-ジメチルアミノ-2-(4-モルホリノ)ベンゾイル-1-フェニルプロパン等の2-アミノ-2-ベンゾイル-1-フェニルアルカン化合物、テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、ベンジル、2-ヒドロキシー-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、4,4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゼン誘導体、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール(保土谷化学(株)製 B-CIM等)等のイミダゾール化合物、2,6-ビス(トリクロロメチル)-4-(4-メトキシナフタレン-1-イル)-1,3,5-トリアジン等のハロメチル化トリアジン化合物、2-トリクロロメチル-5-(2-ベンゾフラン2-イル-エテニル)-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチルオキサジアゾール化合物などを単独で、又は2種以上を組み合わせ(例えば、混合して)使用することができ、必要に応じて光増感剤を加えることができる。光ラジカル重合開始剤としては、感度及び耐薬品性等の観点から、イミダゾール化合物とアミノベンゼン誘導体の組合せ、2-アミノ-2-ベンゾイル-1-フェニルアルカン化合物、ハロメチル化トリアジン化合物、ハロメチルオキサジアゾール化合物などが好ましい。

[0050] <熱ラジカル重合開始剤>

熱ラジカル重合開始剤としては、有機過酸化物類が挙げられる。有機過酸化物類としては、ジアルキルパーオキサイド、アシルパーオキサイド、ヒドロパーオキサイド、ケトンパーオキサイド、パーオキシエステル等を使用することができる。有機過酸化物の具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(2-エチルヘキサノイル)パーオキシヘキサン、t-ブチル

パーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジブチルパーオキシヘキサン、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシジ-イソプロピルベンゼン、1,1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、メチルエチルケトンパーオキシド等が挙げられる。

[0051] さらに、上記熱ラジカル重合開始剤とともにナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン、ナフテン酸亜鉛、オクテン酸コバルト等のナフテン酸やオクテン酸のコバルト、マンガン、鉛、亜鉛、バナジウムなどの金属塩を併用することができる。同様に、ジメチルアニリン等の3級アミンも使用することができる。

[0052] 光若しくは熱ラジカル重合開始剤は、一種を単独で使用してもよいし、二種以上を任意の割合で組み合わせて（例えば、混合して）使用してもよい。その使用量（含有量）は、特に限定されないが、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物中に含まれる重合性化合物の全量100重量部に対し、0.1重量部～5重量部が好ましく、より好ましくは0.5重量部～4重量部である。

[0053] [無機フィラー(D)]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、さらに、無機フィラー(D)を含んでいてもよい。無機フィラー(D)としては、特に限定されないが、シリカ、アルミナ、マイカ、合成マイカ、タルク、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、カオリン、ベントナイト、珪藻土、窒化ホウ素、窒化アルミ、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、ガラスビーズ、ガラス繊維、グラファイト、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、セルロースなどを1種類以上使用することができる。また、無機フィラー(D)としては、ナノシリカ、ナノチタニア、ナノジルコニア、カーボンナノチューブ等が挙げられる。無機フィラー(D)は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0054] これらの無機フィラー（D）は、例えば国際公開第96／31572号に記載されている火炎加水分解法や、火炎熱分解法、プラズマ法等の公知の方法で製造することができる。好ましい無機フィラー（D）としては、安定化されたコロイド状無機粒子のナノ分散ゾル類等を用いることができ、市販品としては、BAYER社製のシリカゾル、Goldschmidt社製の SnO_2 ゾル類、MERCK社製の TiO_2 ゾル類、Nissan Chemicals社製の SiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 および Sb_2O_3 ゾルまたはDEGUS SA社製のAerosil分散物類などの市販品が入手可能である。

[0055] 無機フィラー（D）は、表面の改質によりこれらの粘度挙動を変化させることができる。粒子の表面改質は、公知の表面改質剤を用いて行うことができる。このような表面改質剤としては、例えば、無機フィラー（D）の表面に存在する官能基と共有結合や錯形成等の相互作用が可能な化合物や、重合体マトリックスと相互作用可能な化合物を用いることができる。このような表面改質剤としては、例えば、分子内にカルボキシル基、（第1級、第2級、第3級）アミノ基、4級アンモニウム基、カルボニル基、グリシジル基、ビニル基、（メタ）アクリロキシ基、メルカプト基等の官能基を有する化合物等を用いることができる。このような表面改質剤としては、通常、標準温度および圧力条件下で液体であり、分子内の炭素数が例えば15以下、好ましくは10以下、特に好ましくは8以下の低分子有機化合物で構成される。前記低分子有機化合物の分子量は、特に限定されないが、500以下が好ましく、より好ましくは350以下、特に好ましくは200以下である。

[0056] 好ましい表面改質剤としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、シュウ酸、マレイン酸およびフマル酸などの炭素数1～12の飽和または不飽和モノおよびポリカルボン酸類（好ましくは、モノカルボン酸類）；上記飽和または不飽和モノおよびポリカルボン酸類のエステル類（好ましくはメタクリル酸メチル等の $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ アルキルエステル類）；アミド類；アセチルアセトン、2，4-ヘキサジオ

ン、3, 5-ヘプタンジオン、アセト酢酸および $C_1 \sim C_4$ アルキルアセト酢酸類などの β -ジカルボニル化合物等が挙げられる。また、特に限定されないが、公知慣用のシランカップリング剤を表面改質剤として使用することもできる。

[0057] 無機フィラー（D）の粒径は、特に限定されないが、通常0.01 nm～200 μ m程度が好ましく、より好ましくは0.1 nm～100 μ m、特に好ましくは0.1 nm～50 μ m程度である。

[0058] 無機フィラー（D）の含有量は、化合物（A）および化合物（B）の合計含有量を100重量部とすると、1～2000重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10～1000重量部である。また、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物の全量に対する、無機フィラー（D）の含有量は、特に限定されないが、例えば、5～95 wt %が好ましく、より好ましくは10～90 wt %である。

[0059] [シランカップリング剤（E）]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、基板等の被接着体との接着性を向上させるために、さらに、シランカップリング剤（E）を含んでもよい。シランカップリング剤（E）は特に限定されず、公知慣用のシランカップリング剤を使用できる。シランカップリング剤（E）としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（メトキシエトキシシラン）、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピル

メチルジエトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等の水溶液中で比較的安定なものの中から選ばれる。シランカップリング剤（E）は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0060] シランカップリング剤（E）の使用量（含有量）は、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物中、0.1～20重量%程度が好ましく、より好ましくは0.3～8重量%であり、さらに好ましくは0.5～5重量%の範囲である。0.1重量%未満では、シランカップリング剤（E）による樹脂の架橋効果が乏しく、したがって緻密な膜が得られず、また金属基材へのカップリング効果が乏しく、密着性が劣り、望ましい耐アルカリ性と防錆力が得られにくい。20重量%より多い場合は、加水分解による耐水、耐アルカリ性等諸性能の低下が著しく、造膜性に問題が生じ、また経済性の点でも不利となりやすい。

[0061] [他の添加剤]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物には、所望により、重合禁止剤、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、レベリング剤、消泡剤、顔料、有機溶剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体、離型剤などの慣用の添加剤を使用することができる。

[0062] 本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、 $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは室温付近（ $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 程度）のいずれかの温度において液体であるため、電子デバイスの封止、シールやコーティング時の作業性に優れる。このため、有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置などの高屈折率を必要とする電子デバイス用の、封止剤、シール剤などとして使用できる。また、ディスプレイの反射防止膜用のコーティング剤や接着剤としても使用できる。

[0063] [電子デバイス用高屈折率樹脂組成物の製造法]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は上記各成分を均一に混合することにより得られる。本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を得るには、各成分を自公転式攪拌脱泡装置、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、3本ロールミル、ビーズミル等の一般的に知られる混合用機器を使用してなるべく均一になるように、攪拌、溶解、混合、分散等を行うことが望ましい。

[0064] [硬化物（樹脂硬化物）]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、光若しくは熱により硬化させることができる。光により硬化させる場合、水銀ランプ等で $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上の光照射により硬化させることができる。また、熱により硬化させる場合、温度 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50\sim 190^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $50\sim 180^{\circ}\text{C}$ で、硬化時間 $10\sim 600$ 分、好ましくは $10\sim 480$ 分、さらに好ましくは $15\sim 360$ 分で硬化させることができる。硬化温度と硬化時間が上記範囲の下限値より低い場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲の上限値より高い場合、樹脂成分の分解が起きる場合があるので、何れも好ましくない場合がある。硬化条件は種々の条件に依存するが、硬化温度が高い場合は硬化時間を短く、硬化温度が低い場合は硬化時間を長くする等、適宜調整することができる。本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を硬化させることにより屈折率が高い硬化物が得られる。本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を硬化してなる硬化物は、高い屈折率を有

する。硬化物の屈折率は、 $1.62 \sim 1.75$ が好ましく、さらに好ましくは $1.64 \sim 1.70$ である。

[0065] [有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、又はディスプレイ]

本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物における電子デバイスとしては、好ましくは有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置、ディスプレイなどが挙げられる。本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物によれば、これらの電子デバイスにおける光の取り出し効率が上昇する。

[0066] [封止剤、シール剤、又はコーティング剤]

本発明の封止剤、シール剤、又はコーティング剤（反射防止用コーティング剤）は、上記電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を含んでいるため、 $0 \sim 90^\circ\text{C}$ のいずれかの温度において液体であり作業性に優れ、硬化した場合に高屈折率を有する。そのため、有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置などの高屈折率を必要とする電子デバイスにおける電子素子の封止、シール、ディスプレイの反射防止コーティングなどに使用できる。

実施例

[0067] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0068] 合成例

[ビスフェノールFジビニルエーテルの合成]

ディーンスターク付き冷却管、攪拌器、及び温度計を備え付けた2Lの4口フラスコに炭酸ナトリウム（ 31.8 g ， 300.0 mmol ）、トルエン（ 537.2 g ）、プロピオン酸ビニル（ 200 g ， 2000 mmol ）、ビスフェノールF（ 51.6 g ， 257.7 mmol ）、及び塩化イリジウムシクロオクタジエン錯体 $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ （ 5.04 g ， 7.50 mmol ）を加え、 130°C のオイルバスにつけ加熱還流した。反応進行によって生成してくる水を反応系外に抜きながら4時間攪拌した。その後、反応液を室温にまで放冷し、水を加え分液ロートに移した。水層を酢酸エチルで抽出し、有機層に飽和食塩水を加え洗浄した。その後、有機層を分け、

無水硫酸マグネシウムで脱水した後、溶媒を留去して液状の粗生成物を得た。これを減圧蒸留で精製し（142℃，30Pa）、下記の無色透明液体の目的物（ビスフェノールFジビニルエーテル）を得た（63.0g，97%）。

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, CDCl_3) δ 3.90 (s, 0.58H), 3.95 (s, 1.04H), 4.01 (s, 0.30H), 4.36-4.40 (m, 2H), 4.63-4.74 (m, 2H), 6.57-6.63 (m, 2H), 6.93-7.00 (m, 4H), 7.10-7.21 (m, 4H).

[0069] 実施例 1

N-ビニルカルバゾール（商品名P0656；東京化成製）40重量部、ビスフェノールFジグリシジルエーテル（商品名RE-303S；日本化薬製）30重量部、 α -フェニルフェノールグリシジルエーテル（商品名G0098；東京化成製）30重量部、及び光カチオン開始剤PI-2074 1重量部を、自公転式攪拌脱泡装置（型式AR-250；シンキー製）内に投入し、攪拌、溶解、混合、分散を行い、樹脂組成物を調液した。得られた樹脂組成物は、室温（20℃）で均一な液状を呈した（即ち、軟化点は20℃未満である）。

[0070] 実施例 2～3

表1に示したカルバゾール化合物（A）、及び化合物（B）を、表1に示した量使用したこと以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を調液した。得られた樹脂組成物は、実施例2では室温（20℃）で均一な液状を呈し（即ち、軟化点は20℃未満である）、実施例3では軟化点が46℃であった。

[0071] 実施例 4

N-ビニルカルバゾール（商品名P0656；東京化成製）40重量部、ビスフェノールFジグリシジルエーテル60重量部、及び熱カチオン開始剤SI-60L 1重量部を、自公転式攪拌脱泡装置（型式AR-250；シンキー製）内に投入し、攪拌、溶解、混合、分散を行い、樹脂組成物を調液した。得られた樹脂組成物は、室温（20℃）で均一な液状を呈した（即ち、軟化点は20℃未満である）。

[0072] 実施例 5 ～ 7

表 1 に示したカルバゾール化合物（A）、及び化合物（B）を、表 1 に示した量使用したこと以外は、実施例 4 と同様に樹脂組成物を調液した。得られた樹脂組成物は、いずれも室温（20℃）で均一な液状を呈した（即ち、軟化点は 20℃未満である）。

[0073] ＜樹脂組成物の硬化＞

実施例 1 ～ 3 で得られた樹脂組成物に、水銀ランプで 1000 mJ / cm² の光照射を行い、硬化物を作製した。

実施例 4 ～ 7 で得られた樹脂組成物に、100℃で 1 時間の加熱を行い、硬化物を作製した。

[0074] ＜屈折率の測定＞

得られた硬化物について、メトリコン社製 Model 2010 プリズムカプラを使用して、589 nm での屈折率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0075] ＜軟化点の測定＞

得られた樹脂組成物のうち室温において固形であるものについて、Yanaco 製微量融点測定装置 MP-500D を用いて軟化点を測定した。

[0076] [表1]

モノマー		配合比 (wt%)						
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
(B)	ビスフェノールFジグリシジルエーテル	30	25	20	60		30	60
	ビスフェノールFジビニルエーテル					60	30	
	o-フェニルフェノールグリシジルエーテル	30	25	20				
(A)	N-アリルカルバゾール							40
	N-ビニルカルバゾール	40	50	60	40	40	40	
評価	硬化物の屈折率(589nm)	1.669	1.673	1.666	1.648	1.659	1.652	1.631

産業上の利用可能性

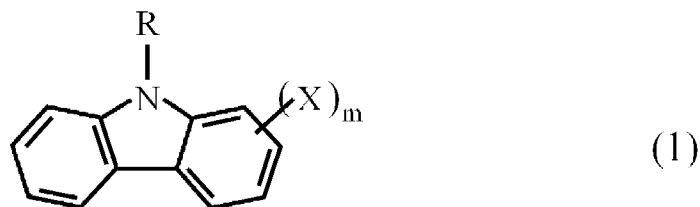
[0077] 本発明の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物は、電子デバイスの封止、シールやコーティング時の作業性に優れる。そのため、有機エレクトロルミネッセンス装置、LED装置などの高屈折率を必要とする電子部品用の、封止剤、シール剤などとして使用できる。また、ディスプレイの反射防止膜用の

コーティング剤や接着剤としても使用できる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)

[化1]



[式中、Rは、ビニル基、エポキシ基、オキセタニル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基(a)を示す。Xは、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシ基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシ基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されていてもよいアシル基を示し、mは0～8の整数を示す。mが2～8の場合、複数のXは同一でも異なっても良く、互いに結合して式中の環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。]

で表されるカルバゾール化合物(A)と；1分子中にエポキシ基、オキセタニル基、ビニルエーテル基、アクリロイル基、及びメタクリロイル基からなる群より選択された少なくとも1つの反応性官能基を含む基(b)を1個以上有する化合物(B)と；重合開始剤(C)とを含み、0～90℃のいずれかの温度において液体であることを特徴とする、電子デバイス用高屈折率樹脂組成物。

[請求項2] 異なる2種以上の複数の前記化合物(B)を含有している、請求項1に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物。

[請求項3] 前記化合物(B)が、前記反応性官能基を2個以上と1個以上の芳

香族環とを含有している、請求項 1 に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物。

[請求項4] 前記複数の化合物（B）の少なくとも 1 種の化合物（B）が、前記反応性官能基を 2 個以上と 1 個以上の芳香族環とを含有している、請求項 2 に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物。

[請求項5] さらに、無機フィラー（D）を含む、請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物。

[請求項6] さらに、シランカップリング剤（E）を含む、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物。

[請求項7] 前記電子デバイスが、有機エレクトロルミネッセンス装置、LED 装置、又はディスプレイである、請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項9] 請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を含む封止剤。

[請求項10] 請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を含むシール剤。

[請求項11] 請求項 1 ～ 7 の何れか 1 項に記載の電子デバイス用高屈折率樹脂組成物を含む反射防止用コーティング剤。

[請求項12] 請求項 8 に記載の硬化物を含む有機エレクトロルミネッセンス装置。

[請求項13] 請求項 8 に記載の硬化物を含む LED 装置。

[請求項14] 請求項 8 に記載の硬化物を含むディスプレイ。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/50(2006.01)i, C08F26/00(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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)

C08G59/50, C08F26/00, C09D4/02, C09D163/00, C09K3/10, G02B1/04, G02B1/11, H01L51/50, H05B33/02, 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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-277467 A (Sony Chemical & Information Device Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; paragraphs [0002], [0011], [0025] to [0041], [0050], [0058], [0059]; examples & US 2009/0143505 A1 & WO 2007/116625 A1 & CN 101415736 A	1-14
X	JP 2003-40940 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 13 February 2003 (13.02.2003), claims; paragraphs [0001], [0015], [0019], [0039]; examples (Family: none)	1-14



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
01 November, 2011 (01.11.11)

Date of mailing of the international search report
15 November, 2011 (15.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/073199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-47740 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 04 March 2010 (04.03.2010), (Family: none)	6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/50(2006.01)i, C08F26/00(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)i, C09K3/10(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(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. C08G59/50, C08F26/00, C09D4/02, C09D163/00, C09K3/10, G02B1/04, G02B1/11, H01L51/50, H05B33/02, 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 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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）

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 請求項の番号
X	JP 2007-277467 A（ソニーケミカル&インフォメーションデバイス株式会社）2007. 10. 25, (特許請求の範囲、[0002]、[0011]、[0025]-[0041]、[0050]、[0058]、 [0059]、実施例)。 & US 2009/0143505 A1 & WO 2007/116625 A1 & CN 101415736 A (続葉有り)	1-14

☒ 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 1 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 1 . 2 0 1 1

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）

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 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 請求項の番号
X	JP 2003-40940 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2003. 02. 13, (特許請求の範囲、[0001]、[0015]、[0019]、[0039]、実施例)。 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2010-47740 A (日立化成工業株式会社) 2010. 03. 04, (ファミリーなし)	6