

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006 年 6 月 22 日 (22.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/064736 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H01L 23/29* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *H01L 23/31* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022668
- (22) 国際出願日: 2005 年 12 月 9 日 (09.12.2005)
- (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 2004-365145
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5908501 大阪府堺市鉄砲町 1 番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高井 英行 (TAKAI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒7390651 広島県大竹市玖波 4-4-1 Hiroshima (JP). 平川 裕之 (HIRAKAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7390651 広島県大竹市玖波 4-4-1 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤 幸久, 外 (GOTO, Yukihisa et al.); 〒5300044 大阪府大阪市北区東天満 2 丁目 7 番 1 6 号 マスダビル 202 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOSETTING EPOXY RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 熱硬化性エポキシ樹脂組成物及びその用途

(57) Abstract: A liquid thermosetting epoxy resin composition which comprises: a main ingredient comprising an alicyclic epoxy compound having in the molecule a cyclic aliphatic skeleton and two or more epoxy groups and a polyol oligomer having two or more terminal hydroxy groups; a hardener; and a hardening accelerator. Alternatively, the composition comprises the main ingredient and a hardening catalyst. The liquid thermosetting epoxy resin composition is free from the problem that hardening results in the generation of a part having a hardening failure. Consequently, a cured resin obtained by curing the liquid thermosetting epoxy resin composition is optically homogeneous and has a low flexural modulus, a high flexural strength, a high glass transition temperature, and high transparency. It is suitable for use in optical semiconductors, etc.

(57) 要約: 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、分子内に環状脂肪族骨格と 2 個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と 2 個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーとから構成される主剤と硬化剤及び硬化促進剤、又は上記主剤及び硬化触媒を含む。本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化の際に硬化不良部位の発生という問題がない。このため、本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化して得られた樹脂硬化物は、光学的に均質であり、低曲げ弾性率、高曲げ強度であり、ガラス転移温度及び透明性が高く、光半導体用等として好適である。

明 細 書

熱硬化性エポキシ樹脂組成物及びその用途

技術分野

- [0001] 本発明は、エポキシ樹脂組成物及び樹脂硬化物に関する。さらに詳しくは、加熱によって硬化させることができ、透明性を低下させることなく、曲げ強度の向上した硬化物が得られる液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物及び樹脂硬化物とその光半導体封止用としての用途に関する。

背景技術

- [0002] 光半導体素子封止用のエポキシ樹脂組成物には、透明性、耐熱性が良好な脂環骨格を有する液状のエポキシ化合物が多用される。このようなエポキシ化合物には、例えば、いずれもダイセル化学工業株式会社製のセロキサイド2021(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、セロキサイド2081(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートと ϵ -カプロラク톤の2量体の付加物)、セロキサイド3000(1, 2, 8, 9-ジエポキシリモネン)などが挙げられる。
- [0003] セロキサイド2021に代表される3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート構造を持ったエポキシ化合物は、耐熱性、透明性に優れた硬化物を作るためLEDなどの光半導体封止用樹脂に使用されている。しかし、セロキサイド2021などの脂環エポキシ化合物は、ヒートサイクル性に問題があり、クラックの発生により、電子部品の信頼性を低下させる。
- [0004] 従来、衝撃強度向上やクラック発生抑止などエポキシ樹脂の物性を改善しようとする提案としては、以下のものが知られている。例えば、特開平9-255764号公報には水添されたビスフェノールAのジグリシジルエーテルを含む光半導体封止用エポキシ樹脂組成物が記載されている。また、特開平10-156952号公報には本発明と同様の脂環式エポキシ化合物を用いた光学的立体造形用樹脂組成物が記載されている。また、特開2000-63485号公報には特定の脂環式エポキシ化合物と多価フェノール骨格を有する多価エポキシ化合物との組成物を用いるビルドアップ用硬化

性組成物が記載されている。さらに、特開平9-71636号公報には本発明と同様の脂環式エポキシ化合物を用いた活性エネルギー線硬化性組成物が記載されている。

特許文献1:特開平9-255764号公報

特許文献2:特開平10-156952号公報

特許文献3:特開2000-63485号公報

特許文献4:特開平9-71636号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 特開平9-255764号公報に記載されている光半導体封止用エポキシ樹脂組成物の硬化物は着色や耐候性、耐熱性等の点で問題があり、また、特開平10-156952号公報には、光半導体封止用としての利用については記載されていない。また、特開2000-63485号公報に記載されているビルドアップ用硬化性組成物は耐熱性、透明性に特徴を見出したものではない。特開平9-71636号公報に記載されている活性エネルギー線硬化性組成物は活性エネルギー線を用いて硬化させるため、肉厚の硬化物を製造する場合、部分的に硬化不良を起こすことがあり、光学的に均質な硬化物が得られない場合がある上、厚膜では、硬化物の表面で波打ちが発生したり焼け深部及び照射不足部位の硬化不良が発生するという問題がある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、脂環式エポキシ樹脂の弾性特性を改良することによりヒートサイクル性の問題を改善できることを見出した。さらに、脂環式エポキシ樹脂と特定のポリオールを必須構成成分とすることで、光学的に均質な硬化物が得られ、かつ、硬化不良部位発生という問題がなく、硬化物の透明性、耐熱性を維持したまま耐ヒートサイクル性を付与できる光半導体封止用熱硬化性エポキシ樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明の第1は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーとで構成される主剤、(C)硬化剤及び(D)硬化促進剤を含む液状熱硬化

性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0008] 本発明の第2は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーとで構成される主剤及び(C')硬化触媒を含む液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0009] 本発明の第3は、前記脂環式エポキシ化合物が、液状脂環式エポキシ化合物である上記発明1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0010] 本発明の第4は、前記ポリオールオリゴマーが、液状ポリオールオリゴマーである上記発明1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0011] 本発明の第5は、前記(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーが、(B-1)エステル骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーである上記発明1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0012] 本発明の第6は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部

(B-1)エステル骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部

からなる主剤[成分(A)と成分(B-1)の合計量は100重量部である]および

(C)同主剤100重量部に対して、硬化剤 50～150重量部

(D)同主剤100重量部に対して、硬化促進剤 0.05～5重量部

を配合してなる上記発明1に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0013] 本発明の第7は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部

(B-1)エステル骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部

からなる主剤[成分(A)と成分(B-1)の合計量は100重量部である]および

(C')同主剤100重量部に対して硬化触媒 0.01～15重量部

を配合してなる上記発明2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

- [0014] 本発明の第8は、前記(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーが、(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーである上記発明1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。
- [0015] 本発明の第9は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部
(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部
からなる主剤[成分(A)と成分(B-2)の合計量は100重量部である]および
(C)同主剤100重量部に対して、硬化剤 50～150重量部
(D)同主剤100重量部に対して、硬化促進剤 0.05～5重量部
を配合してなる上記発明1に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。
- [0016] 本発明の第10は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部
(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部
からなる主剤[成分(A)と成分(B-2)の合計量は100重量部である]および
(C')同主剤100重量部に対して硬化触媒 0.01～15重量部
を配合してなる上記発明2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。
- [0017] 本発明の第11は、(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーが、2種以上のポリオール混合物から製造された液状オリゴマーである上記発明8～10のいずれかに記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。
- [0018] 本発明の第12は、(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーが1,6-ヘキサジオールとその他のジオールHO-R-OH成分(Rの炭素数は2～14であり、酸素を含んでいてもよく、直鎖でも分岐しているものでもよい、又は同炭素数で1～3個までの環状構造を持つもので環内に酸素原子は、含まれていても良い)及びカーボネート成分からなり、1,6-ヘキサジオ

ールとその他のジオールのモル比が10:1～2:8であり、数平均分子量が300～3000のカーボネートポリオールである上記発明9に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0019] 本発明の第13は、(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーが1, 6-ヘキサンジオールと他のジオールHO-R-OH成分(Rの炭素数は2～14であり、酸素を含んでいてもよく、直鎖でも分岐しているものでもよい、又は同炭素数で1～3個までの環状構造を持つもので環内に酸素原子は、含まれていても良い)及びカーボネート成分からなり、1, 6-ヘキサンジオールとその他のジオールのモル比が10:1～2:8であり、数平均分子量が300～3000のカーボネートポリオールである上記発明10に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0020] 本発明の第14は、硬化触媒が、加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤である上記発明7、10または13のいずれかに記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0021] 本発明の第15は、硬化剤として、液状の酸無水物を使用する上記発明6、9または12のいずれかに記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0022] 本発明の第16は、光半導体封止用である上記発明1～15のいずれかに記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0023] 本発明の第17は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と(B)2個以上の末端水酸基を有する液状ポリオールオリゴマーを含む液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0024] 本発明の第18は、光半導体封止用である上記発明17に記載の液状エポキシ樹脂組成物を提供する。

[0025] 本発明の第19は、波長380nmの光の透過率が70T%以上、及び、400nmの光の透過率が78T%以上であり、曲げ強度が50MPa以上、曲げ弾性率が1700～2800MPaである液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物の樹脂硬化物を提供する。

[0026] 本発明の第20は、分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物に由来する部位と2個以上の末端水酸基を有するポリオールオ

リゴマーに由来する部位を含む上記発明19記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物の樹脂硬化物を提供する。

[0027] 本発明の第21は、上記発明1～18のいずれかに記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる樹脂硬化物を提供する。

[0028] 本発明の第22は、光学的に均質である上記発明19～21のいずれかに記載の樹脂硬化物を提供する。

[0029] 本発明の第23は、上記発明16記載の光半導体封止用液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物によって光半導体素子が封止されてなる光半導体装置を提供する。

発明の効果

[0030] 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を熱硬化させて得られる硬化物は光学的に均質であり、硬化不良部位の発生という問題がなく、低曲げ弾性率、高曲げ強度であり、ガラス転移温度及び透明性が高く、光半導体用として好適である。また、ヒートサイクル性の問題を解消できる。

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下に本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物について詳細に説明する。

[0032] 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂は、光半導体を封止する際の加工性の観点から、液状であり、粘度(25℃)は20000mPa・s以下が好ましく、より好ましくは15000mPa・s以下である。なお、本発明において、液状とは常温(25℃)にて液状であることを意味する。

[0033] 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂は、主剤と(C)硬化剤及び(D)硬化促進剤、または、主剤と(C')硬化触媒を含んでなる。本発明の主剤は、(A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物、(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーから構成される。

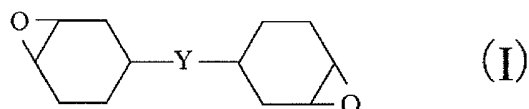
[0034] 以下に、本発明における各成分(A)～(D)について説明する。

[(A)脂環式エポキシ化合物]

本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂に用いられる脂環式エポキシ化合物(A)は、分子内に2以上のエポキシ基を含んでおればよく、特に限定されないが、エポキシ基は環状脂肪族骨格を構成する2つの炭素原子を含んで形成されているものが好まし

い。このような脂環式エポキシ化合物(A)としては、下記のような化合物が挙げられる。

[0035] [化1]

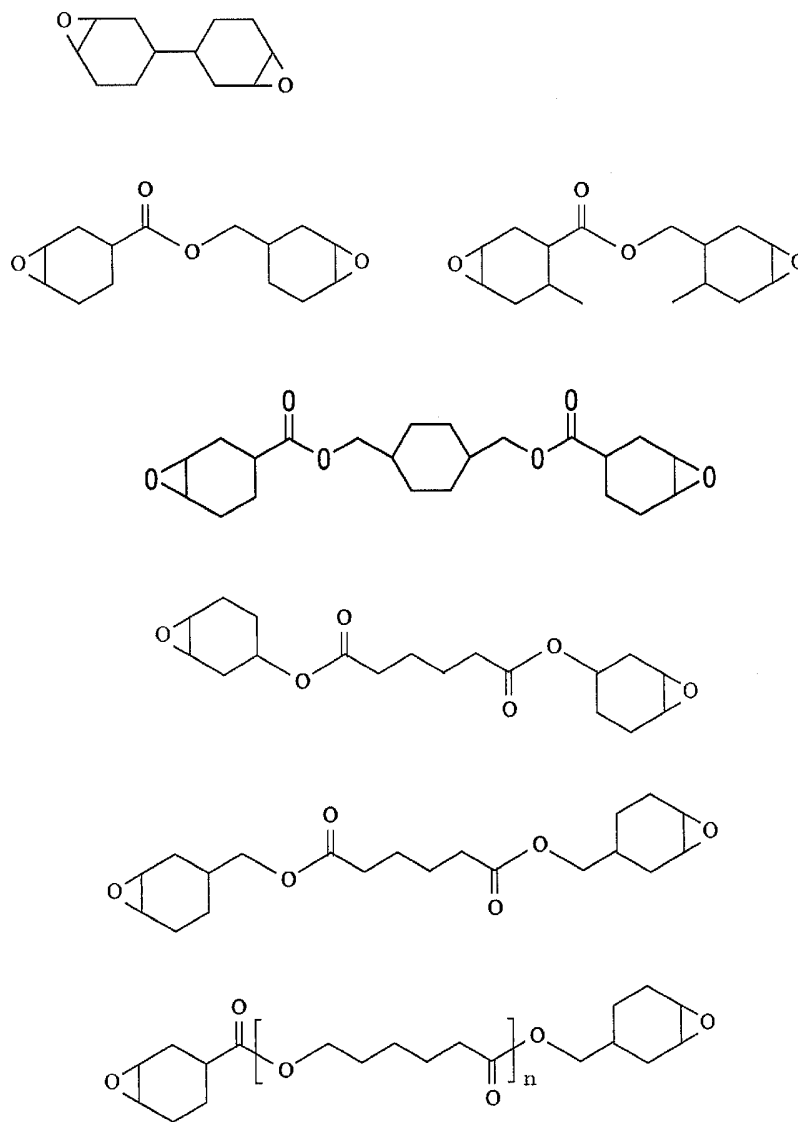


[0036] 上記一般式(I)で表される脂環式エポキシ化合物は、対応する脂環式オレフィン化合物を脂肪族過カルボン酸等によって酸化させることにより製造され、実質的に無水の脂肪族過カルボン酸を用いて製造されたものが高いエポキシ化率を有する点で好ましい(特開2002-275169公報等)。

上記一般式(I)において、Yは連結基を示し、例えば、単結合、2価の炭化水素基、カルボニル基(—CO—)、エーテル結合(—O—)、エステル結合(—COO—)、アミド結合(—CONH—)、カーボネート結合(—OCOO—)、及びこれらが複数個連結した基などが挙げられる。上記2価の炭化水素基としては、炭素数が1~18の、直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基や2価の脂環式炭化水素基(特に2価のシクロアルキレン基)等が好ましく例示される。さらに、直鎖状、分岐鎖状のアルキレン基としては、メチレン、メチルメチレン、ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基などが挙げられる。また、2価の脂環式炭化水素基としては、1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、シクロペンチリデン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基などが挙げられる。

[0037] 上述の化合物としては、具体的には、下記のような化合物が例示される。

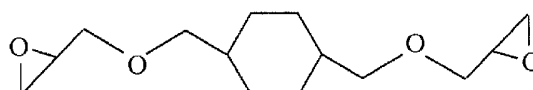
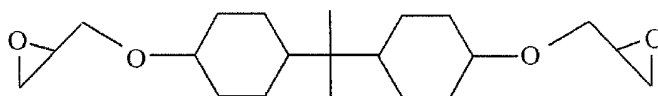
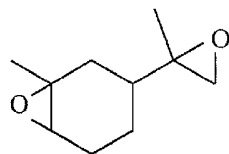
[0038] [化2]



[0039] 上記nは、1～30の整数である。

[0040] 本発明の成分(A)である脂環式エポキシ化合物としては、上記の他、2つのエポキシ基のうち1つのみが環状脂肪族骨格を構成する2つの炭素原子を含んで形成されている、例えば、リモネンジエポキシドや、エポキシ基が環状脂肪族骨格を構成する炭素原子を含まない、グリシジルエーテルも使用可能である。上述の化合物としては、具体的には下記のような化合物が例示される。

[0041] [化3]



- [0042] さらに、その他にも、3以上のエポキシ基を有する多官能エポキシを用いることも可能である。
- [0043] 成分(A)である脂環式エポキシ化合物の配合量は、成分(A)および後記する成分(B)の合計量100重量部中95～50重量部が好ましく、より好ましくは、90～55重量部、さらに好ましくは、80～60重量部である。脂環式エポキシ化合物の配合量が95重量部を超えると、後記する成分(B)の添加効果が発揮されず、逆に50重量部未満では、曲げ強度は向上するが耐熱性及び透明性が低下してしまう。
- [0044] 成分(A)として用いられる脂環式エポキシ化合物の中でも、低粘度の化合物、例えば、25℃における粘度が500cps以下の低粘度シクロアルキレングリコールジグリシジルエーテル等は、それ以外の成分(A)と共に用いることによって、反応性希釈剤としての役割も担うことができる。このようなシクロアルキレングリコールジグリシジルエーテルとしては、例えば、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂を挙げることができる。

- [0045] さらに、成分(A)以外にも、反応性希釈剤としては、液状のビスフェノールA型、F型などのグリシジル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂等を使用してもよい。成分(A)以外の反応性希釈剤を用いる場合の、反応性希釈剤の配合量は、成分(A)である脂環式エポキシ化合物100重量部に対して、20重量部以下、好ましくは、15重量部以下である。反応性希釈剤の配合量が20重量部を超えると、所望の性能が得られにくい。
- [0046] 本発明の成分(A)として用いられる脂環式エポキシ化合物は、調合時、注型時の作業性を向上させる観点から、液状であることが好ましい。ただし、単体としては固形のエポキシ化合物であっても、各成分を配合した後の熱硬化性エポキシ樹脂組成物の粘度として、前記の通り、25℃で20000mPa・s以下になるものであれば使用することは可能である。また、成分(A)以外のエポキシ化合物についても同様である。使用可能な固形のエポキシ化合物としては、例えば、固形のビスフェノール型のエポキシ化合物、ノボラック型のエポキシ化合物、グリシジルエステル、トリグリシジルイソシアヌレート、EHPE-3150[ダイセル化学工業(株)製のエポキシ化シクロヘキサンポリエーテル]などが挙げられる。これら固形のエポキシ化合物は、1種を単独で併用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。固形のエポキシ化合物の配合量は熱硬化性エポキシ樹脂組成物の粘度としては、例えば、25℃で20000mPa・sを超えない量である。
- [0047] [(B)ポリオールオリゴマー]
- 次に、本発明における成分(B)について述べる。本発明で用いられる成分(B)は、分子内に2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーである。なお、上記水酸基は、アルコール性水酸基でもフェノール性水酸基であってもよい。成分(B)は、成分(A)等と配合された後に、液状の熱硬化性エポキシ樹脂組成物を形成できればよく、特に限定されないが、成分(B)自体も液状であることが好ましい。ポリオールの数平均分子量は200～10000が好ましく、より好ましくは、300～5000、さらに好ましくは、400～4000である。分子量が200未満では、低弾性率化、曲げ強度向上の効果が低下する場合があります、分子量が10000を超えると、常温(25℃)にて液状ではなくなる場合がある。ポリオールの配合量は、上記成分(A)および成分(B)の合計量

100重量部中5～50重量部が好ましく、より好ましくは、10～45重量部、さらに好ましくは、20～40重量部である。成分(B)の配合量が50重量部を超えると、曲げ強度は向上するが耐熱性や透明性が低下する場合があります、逆に5重量部未満では、成分(B)を添加することにより得られる効果が小さくなる場合がある。

[0048] 本発明のポリオールオリゴマー(B)としては、特に限定されないが、分子内にエステル骨格を有するポリオールオリゴマー(B-1)やカーボネート骨格を有するポリオールオリゴマー(B-2)が好ましく例示される。また、ポリオールオリゴマー(B)は、直鎖状のポリオール、分岐鎖状のポリオールのいずれから構成されていてもよく、2種以上の直鎖状、分岐鎖状のポリオールから構成されていたり、また、直鎖状ポリオールと分岐鎖状ポリオールから構成されていてもよい。

[0049] 本発明の成分(B)がエステル骨格を分子内に有するポリエステルポリオールオリゴマー(B-1)である場合、成分(B-1)は通常のポリエステルポリオールを製造する方法と同じくエステル交換反応、ラク톤の開環重合などにより合成される。ポリエステルポリオールの合成で用いられるポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 12-ドデカンジオール、ポリブタジエンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3-ジヒドロキシアセトン、ヘキシレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールが挙げられる。カルボン酸としては、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アゼライン酸、クエン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シトラコン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、乳酸、りんご酸、グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などが挙げられる。また、ラク톤の開環重合の際のラクトン類としては、 ϵ -カプロラクトン、

δ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0050] このようなポリエステルポリオール在市販品としては、プラクセル205U、L205AL、L208AL、L212AL、L220AL、L230AL、220ED、220EC、220EB、303、305、308、312、L312AL、320、L320AL、410、410D、P3403、E227、DC2009、DC2016、DC2209[以上、ダイセル化学工業(株)製]などが挙げられる。

[0051] 本発明の成分(B)が、カーボネート骨格を有するポリオールオリゴマー(B-2)である場合、成分(B-2)は、通常のカーボネートポリオールを製造する方法と同じくホスゲン法または、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートのようなジアルキルカーボネートまたはジフェニルカーボネートを用いるカーボネート交換反応(特開昭62-187725、特開平2-175721、特開平2-49025号、特開平3-220233、特開平3-252420公報等)などで合成される。カーボネート結合は熱分解を受けにくいいため、(B-2)からなる樹脂硬化物は高温高湿下でも優れた安定性を示す。

[0052] ジアルキルカーボネートと共にカーボネート交換反応で用いられるポリオールとしては、1, 6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 12-ドデカンジオール、ブタジエンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

[0053] 成分(B-2)であるカーボネートポリオールオリゴマーの数平均分子量は200~10000が好ましく、より好ましくは、300~5000、さらに好ましくは、400~4000である。分子量が200未満では、低弾性率化、曲げ強度向上の効果が低下する場合があります。分子量が10000を超えると、常温(25℃)にて液状ではなくなる場合がある。

[0054] このようなカーボネートポリオール在市販品としては、プラクセルCD 205、CD 210、CD 220、CD 205PL、CD 205HL、CD 210PL、CD 210HL、CD 220PL、CD 220HL、CD 220EC、CD 221T[以上、ダイセル化学工業(株)製]、UH-CARB50、UH-CARB100、UH-CARB300、UH-CARB90(1/3)、UH-CARB90(1/1)、UH-CARB100[以上、宇部興産(株)製]等が挙げら

れる。

[0055] 成分(B-2)の配合量は、上記成分(A)および成分(B-2)の合計量100重量部中5～50重量部が好ましく、より好ましくは、10～45重量部、さらに好ましくは、20～40重量部である。成分(B-2)の配合量が50重量部を超えると、曲げ強度は向上するが透明性が低下する場合があります、逆に5重量部未満では、成分(B)を添加することにより得られる効果が小さくなる場合がある。

[0056] [(C)硬化剤]

次に、本発明における成分(C)である硬化剤について述べる。本発明における硬化剤(C)は酸無水物である。酸無水物としては、一般にエポキシ樹脂用硬化剤として慣用されているものの中から任意に選択して使用することができる。本発明において使用する酸無水物としては、常温で液状のものが好ましく、具体的には、例えば、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。また、本発明のエポキシ樹脂組成物の含浸性に悪影響を与えない範囲で、常温で固体の酸無水物、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等を使用することができる。常温で固体の酸無水物を使用する場合には、常温で液状の酸無水物に溶解させ、常温で液状の混合物として使用することが好ましい。

[0057] 硬化剤の配合量は主剤である前記成分(A)と成分(B)の合計量100重量部に対して、50～150重量部が好ましく、より好ましくは、52～145重量部、さらに好ましくは、55～140重量部である。より詳しくは、硬化剤としての効果を発揮し得る有効量、すなわち、通常、前記成分(A)である脂環式エポキシ化合物および任意に添加されるその他のエポキシ化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5の酸無水物当量になるような割合で使用することが好ましい。

[0058] [(D)硬化促進剤]

次に、本発明における成分(D)である硬化促進剤について述べる。本発明における成分(D)である硬化促進剤は、一般に使用されるものであれば特に制限はないが、ジアザビスクロウンデセン系又は、リン系硬化促進剤が好ましく、これを単独で用い

てもよいし、また、50重量%までの他のエポキシ樹脂用硬化促進剤、例えば、3級もしくは4級アミンとの混合物でもよい。このジアザビスクロウンデセン系又はリン系の硬化促進剤が硬化促進剤の全量中少なくとも50重量%を占めていることが好ましい。このジアザビスクロウンデセン系又はリン系の硬化促進剤の割合が50重量%より少ないと、硬化物の色相悪くなる場合があり、さらに良好な色相を保つには、70重量%以上にすることが好ましい。

[0059] このようなジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤としては、例えば、1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7 (DBU) 及びその塩を挙げることができるが、特に1, 8-ジアザビスクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7のオクチル酸塩、スルホン酸塩又はPX-4ET (日本化学工業製) 等が好ましい。硬化促進剤は、このジアザビスクロウンデセン系硬化促進剤単独でもよいし、また50重量%までの他のエポキシ樹脂用硬化促進剤、例えば、慣用されている第三級アミン系硬化促進剤やトリフェニルホスフィンなどのリン系のとの混合物でもよい。この成分(D)である硬化促進剤は、主剤である前記成分(A)と成分(B)の合計量100重量部当り、0. 05～5重量部が好ましく、より好ましくは0. 1～3重量部、さらに好ましくは0. 2～3重量部、最も好ましくは、0. 25～2. 5重量部の割合で用いられる。この量が0. 05重量部未満では硬化促進効果が不十分となる場合があり、また5重量部を超えると、硬化物における色相が悪化する場合がある。成分(D)である硬化促進剤は、エポキシ化合物が酸無水物により硬化する際、硬化反応を促進する機能を有する化合物である。

[0060] 本発明において成分(D)として使用できる他の硬化促進剤としては、例えば、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)フェノール等の三級アミン、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等のイミダゾール類、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン化合物、三級アミン塩、四級アンモニウム塩、ホスホニウム塩、オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛等の金属塩等の公知の化合物を挙げることができる。

[0061] [(C')硬化触媒]

次に、本発明における成分(C')である硬化触媒について述べる。本発明で用いる硬化触媒(C')はカチオン重合開始剤である。このカチオン重合開始剤は、加熱によ

りカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤であり、主剤である前記成分(A)と成分(B)の合計量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、0.05~12重量部、さらに好ましくは、0.1~10重量部の範囲で配合される。この範囲で配合することにより、耐熱性、透明性、耐候性等の良好な硬化物を得ることができる。カチオン重合開始剤としては、例えば、アリアルジアゾニウム塩[例えば、P-33、旭電化工業(株)製]、アリアルヨードニウム塩、アリアルスルホニウム塩[例えば、FC-509、スリーエム(株)製]、UVE1014[G. E. (株)製]、CP-66、CP-77[旭電化工業(株)製]、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-110L[三新化学工業(株)製]、アレノイオン錯体[例えば、CG-24-61チバガイギー(株)製]が挙げられる。

[0062] さらに、アルミニウムやチタンなど金属とアセト酢酸エステルまたはジケトン類とのキレート化合物とシラノールまたはフェノール類との系も含む。キレート化合物としては、アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスアセト酢酸エチル等がある。シラノールまたはフェノール類としては、トリフェニルシラノールやビスフェノールS等が挙げられる。

[0063] [各種の添加剤]

本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、必要に応じて水酸基を有する低分子量化合物を添加することで反応を緩やかに進行させることができる。水酸基を有する化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。なお、上記添加物は低分子量子体であり、本発明のポリオールオリゴマーとは異なる。

[0064] また、その他にも、本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物には、粘度や透明性等に悪影響を与えない範囲で各種の添加剤を配合することができる。そのような添加剤としては、例えば、シリコーン系やフッ素系の消泡剤、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤、充填剤、難燃剤、着色剤等を挙げることができる。これら各種の添加剤の配合量は樹脂組成物に対して重量基準で5%以下である。

[0065] 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、ガラス転移温度及び透明性が高

く、吸水率が低いため、光半導体などの封止用途、電子部品の接着用途、液晶パネル用シート、シーラー等として好ましく用いることができる。中でも、光半導体封止用の樹脂組成物として特に好適である。

- [0066] 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、熱により硬化させて樹脂硬化物とすることができる。硬化の際に紫外線などの活性エネルギー線を用いると、特に硬化物が厚物である場合などには、硬化物の表層と内層で硬化度合いに違いが生じ、「しわ」などのトラブルが生じ生産性が低下する場合がある。
- [0067] 本発明の樹脂硬化物のガラス転移温度は、110～195℃が好ましく、より好ましくは120～185℃である。
- [0068] 本発明の樹脂硬化物の曲げ弾性率は、1700～2800MPaが好ましく、より好ましくは1800～2750MPaである。また、樹脂硬化物の曲げ強度は、50～100MPaが好ましく、より好ましくは60～95MPaである。曲げ強度が50MPa未満である場合には、樹脂硬化物の加工工程や使用工程において、小さな応力で変形が生じ、封止している素子が破損する場合がある。
- [0069] 本発明の樹脂硬化物は、光学的に均質であることが好ましい。光学的に均質であるとは、例えば、樹脂硬化物中で屈折率が均一であることなどをいい、後述のように、光の透過率が高いことや光散乱などにより判断することが可能である。光学的な均質は樹脂硬化物の硬化度合いが硬化物中で均一であることなどにより達成される。
- [0070] 本発明の樹脂硬化物の波長380nmの光の透過率は、70T%以上が好ましく、より好ましくは75T%以上である。また、本発明の樹脂硬化物の波長400nmの光の透過率は78T%以上が好ましく、より好ましくは81T%以上である。透過率が上記範囲を下回る場合には、光半導体素子の封止剤として使用する際に、発光効率が低下し、性能が低下する場合がある。
- [0071] 本発明の樹脂硬化物の吸水率は、0.1～0.8%が好ましく、より好ましくは0.2～0.7%である。吸水率が0.8%を超える場合には、半導体のパッケージを実装する工程でパッケージクラックが生じる場合がある。
- [0072] 本発明の光半導体装置は、光半導体封止用に用いられる本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物によって光半導体素子が封止されてなる。

[0073] なお、本発明においては、主剤と硬化剤、硬化促進剤または主剤と硬化触媒を配合することにより、優れた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物が得られるため好ましいが、本発明の主剤(成分(A)と成分(B)の混合物)は、成分(B)が液状である場合には、主剤単体でも液状エポキシ樹脂組成物として用いることが可能である。その場合、該液状エポキシ樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物用途等に好ましく用いられる。

[0074] 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を製造するには、公知の方法を用いることができる。例えば、所定量の各成分(A)、(B)、(C)、(D)または(A)、(B)、(C')および任意に使用される添加剤等を配合して、真空加熱下で気泡を排除しつつ攪拌・混合することにより調製される。攪拌・混合する際の温度は、通常、10～60℃に設定されることが好ましい。調製時の設定温度が10℃未満では、粘度が高すぎて均一な攪拌・混合作業が困難になり、逆に、調製時の温度が60℃を超えると、硬化反応が起き、正常な液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物が得られないので、好ましくない。攪拌・混合する際には、減圧装置を備えた1軸または多軸エクストルーダー、ニーダー、ディソルバーのような汎用の機器を使用し、例えば10分間程度攪拌・混合することにより調製してもよい。

[0075] この調製された液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、所定の成形型内に注入され、所定の条件で加熱硬化されて光半導体封止などを行う。

本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物は、温度100～200℃、好ましくは、100～190℃、さらに好ましくは、100～180℃で、硬化時間30～600分、好ましくは、45～540分、さらに好ましくは、60～480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下限値より低い(短い)場合は、硬化が不十分となり、逆に上記範囲上限値より高い(長い)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。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は短く、硬化温度が低い場合は硬化時間は長く、適宜調整することができる。

実施例

[0076] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、各例における液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物から調製された

硬化物の物性は、次に示す方法に従って測定した。

[0077] [耐熱性]

実施例、比較例で得られた熱硬化性エポキシ樹脂組成物を110℃で2時間+180℃で2時間(実施例7~8、比較例2は、100℃で1時間+160℃で3時間)の条件で熱硬化させた試験片(長さ10mm、幅5mm、厚さ5mm)を、熱機械測定装置(TMA)(セイコーインスツルメント(株)製)でガラス転移温度(T_g 、℃)を測定して耐熱性の指標とした。

[0078] [透明性]

上記耐熱性の試験と同じ条件で熱硬化させて、厚み3mmの樹脂硬化物を作製し、試験片とした。これについて、波長400nm及び380nmにおける光透過率を分光光度計[島津(株)製UV-2450]を用いて透過率(T%)を測定して透明性の指標とした。

[0079] [曲げ強度試験(曲げ弾性率および曲げ強度)]

曲げ強度試験用の試験片は、上記耐熱性試験用試験片の作成条件で作成した硬化物を5mm×10mm×80mmに加工して作製した。曲げ強度試験はJIS K 6911に準拠して、曲げ速度1mm/分で行った。

[0080] [吸水率試験]

上記と同様にして、樹脂硬化物を作製し、試験片とした。JIS K 6991に準拠して、23℃にて、24時間水中に放置し、試験前後の重量差から吸水率を求めた。

[0081] 実施例1

成分(A)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」、脂環式エポキシ樹脂、液状(25℃)、エポキシ当量134)80重量部、成分(B)として、1,6-ヘキサンジオールをポリオール成分の1成分として用いたポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルCD205PL」、液状(25℃)、数平均分子量500)20重量部を主剤として用いた。成分(C)としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、商品名「リカシッド MH-700」)103.4重量部、成分(D)としては、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7のオクチル

酸塩(サンアプロ(株)製、商品名「U-CAT SA-102」)0.5重量部を用いた。さらに、エチレングリコール(和光純薬(株)製)を1.1重量部用いた。

これらを、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:173℃、光透過率(400nm):86.7T%、光透過率(380nm):82.2T%、曲げ弾性率:2705MPa、曲げ強度:70.2MPa、吸水率:0.38%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0082] 実施例2

実施例1より、成分(B)を、1,6-ヘキサンジオールをポリオール成分の1成分として用いたポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルC D210PL」、液状(25℃)、数平均分子量1000)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)70重量部、成分(B)30重量部、成分(C)87.6重量部、成分(D)0.45重量部に変更した。なお、エチレングリコールは添加しなかった。これを実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:181℃、光透過率(400nm):84.7T%、光透過率(380nm):78.9T%、曲げ弾性率:2505MPa、曲げ強度:76.8MPa、吸水率:0.41%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0083] 実施例3

実施例1より、成分(B)を、1,6-ヘキサンジオールをポリオール成分の1成分として用いたポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルC D220HL」、液状(25℃)、数平均分子量2000)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)75重量部、成分(B)25重量部、成分(C)96.2重量部、成分(D)0.48重量部に変更した。エチレングリコールは添加しなかった。これを実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:183℃、光透過率(400nm):86.8T%、光透過率(380nm):80.5T%、曲げ弾性率:2610MPa、曲げ強度:71.2MPa、吸水率:0.36%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0084] 実施例4

実施例1より、成分(B)を、1,6-ヘキサンジオールをポリオール成分の1成分として用いたポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルC D220EC」、液状(25℃)、数平均分子量2000)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)85重量部、成分(B)15重量部、成分(C)105.7重量部、成分(D)0.53重量部、エチレングリコールを1.07重量部に変更した。これを実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:151℃、光透過率(400nm):86.6T%、光透過率(380nm):82.1T%、曲げ弾性率:2720MPa、曲げ強度:62.8MPa、吸水率:0.45%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0085] 実施例5

実施例1より、成分(B)を、1,6-ヘキサンジオールをポリオール成分の1成分として用いたポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルC D220PL」、液状(25℃)、数平均分子量2000)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)60重量部、成分(B)40重量部、成分(C)78.2重量部、成分(D)0.4重量部に変更した。なお、エチレングリコールは添加しなかった。これを実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:128℃、光透過率(400nm):85.5T%、光透過率(380nm):79.4T%、曲げ弾性率:1875MPa、曲げ強度:82.5MPa、吸水率:0.39%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する

る特性などを有していた。

[0086] 実施例6

実施例1より、成分(B)を、1, 6-ヘキサンジオールをポリオール成分の1成分として用いたポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルCD230HL」、液状(25℃)、数平均分子量3000)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)70重量部、成分(B)30重量部、成分(C)85.9重量部、成分(D)0.45重量部に変更した。なお、エチレングリコールは添加しなかった。これを実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:149℃、光透過率(400nm):85.9T%、光透過率(380nm):81.9T%、曲げ弾性率:2220MPa、曲げ強度:91.2MPa、吸水率:0.29%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0087] 実施例7

成分(A)として、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」)60重量部、成分(B)として、ポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルCD220PL」)40重量部を主剤として用いた。成分(C')としては、芳香族スルホニウム塩系カチオン重合開始剤(三新化学工業(株)製、商品名「サンエイド SI-100L」)0.5重量部を用いた。

これらを、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:148℃、光透過率(400nm):81.1T%、光透過率(380nm):78.9T%、曲げ弾性率:2310MPa、曲げ強度:80.9MPa、吸水率:0.40%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

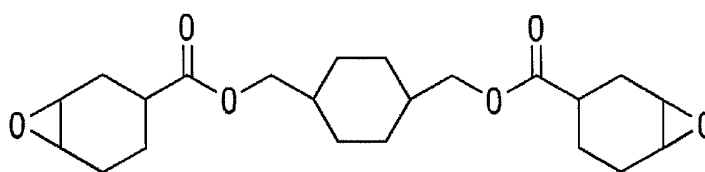
[0088] 実施例8

成分(A)として、下記化学式の脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業(株)製、「B0018」、エポキシ当量201.2)90重量部、成分(B)として、ポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルCD220PL」)10重量部を主剤として用いた。成分(C)としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、商品名「リカシッド MH-700」)75.6重量部、成分(D)としては、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7のオクチル酸塩(サンアプロ(株)製、商品名「U-CAT SA-102」)0.40重量部を用いた。

これらを、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:158℃、光透過率(400nm):83.5T%、光透過率(380nm):77.0T%、曲げ弾性率:2320MPa、曲げ強度:81.6MPa、吸水率:0.36%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[化4]



[0089] 実施例9

成分(A)として、実施例8と同様の脂環式エポキシ樹脂80重量部、成分(B)として、ポリカーボネートジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルCD220HL」)20重量部を主剤として用いた。

成分(C')としては、芳香族スルホニウム塩系カチオン重合開始剤(三新化学工業(株)製、商品名「サンエイド SI-100L」)0.6重量部を用いた。

これらを、シンキー(株)製「泡取り練り太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら

ら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:151℃、光透過率(400nm):81.2T%、光透過率(380nm):77.6T%、曲げ弾性率:2290MPa、曲げ強度:82.1MPa、吸水率:0.44%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0090] 実施例10

成分(A)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」)60重量部、成分(B)として、ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセル205H」、液状(25℃)、数平均分子量530)40重量部を主剤として用いた。成分(C)としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、商品名「リカシッド MH-700」)61.9重量部、成分(D)としては、特殊アミン系硬化促進剤(サンアプロ(株)製、商品名「U-CAT 18X」)0.3重量部を用いた。

これらを、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:171℃、光透過率(400nm):84.2T%、光透過率(380nm):80.1T%、曲げ弾性率:2620MPa、曲げ強度:72.2MPa、吸水率:0.33%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0091] 実施例11

成分(A)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」)65重量部、成分(B)として、ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセル210H」、数平均分子量1000)35重量部を主剤として用いた。成分(C')としては、芳香族スルホニウム塩系カチオン重合開始剤(三新化学工業(株)製、商品名「サンエイド SI-100L」)0.5重量部を用いた。

これらを、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:152°C、光透過率(400nm):84.1T%、光透過率(380nm):77.9T%、曲げ弾性率:2360MPa、曲げ強度:75.6MPa、吸水率:0.31%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0092] 実施例12

成分(A)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」)80重量部、成分(B)として、ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセル205H」)20重量部を主剤として用いた。成分(C)としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、商品名「リカシッド MH-700」)72.3重量部、成分(D)としては、テトラブチルアンモニウムブロミド(和光純薬(株)製)0.35重量部を用いた。さらに、エチレングリコール(和光純薬(株)製)を0.36重量部用いた。

これらを、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:189°C、光透過率(400nm):85.5T%、光透過率(380nm):81.3T%、曲げ弾性率:2700MPa、曲げ強度:69.6MPa、吸水率:0.35%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0093] 実施例13

実施例12より、成分(B)を、ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセルL212AL」、液状(25°C)、数平均分子量1250)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)80重量部、成分(B)20重量部、成分(C)103.3重量部、成分(D)0.52重量部、エチレングリコール0.52重量部に変更した。これを実

実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:162℃、光透過率(400nm):84.7T%、光透過率(380nm):82.0T%、曲げ弾性率:2580MPa、曲げ強度:71.1MPa、吸水率:0.41%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0094] 実施例14

成分(A)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」)70重量部、成分(B)として、ポリカプロラクトントリオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセル303」、液状(25℃)、数平均分子量300)30重量部を主剤として用いた。成分(C)としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、商品名「リカシッド MH-700」)58.8重量部、成分(D)としては、特殊アミン系硬化促進剤(サンアプロ(株)製、商品名「U-CAT 18X」)0.29重量部を用いた。

これらを、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:170℃、光透過率(400nm):87.1T%、光透過率(380nm):82.2T%、曲げ弾性率:2650MPa、曲げ強度:75.6MPa、吸水率:0.40%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0095] 実施例15

実施例14より、成分(B)を、ポリカプロラクトンポリオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセル410D」、数平均分子量1000)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)65重量部、成分(B)35重量部、成分(C)75.6重量部、成分(D)0.35重量部に変更した。これを実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞ

れの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:156°C、光透過率(400nm):85.0T%、光透過率(380nm):79.5T%、曲げ弾性率:2210MPa、曲げ強度:79.6MPa、吸水率:0.44%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0096] 実施例16

実施例11より、成分(B)を、ポリカプロラクトントリオール(ダイセル化学工業(株)製、商品名「プラクセル308」、数平均分子量850)に変更し、さらに、各成分の配合量を、成分(A)60重量部、成分(B)40重量部、成分(C')0.5重量部に変更した。これを実施例1と同様に配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:147°C、光透過率(400nm):83.8T%、光透過率(380nm):77.1T%、曲げ弾性率:2180MPa、曲げ強度:88.9MPa、吸水率:0.37%であり、優れた耐熱性、透明性、曲げに対する特性などを有していた。

[0097] 比較例1

成分(A)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」)100重量部を主剤とした。成分(B)は用いなかった。成分(C)としては、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸(新日本理化(株)製、商品名「リカシッド MH-700」)129重量部、成分(D)としては、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7のオクチル酸塩(サンアプロ(株)製、商品名「U-CAT SA-102」)0.65重量部を用いた。さらに、エチレングリコール(和光純薬(株)製)を0.65重量部用いた。

これらを、実施例1と同様にして、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:198°C、光透過率(400nm):86.5T%、光透過率(380nm):81.4T%、曲げ弾性率:3020MPa、曲

げ強度:56.3MPa、吸水率:0.60%であり、曲げ弾性率が高すぎ、曲げ強度の劣る特性であった。

[0098] 比較例2

成分(A)として、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート(ダイセル化学工業(株)製、商品名「セロキサイド2021P」)100重量部を主剤とした。成分(B)は用いなかった。成分(C')としては、芳香族スルホニウム塩系カチオン重合開始剤(三新化学工業(株)製、商品名「サンエイド SI-100L」)0.5重量部を用いた。

これらを、実施例1と同様にして、シンキー(株)製「あわとり練太郎」を用いて、室温下で20分間攪拌しながら混合することによって配合し、液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

得られた液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の条件で熱硬化させ、それぞれの物性を測定した。結果、該樹脂硬化物は、ガラス転移温度:158.9℃、光透過率(400nm):79.6T%、光透過率(380nm):73.4T%、曲げ弾性率:2860MPa、曲げ強度:53.1MPa、吸水率:0.80%であり、曲げ弾性率が高すぎ、曲げ強度の劣る特性であった。

[0099] 上記のように、前記各成分(A)、(B)、(C)、(D)または(A)、(B)、(C')を配合した樹脂組成物から調製された硬化物においては、透明性(光の透過率)を低下させず、低弾性率化、高曲げ強度化を行うことができる。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物を熱硬化させて得られる硬化物は、硬化不良部位の発生という問題がなく、光学的に均質であり、透明性が高い。また、ガラス転移温度が高く耐熱性に優れ、低曲げ弾性率、高曲げ強度であり、ヒートサイクル性の問題を生じない。このため、光半導体などの封止用途、電子部品の接着用途などとして有用である。

請求の範囲

- [1] (A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーとで構成される主剤、(C)硬化剤及び(D)硬化促進剤を含む液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [2] (A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーとで構成される主剤及び(C')硬化触媒を含む液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [3] 前記脂環式エポキシ化合物が、液状脂環式エポキシ化合物である請求項1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [4] 前記ポリオールオリゴマーが、液状ポリオールオリゴマーである請求項1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [5] 前記(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーが、(B-1)エステル骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーである請求項1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [6] (A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部
(B-1)エステル骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部
からなる主剤[成分(A)と成分(B-1)の合計量は100重量部である]および
(C)同主剤100重量部に対して、硬化剤 50～150重量部
(D)同主剤100重量部に対して、硬化促進剤 0.05～5重量部
を配合してなる請求項1に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [7] (A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部
(B-1)エステル骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部
からなる主剤[成分(A)と成分(B-1)の合計量は100重量部である]および
(C')同主剤100重量部に対して硬化触媒 0.01～15重量部

を配合してなる請求項2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

- [8] 前記(B)2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーが、(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーである請求項1または2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

- [9] (A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部

(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部

からなる主剤[成分(A)と成分(B-2)の合計量は100重量部である]および

(C)同主剤100重量部に対して、硬化剤 50～150重量部

(D)同主剤100重量部に対して、硬化促進剤 0.05～5重量部

を配合してなる請求項1に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

- [10] (A)分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物 95～50重量部

(B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマー 5～50重量部

からなる主剤[成分(A)と成分(B-2)の合計量は100重量部である]および

(C')同主剤100重量部に対して硬化触媒 0.01～15重量部

を配合してなる請求項2に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

- [11] (B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーが、2種以上のポリオール混合物から製造された液状オリゴマーである請求項8～10のいずれかの項に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

- [12] (B-2)カーボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーが1,6-ヘキサンジオールとその他のジオールHO-R-OH成分(Rの炭素数は2～14であり、酸素を含んでもよく、直鎖でも分岐しているものでもよい、又は同炭素数で1～3個までの環状構造を持つもので環内に酸素原子は、含まれていてもよい)及びカーボネート成分からなり、1,6-ヘキサンジオールとその他のジオールのモル比が10:1～2:8であり、数平均分子量が300～3000のカーボネート

ポリオールである請求項9に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。

- [13] (B-2) カルボネート骨格を分子内に有し、2個以上の末端水酸基を有する液状オリゴマーが1, 6-ヘキサンジオールと他のジオールHO-R-OH成分(Rの炭素数は2~14であり、酸素を含んでいてもよく、直鎖でも分岐しているものでもよい、又は同炭素数で1~3個までの環状構造を持つもので環内に酸素原子は、含まれていてもよい)及びカルボネート成分からなり、1, 6-ヘキサンジオールとその他のジオールのモル比が10:1~2:8であり、数平均分子量が300~3000のカルボネートポリオールである請求項10に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [14] 硬化触媒が、加熱によりカチオン重合を開始させる物質を放出する開始剤である請求項7、10または13のいずれかの項に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [15] 硬化剤として、液状の酸無水物を使用する請求項6、9または12のいずれかの項に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [16] 光半導体封止用である請求項1~15のいずれかに記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物。
- [17] (A) 分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物と(B) 2個以上の末端水酸基を有する液状ポリオールオリゴマーを含む液状エポキシ樹脂組成物。
- [18] 光半導体封止用である請求項17に記載の液状エポキシ樹脂組成物。
- [19] 波長380nmの光の透過率が70T%以上、及び、400nmの光の透過率が78T%以上であり、曲げ強度が50MPa以上、曲げ弾性率が1700~2800MPaである液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物の樹脂硬化物。
- [20] 分子内に環状脂肪族骨格と2個以上のエポキシ基を有する脂環式エポキシ化合物に由来する部位と2個以上の末端水酸基を有するポリオールオリゴマーに由来する部位を含む請求項19に記載の液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物の樹脂硬化物。
- [21] 請求項1~18のいずれかの項に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる樹脂硬化物。
- [22] 光学的に均質である請求項19~21のいずれかの項に記載の樹脂硬化物。
- [23] 請求項16記載の光半導体封止用液状熱硬化性エポキシ樹脂組成物によって光

半導体素子が封止されてなる光半導体装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022668

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/40 (2006.01), **C08L63/00** (2006.01), **C08L67/00** (2006.01), **C08L69/00** (2006.01), **H01L23/29** (2006.01), **H01L23/31** (2006.01)

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)

C08G59/00-59/72, C08L63/00-63/10, C08L67/00-67/08, C08L69/00, C08K3/00-13/08

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-311168 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 November, 1996 (26.11.96), Claims & US 5641840 A	1, 3, 4, 16-23
X	JP 6-298900 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 October, 1994 (25.10.94), Claims (Family: none)	1, 3-6, 15-23
X	JP 2004-203943 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims (Family: none)	1-4, 16-23

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
02 February, 2006 (02.02.06)

Date of mailing of the international search report
14 February, 2006 (14.02.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022668

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-166127 A (Toray Industries, Inc.), 22 June, 2001 (22.06.01), Claims; Par. No. [0029] (Family: none)	1-15, 17, 19-22
X	JP 2001-11416 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 16 January, 2001 (06.01.01), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	1-15, 17, 19-22
X	JP 2000-204108 A (JSR Corp., Nippon Tokushu Coating Kabushiki Kaisha), 25 July, 2000 (25.07.00), Claims; Par. No. [0031] & US 2002/0037976 A1 & EP 1141161 A	1-15, 17, 19-22
A	JP 2002-212396 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claims (Family: none)	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/022668

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The subject matter of claim 1 is not novel in view of "JP 8-311168 A" and "JP 6-298900 A."

The subject matter of claim 2 is not novel in view of "JP 2004-203943 A," "JP 2001-166127 A," "JP 2001-11416 A," "JP 2000-204108 A," and "JP 2002-212396 A."

The subject matter of claim 17 is not novel in view of "JP 8-311168 A," "JP 6-298900 A," "JP 2004-203943 A," "JP 2001-166127 A," "JP 2001-11416 A," "JP 2000-204108 A," and "JP 2002-212396 A."

It is therefore obvious that there are no identical or corresponding matters, (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/40 (2006.01), C08L63/00 (2006.01), C08L67/00 (2006.01), C08L69/00 (2006.01), H01L23/29 (2006.01), H01L23/31 (2006.01)

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 (IPC))

Int.Cl. C08G 59/00-59/72, C08L 63/00-63/10, C08L 67/00-67/08, C08L 69/00, C08K 3/00-13/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
X	JP 8-311168 A (日立化成工業株式会社) 1996.11.26, 特許請求の範囲 & US 5641840 A	1, 3, 4, 16-23
X	JP 6-298900 A (松下電器産業株式会社) 1994.10.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 3-6, 15-23
X	JP 2004-203943 A (松下電工株式会社) 2004.07.22, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 16-23

☒ 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

02.02.2006

国際調査報告の発送日

14.02.2006

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
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)

吉宗 亜弓

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3347

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-166127 A (東レ株式会社) 2001.06.22, 特許請求の範囲、 0029段落 (ファミリーなし)	1-15, 17, 19-2 2
X	JP 2001-11416 A (ダイセル化学工業株式会社) 2001.01.16, 特許請 求の範囲、0016段落 (ファミリーなし)	1-15, 17, 19-2 2
X	JP 2000-204108 A (ジェイエスアール株式会社、日本特殊コーティ ング株式会社) 2000.07.25, 特許請求の範囲、0031段落 & US 2002/0037976 A1 & EP 1141161 A	1-15, 17, 19-2 2
A	JP 2002-212396 A (松下電工株式会社) 2002.07.31, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1-23

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲_____は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲_____は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲_____は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1に係る発明は、「JP 8-311168 A」、「JP 6-298900 A」により新規性を有しない。
請求の範囲2に係る発明は、「JP 2004-203943 A」、「JP 2001-166127 A」、「JP 2001-11416 A」、「JP 2000-204108 A」、「JP 2002-212396 A」により新規性を有しない。

請求の範囲17に係る発明は、「JP 8-311168 A」、「JP 6-298900 A」、「JP 2004-203943 A」、「JP 2001-166127 A」、「JP 2001-11416 A」、「JP 2000-204108 A」、「JP 2002-212396 A」により新規性を有しない。

よって、請求の範囲1-23に係る発明には、PCT規則13.2の第2文の意味における「特別な技術的特徴」と考えられる同一又は対応する事項が存在しないことは明らかである。

したがって、この国際出願は、発明の単一性を満たさない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。