(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
2024年7月11日(11.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/147356 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 63/00 (2006.01) *C08K 3/36* (2006.01)
C01B 33/18 (2006.01) *C08K 5/09* (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01) *C08K 5/17* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/000072

(22) 国際出願日： 2024年1月5日(05.01.2024)

(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 2023-001368 2023年1月6日(06.01.2023) JP

(71) 出願人:日産化学株式会社(**NISSAN CHEMICAL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 杉 澤 雅 敏 (**SUGISAWA, Masatoshi**); 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖１１番１ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP). 松山 由紀(**MATSUYAMA, Yuki**); 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖１１番１ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP). 中田 豪(**NAKADA, Takeshi**); 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖１１番１ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP). 江原 和也(**EBARA, Kazuya**); 〒2990266 千葉県袖ケ浦市北袖１１番１ 日産化学株式会社材料科学研究所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人はなぶさ特許商標事務所(**HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE**); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台３丁目２番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** SOLVENT-FREE ORGANIC-INORGANIC HYBRID RESIN COMPOSITION AND CURED FILM

(54) 発明の名称： 無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物及び硬化膜

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a solvent-free organic-inorganic hybrid resin composition which enables the achievement of a member that has a high elastic modulus. [Solution] This solvent-free organic-inorganic hybrid resin composition contains the components (A) to (C), and a self-supporting resin thin film can be obtained therefrom after firing at 230 °C or lower. (A): Silica particles which have an average primary particle diameter of 15 to 100 nm, wherein sulfate ions adhering to the silica particles is 30 ppm or less as calculated from formula (1) Formula (1): (Sulfate ions adhering to particles (ppm)) = (combustion ion chromatography (ppm)) - (free ion chromatography (ppm)) (B): An epoxy resin which has two or more epoxy groups, while having a number average molecular weight of 150 to 3,000 (C): A curing agent

(57) 要約：【課題】高弾性率を有する部材を与える無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物を提供する。【解決手段】下記成分（Ａ）～（Ｃ）を含有し、２３０℃以下にて焼成後、自己支持性のある樹脂薄膜が得られる無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物。（Ａ）平均一次粒子径が１５～１００ｎｍであり、下記の（式１）から算出されるシリカ粒子に付着した硫酸イオンが３０ｐｐｍ以下であるシリカ粒子。粒子付着硫酸イオン（ｐｐｍ）＝燃焼イオンクロマト（ｐｐｍ）－遊離イオンクロマト（ｐｐｍ）・・・（式１）（Ｂ）２個以上のエポキシ基を有し、数平均分子量が１５０以上３０００以下のエポキシ樹脂 （Ｃ）硬化剤

WO 2024/147356 A1

［続葉有］

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物及び硬化膜

技術分野

[0001]　本発明は、無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物、該樹脂組成物から得られる硬化膜並びに該硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、液晶表示装置および有機ＥＬ表示装置等の表示装置、半導体デバイス、自動補正付デジタルカメラ、ノイズキャンセリングワイヤレスイヤホン、高精細インクジェットプリンター等の電子製品に使用される電子部品は、高機能化に伴い、小型化、高精細化、薄膜化が求められる（特許文献１、２、３、４）。これら電子部品の要求特性を支えるのは、ポリイミド、アクリル、エポキシに代表される樹脂を用いた電子材料樹脂組成物であり、該樹脂組成物は微細加工性、高弾性率、高靭性、高柔軟性、透明性、低線膨張係数、密着性、耐水性等の種々の機械特性が求められる（特許文献５、６、７）。この中でも、高弾性率と高靭性は、焼成後の組成物内の結晶性と架橋性に起因し、それぞれに要求される組成物内の構造が相反するものである為、樹脂成分だけでは両立することが難しい。この為、この特性を両立するために、系内にシリカ粒子に代表されるナノ粒子を添加し、機械特性を付与することが提案されている（特許文献８）。

今後、電子製品の小型化、高集積化、薄膜化に伴い、特性付与に使用されるシリカ粒子も成形加工性の観点から樹脂に対して高い相溶性（分散性）が求められ、且つ、従来より高弾性率を実現する樹脂組成物、ひいてはナノシリカ粒子が求められるようになった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０２２－１１５０８０号公報

特許文献2：特開２０２２－１４７６２８号公報

特許文献3：特許第６３５８７２号公報

特許文献4：特開２０１１－７５４号公報

特許文献5：特開２０１７－１７９２８０号公報

特許文献6：国際公開第２０２２／０６７４１号

特許文献7：特許第５９６９３７５号公報

特許文献8：特開２０２１－０８４３２２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、上記に鑑みて開発されたものであり、高弾性率を有する部材を与える無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、限外濾過により得られるシリカ粒子分散液から得られる組成物を用いることで、シリカ粒子系を変化させなくても高弾性率を示すことを見出し、本発明を完成した。

[0006] したがって、本発明は、下記無溶媒型有機無機ハイブリッド樹脂組成物及び該樹脂組成物から得られる硬化膜を提供する。

１．下記成分（Ａ）～（Ｃ）を含有し、２３０℃以下にて焼成後、自己支持性のある樹脂薄膜が得られる無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

（Ａ）平均一次粒子径が１５～１００ｎｍであるシリカ粒子であって、下記の（式１）から算出される該シリカ粒子に付着した硫酸イオンが３０ｐｐｍ以下である、シリカ粒子。

粒子付着硫酸イオン（ｐｐｍ）＝燃焼イオンクロマト（ｐｐｍ）－遊離イオンクロマト（ｐｐｍ）・・・（式１）

（Ｂ）２個以上のエポキシ基を有し、数平均分子量が１５０以上３０００以下のエポキシ樹脂

（Ｃ）硬化剤

２．（Ａ）シリカ粒子は、該粒子内のナトリウム含有量が５０ｐｐｍ／Ｓｉ

O_2乃至３０００ｐｐｍ／SiO_2である、１に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

３．（ａ）シリカ粒子は、該シリカ粒子の真球度が０．８以上である、１又は２に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

４．（Ａ）シリカ粒子は、前記樹脂組成物の全質量に対して１０質量％以上含有される、１～３のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

５．（Ｂ）エポキシ樹脂が、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも一つの液状エポキシ樹脂である１～４のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

６．（Ｃ）硬化剤が、酸無水物系硬化剤及びアミン系硬化剤からなる群から選択されるいずれか一つの硬化剤である、１～５のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

７．（Ａ）シリカ粒子が、限外濾過法の溶媒置換によって得られる有機溶媒分散シリカゾルを原料とする、１～６のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

８．（Ａ）シリカ粒子が、有機ケイ素化合物で表面修飾されたシリカ粒子である、１～７のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

９．（Ａ）シリカ粒子が、フェニルトリメトキシシランで表面修飾されたシリカ粒子である、１～８のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物

１０．（Ａ）シリカ粒子の粒子表面に結合したメトキシ基が０．５～２．５個／nm^2である、１～９のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

１１．１～１０のうち何れか一項に記載のハイブリッド樹脂組成物から得られる硬化膜。

１２．１～１０のうち何れか一項に記載のハイブリッド樹脂組成物を焼成す

ることによる、硬化膜の製造方法。

１３．平均一次粒子径が１５～１００ｎｍであるシリカ粒子であって、下記の（式１）から算出される該シリカ粒子に付着した硫酸イオンが３０ｐｐｍ以下であり、該シリカ粒子内のナトリウム含有量が５０ｐｐｍ／SiO_2乃至３０００ｐｐｍ／SiO_2であるシリカ粒子が、有機溶媒に分散したシリカゾル。

粒子付着硫酸イオン（ｐｐｍ）＝燃焼イオンクロマト（ｐｐｍ）－遊離イオンクロマト（ｐｐｍ）・・・（式１）

１４．前記シリカ粒子は０．８以上の真球度を有する、１３に記載のシリカゾル。

１５．自己支持性を有する樹脂薄膜形成用組成物の形成材料である、１３又は１４に記載のシリカゾル。

発明の効果

[0007] 本発明により、高弾性率を示す部材と、それを与える組成物とを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明の無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物は、下記成分（Ａ）～（Ｃ）を含有し、２３０℃以下にて焼成後、自己支持膜が得られる無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物である。なお、下記成分（Ａ）～（Ｃ）からなる組成物であることが好ましい。

（Ａ）平均一次粒子径が１５～１００ｎｍであるシリカ粒子であって、下記の（式１）から算出される該シリカ粒子に付着した硫酸イオンが３０ｐｐｍ以下である、シリカ粒子。

粒子付着硫酸イオン（ｐｐｍ）＝燃焼イオンクロマト（ｐｐｍ）－遊離イオンクロマト（ｐｐｍ）・・・（式１）

（Ｂ）２個以上のエポキシ基を有し、数平均分子量が１５０以上３０００以下のエポキシ樹脂

（Ｃ）硬化剤

[0009] ＜（Ａ）シリカ粒子＞

（Ａ）成分であるシリカ粒子は、有機溶媒を分散媒とするシリカゾルに由来するものである。有機溶媒を分散媒とするシリカゾルは、コロイド状シリカ粒子が有機溶媒に分散した有機溶媒分散ゾルの形態（有機溶媒分散シリカゾル、後述参照）にて用いることができる。本発明で使用する有機溶媒分散シリカゾルは、公知の方法（例えば、イオン交換法、解膠法、加水分解法、反応法（酸化法）など）により製造された水分散シリカゾルを、限外ろ過によりメタノールに置換した後、メタノール以外の有機溶媒に置換することにより製造することができる。

[0010] 限外ろ過は、限外ろ過膜を用いて、溶媒またはろ過膜の孔径以下の分子を取り除く手法である。限外ろ過を用いたシリカゾルの製造は、メタノール等のシリカ粒子を分散させたい有機溶媒（置換溶媒）を供給しつつ、水等の置換前のシリカゾルの溶媒を限外ろ過膜から透過させて系内から除去することで実施される。この際、置換前の溶媒（水等）と共に、後述する硫酸イオンの様に溶媒に溶解する不純物成分が除去される一方、シリカ粒子のような溶媒に分散する成分は系内に残存し、溶媒置換が起きる。これにより、供給した有機溶媒に置換したシリカゾルが製造される。

[0011] 限外ろ過に用いる限外ろ過膜の材質はポリプロピレン、ナイロン、セラミック等があり、置換前後のシリカゾルの溶媒に溶解しなければどの材質でも良いが、生産性の観点からセラミックが望ましい。例えば限外ろ過膜（フィルタ）の材質として、アルミナやチタニア等のセラミックを用いたものを使用できる。ろ過膜の形状は生産性の観点から、筒状が望ましい。ろ過の孔径ついては、シリカ粒子がろ過されず、なおかつろ過詰まりを起こさなければどのようなサイズでも良い。

[0012] なお、市販の水性シリカゾル等には安定剤として硫酸イオンが添加されていることもあるため、シリカ粒子に付着する硫酸イオンが所定量以下となるよう、系内から硫酸イオンを除くために限外ろ過を行うことが望ましい。

一方、水ガラスから得られる水性シリカゾルを、安定剤である硫酸を添加

する前に、速やかに炭素原子数１～４のアルコール溶媒に置換することによっても、系内の遊離の硫酸イオンの濃度が１０ｐｐｍ／SiO_2以下に低減された炭素原子数１～４のアルコール分散シリカゾルを得ることができる。この場合、シリカゾルの安定性の観点から、速やかに分散溶媒であるアルコール溶媒への置換を行う必要がある。

[0013] 本発明に用いるシリカ粒子は、平均一次粒子径が１５ｎｍ～１００ｎｍであり、例えば１５ｎｍ～５５ｎｍとすることができる。より高透明の薄膜を再現性よく得る観点から、好ましくは１５ｎｍ～５０ｎｍ、より好ましくは１５ｎｍ～４５ｎｍ、より一層好ましくは１５ｎｍ～３５ｎｍ、さらに好ましくは１５ｎｍ～３０ｎｍである。

本発明においてシリカ粒子の平均一次粒子径とは、窒素吸着法により測定された比表面積値から算出される一次粒子の平均値である。

[0014] 本発明に用いるシリカ粒子は、下記（式１）から算出されるシリカ粒子に付着した硫酸イオン量が３０ｐｐｍ以下の粒子であり、好ましくは１５ｐｐｍ以下のシリカ粒子である。

粒子付着硫酸イオン（ｐｐｍ）＝燃焼イオンクロマト（ｐｐｍ）－遊離イオンクロマト（ｐｐｍ）・・・（式１）

上記「燃焼イオンクロマト」（ｐｐｍ）は、サンプルである有機溶媒分散シリカゾルを燃焼装置で燃焼分解することにより発生したガスを吸収液に捕集し、この吸収液をイオンクロマトグラフ法で測定してシリカゾル中のＳ量（ｐｐｍ）を分析し、このＳ量から換算した硫酸イオン（SO_4^{2-}）量（ｐｐｍ）である。

また「遊離イオンクロマト」（ｐｐｍ）は、サンプルである有機溶媒分シリカゾルに適量の水を加えイオンクロマトグラフ法で測定し、水相に遊離してなる硫酸イオン（SO_4^{2-}）量（ｐｐｍ）を分析した値である。

なお本明細書において、硫酸イオンを単に「SO_4」と称することがある。

[0015] また、本発明に用いるシリカ粒子は、シリカ粒子内のナトリウム含有量（濃度）が５０ｐｐｍ／SiO_2乃至３０００ｐｐｍ／SiO_2の粒子であるこ

とが好ましく、より好ましくは２００ｐｐｍＳｉO_2以上３０００ｐｐｍ／ＳｉO_2以下であり、より好ましくは３００ｐｐｍＳｉO_2以上２５００ｐｐｍ／ＳｉO_2以下のシリカ粒子である。ナトリウム含有量（濃度）が３０００ｐｐｍ／ＳｉO_2以下のシリカ粒子であることにより、電子材料用途において電気特性に影響を与えないという点で好ましい。シリカ粒子のナトリウム含量は、水分散シリカゾルを陽イオン交換樹脂と接触させることにより、所定量に調整することができる。

シリカ粒子中のナトリウム含有量（ｐｐｍ）は、サンプルである有機溶媒分散シリカゾルを酸及び加熱処理等を施すなどしてシリカ分を除去した後、原子吸光分光光度計により測定できる。

[0016] なお、本願明細書において濃度や含量を示す単位［ｐｐｍ／ＳｉO_2］は、原子吸光分光光度計で求めたナトリウム含有量等を、有機溶媒分散シリカゾル中のシリカ濃度で除した値であり、シリカに対するナトリウム含有量をｐｐｍ／ＳｉO_2として表したものである。

[0017] なお、本発明に用いる（Ａ）成分であるシリカ粒子は、その真球度が０．８以上であるものを好ましく用いることができ、例えば０．８～１．００、好ましくは、０．８～０．９７、または、０．８５～１．００の真球度を有するシリカ粒子を用いることができる。

真球度は粒子の最小径と最大経の比（最小径／最大経）として定義され、本発明では画像解析により対象となるシリカ粒子の個々の最大径と最小径を計測し、個々の粒子の真球度の平均値（Ｎ≧５００）として求めることができる。

[0018] また、本発明に用いる（Ａ）成分であるシリカ粒子は、後述するように、粒子表面に結合した有機ケイ素化合物が０．５～２．５個／ｎｍ^{2}であるものが、樹脂への分散性の観点から好ましい。

[0019] ＜有機溶媒分散シリカゾル＞

本発明に用いるシリカゾルは、前記シリカ粒子が有機溶媒に分散した分散液である。なおこの有機溶媒分散シリカゾルも本発明の対象である。

[0020] 前記有機溶媒としては、例えばアルコール類、ケトン類、炭化水素類、アミド類、エーテル類、エステル類、環状エステル類又はアミン類が挙げられる。

[0021] 前記アルコール類としては、例えば炭素原子数２～５のアルコールが挙げられ、具体的には、エタノール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブタノールなどが挙げられる。

[0022] 前記ケトン類としては、例えば炭素原子数１～５のケトン類が挙げられ、具体的には、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどが挙げられる。

[0023] 前記炭化水素類としては、例えばトルエン、キシレン、ｎ－ペンタン、ｎ－ヘキサン、シクロヘキサンなどが挙げられる。

[0024] 前記アミド類としては、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、４－アクリロイルモルホリン、Ｎ，Ｎ－ジエチルアクリルアミド、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン等が挙げられる。

[0025] 前記エーテル類としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。

[0026] 前記エステル類としては、酢酸エチル、酢酸ブチルなどが挙げられる。

[0027] 前記環状エステル類としては、γ－ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0028] 前記アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ピリジン、ピコリンなどが挙げられる。

[0029] 前記有機溶媒としては、後述する樹脂との相溶性や、組成物調製時に留去しやすいという点で、ケトン類が好ましく、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが特に好ましい。

[0030] 炭素原子数１～４のアルコール分散シリカゾルを、上記有機溶媒で溶媒置換する方法としては、炭素原子数１～４のアルコール溶媒を減圧溜去しながら、置換したい溶媒を供給する方法が挙げられる。

[0031] ＜有機ケイ素化合物＞

さらに、シリカゾルに含まれるシリカ粒子の表面の少なくとも一部は、有機ケイ素化合物又はその加水分解物で修飾されていてもよい。有機ケイ素化合物によって表面改質処理されることでシリカ粒子表面が疎水化され、非水溶性の有機溶媒への分散性にも優れたものとすることができる。表面改質処理された該粒子は、例えばシリカ粒子表面のヒドロキシ基に、有機ケイ素化合物が結合した構造を有する。

[0032] 表面改質処理に使用する有機ケイ素化合物としては、シランカップリング剤として知られている公知の有機ケイ素化合物や、その他のシラン化合物を用いることができ、その種類は、用途や溶媒の種類等に応じて適宜選択される。有機ケイ素化合物は、複数を併用してもよい。

[0033] 上記シランカップリング剤の具体例としては、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、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メトキシシラン、３－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、ｐ－ビニルフェニルトリメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、３－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、３－トリエトキシシリル－Ｎ－（１，３－ジメチルブチリデン）プロピルアミン、Ｎ－フェニル－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、３

－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－［メトキシ－ポリ（エチレンオキシ）プロピル］トリメトキシシラン、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、３－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0034] また上記シラン化合物の具体例としては、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ｎ－プロピルトリメトキシシラン、ｎ－プロピルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられる。

これらの中でも、例えばフェニルトリメトキシシランを好適なものとして挙げることができる。

[0035] 前記有機ケイ素化合物による表面処理（修飾）量、すなわち、シリカ粒子表面を被覆又は表面に結合した有機ケイ素化合物の量は、シリカ粒子の表面積１ｎｍ^{2}当たり、例えば０．５個～２．５個程度の範囲とすることができる。

[0036] 表面修飾シリカ粒子の製造方法、すなわち、前記有機ケイ素化合物によるシリカ粒子表面の被覆（表面処理）方法は、特に制限はないが、例えば、シリカ粒子の有機溶媒分散液に、上記有機ケイ素化合物の少なくとも一種及び必要に応じてケトン類等の溶解性の高い溶媒を添加し混合することで、有機ケイ素化合物の加水分解と縮合が生じてシリカ粒子を表面修飾することができる。

[0037] このとき、有機ケイ素化合物の添加量は、シリカ粒子の表面積１ｎｍ^{2}当たり、例えば有機ケイ素化合物が０．５個～２．５個程度の範囲で表面修飾されるように、系内に添加することができる。例えばシリカ粒子の表面積１ｎ

m^2当たり０．５個～１０．０個となる量にて、又は１．０個～８．０個、又は１．０～６．０個にて、有機ケイ素化合物を添加することができる。なお表面修飾に寄与しない余剰の有機ケイ素化合物が系内に存在していてもよいが、好ましい有機ケイ素化合物の添加量はシリカ粒子が表面積１ｎm^2当たり１．０～６．０個である。

[0038] 有機ケイ素化合物の加水分解は完全に加水分解を行うことでも、部分的に加水分解することでもよいが、水が必要であり、前記有機ケイ素化合物の加水分解性基又は［Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ］結合又は［Ｓｉ－Ｎ－Ｓｉ］結合の１モルに対して１モル程度以上の水を添加することが好ましい。また、有機溶媒中に含まれる水分を利用することもできる。

[0039] 加水分解性基を有する有機ケイ素化合物を用いる場合は、完全に加水分解を行うことでも、部分的に加水分解することでもよいが、水が必要であり、前記有機ケイ素化合物の加水分解性基１モルに対して１モル程度以上の水を添加することが好ましい。また、有機溶媒中に含まれる水分を利用することもできる。

[0040] 有機ケイ素化合物を加水分解し縮合させる際に、触媒を用いることもできる。加水分解触媒としてはキレート化合物、有機酸、無機酸、有機塩基、又は無機塩基を単独で用い又は併用することができる。より具体的には、例えば、塩酸水溶液、酢酸、アンモニア水溶液等を用いることができる。

[0041] 上記シリカ粒子の表面修飾工程は、炭素原子数１～４のアルコールゾルの段階で行うことが、有機ケイ素化合物の溶解性や表面修飾率向上の観点から好ましい。

[0042] なお、上記シリカ粒子において、粒子表面に結合したアルコキシ基、例えばメトキシ基は、０．５～２．５個／ｎm^2とすることができる。

ここで粒子表面の結合したアルコキシ基（例えばメトキシ基）には、表面修飾に用いた有機ケイ素化合物（アルコキシ基含有シラン化合物）由来のものの他、本発明の樹脂組成物に含まれるシリカ粒子がアルコールゾルを経由したものであると、該アルコール（例えばメタノール）が粒子表面にアルコ

キシ基（例えばメトキシ基）として結合したものも含まれる。そのため、上記表面修飾の有無に関わらずアルコキシ基結合量を測定することができる。

アルコキシ基（メトキシ基）結合量は、目的のシリカ粒子に水酸化ナトリウムなどの強塩基を作用させ、遊離したアルコキシ基由来のアルコール量を測定することによって得ることができる。

[0043] ＜（Ｂ）エポキシ樹脂＞

本願発明の組成物の（Ｂ）成分であるエポキシ樹脂は、エポキシ基を２個以上有し、数平均分子量が１５０以上、例えば２００以上のエポキシ樹脂である。このようなエポキシ樹脂の一例として、反応性希釈剤として使用されるエポキシ樹脂等を挙げることができる。

[0044] このようなエポキシ樹脂において、エポキシ基を２つ有する多官能エポキシ系反応性希釈剤として、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールＡ型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂およびこれらを水添したものである水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂と２官能イソシアネートを反応させて得られるオキサゾリドン型エポキシ樹脂；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、１，２－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，３－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、２，３－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，５－ペンタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、および１，４－シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂；ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、およ

びポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のアルキレンオキサイドジオール型エポキシ樹脂；レゾルシンジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、４，４’－ジヒドロキシ－３，３’，５，５’－テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、１，６－ジヒドロキシナフタレンのジグリシジルエーテル、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレンのジグリシジルエーテル、ジグリシジルアニリン、ビフェニル型エポキシ樹脂、およびナフタレン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0045] エポキシ基を３つ以上有する多官能エポキシ系反応性希釈剤としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、およびナフトールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂；トリス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタンのトリグリシジルエーテル、テトラキス（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタンのテトラグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、グリセリンのトリグリシジルエーテル、およびペンタエリスリトールのテトラグリシジルエーテル；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル－ｍ－キシリレンジアミン、トリグリシジル－ｍ－アミノフェノール、およびトリグリシジル－ｐ－アミノフェノール等のグリシジルアミン化合物が挙げられる。

[0046] また、エポキシ基を２個以上有するエポキシ樹脂としては、入手が容易である点から市販品の化合物を用いてもよい。以下にその具体例（商品名）を挙げるが、これらに限定されるものではない：ＹＨ－４３４、ＹＨ－４３４Ｌ（東都化成（株）（現　日鉄ケミカル＆マテリアル（株））製）等のアミノ基を有するエポキシ樹脂；エポリードＧＴ－４０１、同ＧＴ－４０３、同ＧＴ－３０１、同ＧＴ－３０２、セロキサイド２０２１、セロキサイド３０００（（株）ダイセル製）等のシクロヘキセンオキサイド構造を有する脂環式エポキシ樹脂；ｊＥＲ（登録商標）１００１、同１００２、同１００３、同１００４、同１００７、同８２８（以上、三菱ケミカル（株）製）等のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；ｊＥＲ（登録商標）８０７（三菱ケミカル（株）製）等のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂；デナコールＥＸ－２５２

（ナガセケムテックス（株）製）、ＣＹ１７５、ＣＹ１７７、ＣＹ１７９、アラルダイトＣＹ－１８２、同ＣＹ－１９２、同ＣＹ－１８４（以上、ＣＩＢＡ－ＧＥＩＧＹ　Ａ．Ｇ製）、エピクロン２００、同４００（以上、ＤＩＣ（株）製）、ｊＥＲ（登録商標）８７１、同８７２（以上、三菱ケミカル（株）製）、ＥＤ－５６６１、ＥＤ－５６６２（以上、セラニーズコーティング（株）製）等の脂環式エポキシ樹脂；デナコールＥＸ－６１１、同ＥＸ－６１２、同ＥＸ－６１４、同ＥＸ－６２２、同ＥＸ－４１１、同ＥＸ－５１２、同ＥＸ－５２２、同ＥＸ－４２１、同ＥＸ－３１３、同ＥＸ－３１４、同ＥＸ－３２１（ナガセケムテックス（株）製）等の脂肪族ポリグリシジルエーテル、ＴＥＰＩＣ（登録商標）（日産化学（株）製）等のトリアジン骨格を有する３価のエポキシ化合物が挙げられる。

[0047] これらのエポキシ樹脂の中でも、エポキシ樹脂の数平均分子量は、１５０以上３０００以下であり、取り扱いの観点から、１５０以上２０００以下が好ましく、より好ましくは２００以上１０００以下であることが望ましい。数平均分子量が３０００以上は高粘度化するため、取り扱いが難しくなる。また、物質の状態としては、液状であるエポキシ樹脂が好ましく、構造は、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選択されるいずれか一つの液状エポキシ樹脂が特に好ましい。

[0048] エポキシ樹脂の配合量は、シリカ粒子１００質量部に対し、１０～５０質量部が好ましく、１５～４５質量部がより好ましく、２０～４０質量部がより一層好ましい。エポキシ樹脂の配合量を上記範囲とすることで、組成物を任意の粘度に調整することが可能となる。

[0049] ＜（Ｃ）硬化剤＞

本発明の組成物の（Ｃ）成分は、（Ｂ）エポキシ樹脂の硬化剤である。

硬化剤は、たとえば重付加型の硬化剤、触媒型の硬化剤、および縮合型の硬化剤の３タイプに大別することができ、これらの１種または２種以上を用いることができる。

[0050] そのような硬化剤としては、酸無水物系、アミン系、フェノール樹脂系、ポリアミド樹脂系、イミダゾール系、ポリメルカプタン系等の硬化剤を挙げることができる。

[0051] これら硬化剤は、（Ｂ）エポキシ樹脂のエポキシ基に対して、該エポキシ基と反応する硬化剤の硬化性基が０．５～１．５当量、好ましくは０．８～１．２当量の割合となる量で使用することができる。

[0052] これら硬化剤は固体であっても溶剤に溶解することによって使用することはできるが、本発明に係る樹脂組成物を硬化後、上記溶剤の蒸発により硬化物の密度低下や細孔の生成による強度低下、耐水性の低下を生ずる虞があるために、硬化剤自体が常温、常圧下で液状のものが好ましい。

[0053] 上記硬化剤の具体例としては以下のとおりである。

酸無水物としては一分子中に複数のカルボキシル基を有する化合物の無水物が好ましい。これらの酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸（メチル－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、メチルナジック酸無水物、無水メチルハイミック酸とも称する）、メチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３－ジカルボン酸無水物（水素化メチルナジック酸無水物とも称する）、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、クロレンド酸無水物等が挙げられる。これらは一種を単独で、又は二種以上を組み合わせて使用することもできる。

[0054] これらの中でも常温、常圧で液状であるメチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸（メチル－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、メチルナジック酸無水物、無水メチル

ハイミック酸とも称する）、メチルビシクロ［２．２．１］ヘプタン－２，３－ジカルボン酸無水物（水素化メチルナジック酸無水物とも称する）、メチルブテニルテトラヒドロ無水フタル酸、ドデセニル無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、或いはメチルヘキサヒドロ無水フタル酸とヘキサヒドロ無水フタル酸の混合物が好ましい。これら液状の酸無水物の粘度は、２５℃での測定で１０ｍＰａ・ｓ～１０００ｍＰａ・ｓ程度である。

[0055] アミン類としては、例えばピペリジン、Ｎ，Ｎ－ジメチルピペラジン、トリエチレンジアミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、ジ（１－メチル－２－アミノシクロヘキシル）メタン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、１，３－ジアミノメチルシクロヘキサン、キシリレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

[0056] これらの中でも、常温、常圧下で液状であるジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、ジ（１－メチル－２－アミノシクロヘキシル）メタン、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン等を好ましく用いることができる。

[0057] フェノール樹脂としては、例えばフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等が挙げられる。

ポリアミド樹脂としては、ダイマー酸とポリアミンの縮合により生成するもので、分子中に一級アミンと二級アミンを有するポリアミドアミン等が挙げられる。

イミダゾール類としては、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、エポキシイミダゾールアダクト等が挙げられる。

ポリメルカプタンは、例えばポリプロピレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものや、ポリエチレングリコール鎖の末端にメルカプタン基が存在するものであり、液状のものが好ましい。

[0058] これらの硬化剤の中でも、酸無水物系硬化剤及びアミン系硬化剤が、常温常圧で液状であるため、好ましい。

[0059] また、上記硬化物を得る際、適宜、硬化助剤（硬化促進剤ともいう）が併用されても良い。硬化助剤としてはトリフェニルホスフィンやトリブチルホスフィンなどの有機リン化合物、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラブチルホスホニウムジチオリン酸ジエチル等の第４級ホスホニウム塩、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデカン－７－エン、１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデカン－７－エンとオクチル酸の塩、オクチル酸亜鉛、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第４級アンモニウム塩が挙げられる。

[0060] これらの硬化助剤は、前記硬化剤１質量部に対して、０．００１～０．１質量部の割合で含有することができる。或いは、これら硬化助剤は、前記エポキシ樹脂のエポキシ基に対して、０．００１～０．１当量の割合で使用することができる。

[0061] ＜無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物＞

本発明の無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物は、有機溶媒を分散媒とするシリカゾル（有機溶媒分散シリカゾル）に、エポキシ基を２個以上有するエポキシ樹脂及び硬化剤を添加した後、分散媒（シリカゾルの有機溶媒）を溜去することにより、エポキシ樹脂に対してシリカ粒子が分散した分散液の形態として得られる。

上記無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物において、前記シリカ粒子の配合量（SiO_2換算）は１０質量％以上であり、例えば１０質量％以上５０質量％以下、１０質量％以上２５質量％以下などとすることができる。

本発明の無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物は、上述した通り好適な態様において前記（Ａ）～（Ｃ）成分からなる組成物であり、また、不可

避的に含まれる場合を除いて溶媒を極力含まない組成物であることが好適である。仮に本発明の樹脂組成物が溶媒を含む場合、その配合量は組成物全量に対して０．１質量％以下にとどまるものとすることができる。

[0062] 本発明の樹脂組成物には、必要により更に他のエポキシ化合物、界面活性剤、及び密着促進剤等を、本発明の効果を損なわない範囲において含有することができる。

[0063] ＜自己支持性のある樹脂薄膜（硬化膜）＞

以上説明した本発明の無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物は、これを基材に塗布するか、注型版に流し込んだ後、加熱（焼成）する工程を経て、高弾性率を有する自己支持性のある樹脂薄膜を得ることができる。

そして上記樹脂薄膜、すなわち上記シリカ粒子、エポキシ樹脂及び硬化剤を含有する樹脂薄膜（硬化膜）も本発明の対象である。

[0064] 樹脂薄膜の製造に用いる基材としては、例えば、プラスチック（ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ＡＢＳ、ＡＳ、ノルボルネン系樹脂等）、金属、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、木材、紙、ガラス、シリコンウェハ、スレート等が挙げられる。

特に、電子デバイスの基板材料として適用する場合においては、既存設備を利用することができるという観点から、適用する基材がガラス、シリコンウェハであることが好ましく、また得られる樹脂薄膜が基材に対して良好な剥離性を示すことから、適用する基材としてガラスであることがさらに好ましい。なお、適用する基材の線膨張係数としては塗工後の基材の反りの観点から、３０ｐｐｍ／℃以下、さらに好ましくは、２０ｐｐｍ／℃以下あることがさらに好ましい。

[0065] 基材への無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物の塗布法は、特に限定されるものではないが、例えば、キャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等

）等が挙げられ、目的に応じてこれらを適宜用いることができる。

[0066] 注型版としては、フッ素系離型剤で処理されたガラス板２枚の間に１ｍｍ程度の厚さを有するフッ素ゴム製スペーサーを挿入したものが好ましい。

[0067] 注型版は、他には、例えば、ガラス製の板や金属製の金型が挙げられる。

[0068] 上記加熱温度は、２３０℃以下が好ましい。２３０℃を超えると、必要な寸法安定性と機械特性が乏しくなり、目的とする樹脂薄膜を得ることができない場合がある。例えば加熱温度は４０℃以上２３０℃以下、また例えば４０℃以上２００℃以下とすることができる。また、得られる樹脂薄膜の耐熱性と線膨張係数特性を考慮すると、塗布した樹脂組成物を４０℃～１００℃で５分間～２時間加熱した後に、そのまま段階的に加熱温度を上昇させ、最終的に１４０℃超～１８０℃で５分～２時間加熱することが望ましい。このように、溶媒を乾燥させる段階と分子配向を促進する段階の２段階以上の温度で加熱することにより、低熱膨張特性を発現させることができる。

加熱に用いる器具は、例えばホットプレート、オーブン等が挙げられる。加熱雰囲気は、空気下であっても窒素等の不活性ガス下であってもよく、また、常圧下であっても減圧下であってもよく、また加熱の各段階において異なる圧力を適用してもよい。

[0069] 樹脂薄膜の厚さは、特に規定されないが、通常３ｍｍ以下、好ましくは１μｍ～１．５ｍｍ程度、より好ましくは、５μｍ～１．３ｍｍ程度であり、加熱前の塗膜の厚さや、スペーサーを調整して所望の厚さの樹脂薄膜を形成する。

なお、このようにして形成された樹脂薄膜を基材から剥離する方法としては特に限定はなく、該樹脂薄膜を基材ごと冷却し、薄膜に切れ目を入れ剥離する方法やロールを介して張力を与えて剥離する方法等が挙げられる。

[0070] このようにして得られる本発明の好ましい一の態様に係る高弾性率を有する樹脂薄膜は引張試験において１．４ＧＰａを示し、従来のガス吹き込みによって溶媒置換したシリカゾルを用いた場合の１．２ＧＰａと比較して非常に高い弾性率を有する。本発明の樹脂薄膜は、限外ろ過法の溶媒置換によっ

て得られる有機溶媒分散シリカゾルをシリカ粒子原料として用いており、シリカ粒子に付着する硫酸イオン量が、従来のガス吹き込みによって溶媒置換したシリカゾルを原料とするシリカ粒子の硫酸イオン量と比べて、遥かに低濃度となっている点に特徴を有する。

[0071] 以上説明した本発明の無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物は、上記の特性を有する樹脂薄膜を提供できることから、電子材料に有用な樹脂薄膜の材料として好適に用いることができる。

実施例

[0072] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0073] ［SiO_2濃度の測定］

有機溶媒（メタノール、ＭＥＫ）分散シリカゾルを坩堝に取り、１３０℃で乾燥後、１０００℃で焼成し、焼成残分を計量してSiO_2濃度（％）を算出した。

[0074] ［平均一次粒子径（窒素吸着法粒子径）の測定］

メタノール分散シリカゾルを３００℃にて乾燥粉末とし、その比表面積を比表面積測定装置モノソーブ（登録商標）ＭＳ－１６（ユアサアイオニクス（株）製）を用いて測定し、平均一次粒子径（ｎｍ）を求めた。

[0075] ［粘度の測定］

有機溶媒（メタノール、ＭＥＫ）分散シリカゾルの粘度（ｍＰａ・ｓ）はオストワルド粘度計を用いて測定した。

[0076] ［動的光散乱法による平均粒子径の測定］

メチルエチルケトン（ＭＥＫ）分散シリカゾルの動的光散乱法による平均粒子径測定は、該ゾルをＭＥＫで所定濃度に希釈し、動的光散乱法粒子径測定装置（Ｍａｌｖｅｒｎ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ　ＬＴＤ製、ＺＥＴＡＳＩＺＥＲ　Ｎａｎｏ　ｓｅｒｉｅｓ）を用いて測定した。

[0077] ［ｐＨの測定］

メチルエチルケトン（ＭＥＫ）分散シリカゾルのｐＨは、該シリカゾルと

メタノールと純水を質量比で１：１：１で混合した液をｐＨメーター（東亜ディーケーケー（株）製、ＭＭ－４３Ｘ）で測定した。なお、本測定方法で測定したｐＨはｐＨ（１＋１＋１）と表記した。

[0078] ［水分量］

有機溶媒分散（メタノール、ＭＥＫ）シリカゾルに含まれる水分量（％）は、カールフィッシャー水分計（京都電子工業（株）製、商品名：ＭＫＡ－６１０）を用いてカールフィッシャー滴定法にて測定した。

[0079] ［有機溶媒含有量］

メチルエチルケトン（ＭＥＫ）分散シリカゾル中の有機溶媒（メタノール）含有量（％）は、ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所、ＧＣ－２０１４ｓ）にて求めた。

[0080] ［粒子表面に結合したメトキシ基結合量の分析方法］

メチルエチルケトン（ＭＥＫ）分散シリカゾル４ｍｌに、ｎ－ヘキサン２０ｍｌを添加し、遠心分離（５０００ｒｐｍ、３０分）後に上澄みを捨て、沈降物を分離した。さらに沈降物をアセトン４～８ｍｌを加え再溶解した後、再びｎ－ヘキサンを１０ｍＬ添加し遠心分離（５０００ｒｐｍ、３０分）で沈降物を分離する操作を２回行い、得られた沈降物を６０℃の真空乾燥機で４時間乾燥後、１５０℃の乾燥機で２時間乾燥して乾燥粉末を得た。

上記で得られた粉末０．２ｇを０．１Ｎ水酸化ナトリウム水溶液５ｍＬ、純水５ｍＬと混合して１日室温で置いたのち、溶液部分に含まれるメタノールをガスクロマトグラフィーにて測定することで、シリカ表面の単位面積当たりのメトキシ基結合量（個／ｎｍ^2）を測定した。

[0081] ［シリカ粒子内のナトリウム含有量の分析方法］

メタノール分散シリカゾルを白金皿に採取し、超純水、塩酸、硫酸、フッ酸を加え、加熱することによってシリカ分を除去した。その後、超純水を加えて濃度調整し、測定原液とした。測定原液を所定の倍率に希釈し、原子吸光分光光度計（５５ＢＡＡ、ＳｐｅｃｔｒＡＡ、アジレント・テクノロジー製）にてシリカゾル中のＮａ含有量を測定した。その後、シリカゾル中のシ

リカ濃度で除することで、シリカに対するナトリウム濃度（ｐｐｍ／SiO_2）を算出した。

[0082] ［シリカ粒子に付着した硫酸イオン量の分析方法］

ＭＥＫ分散シリカゾル２５～５０μＬと酸化タングステン（WO_3）０．１ｇを燃焼装置（ＡＱＦ－２１００Ｈ、ＧＡ－２１０、日東精工アナリテック製）で処理後、発生ガスを吸収液５ｍＬに吸収させ、該吸収液をイオンクロマトグラフィー（Ｉｎｔｅｇｒｉｏｎ、ＴｈｅｒｍｏＦｉｓｈｅｒＳｃｉｅｎｔｉｆｉｃ製）で分析することにより、該シリカゾル中のＳ量（ｐｐｍ）を測定した。得られたＳ量からSO_4換算値を算出し、燃焼イオンクロマト「Ａ」（ｐｐｍ）とした。

次に、ＭＥＫ分散シリカゾル０．１ｇと水５ｍＬを量り取り混合し、沈殿物をシリンジフィルターで除去した後、試料をイオンクロマトグラフィー（Ｉｎｔｅｇｒｉｏｎ、ＴｈｅｒｍｏＦｉｓｈｅｒＳｃｉｅｎｔｉｆｉｃ製）で分析することにより、ゾル中に遊離してなるSO_4量（ｐｐｍ）を測定して遊離イオンクロマト「Ｂ」とした。

粒子付着硫酸イオン「Ｃ」（ｐｐｍ）を下記の式１から算出した。

Ｃ＝Ａ－Ｂ・・・（式１）

［シリカゾル中に遊離してなる硫酸イオン量の分析方法］

対象となるシリカゾル（メタノール分散シリカゾル）を用いた以外は、上記ＭＥＫ分散シリカゾルで実施した操作と同様にイオンクロマトグラフィーで分析することにより、メタノール分散シリカゾル中に遊離してなるSO_4量（ｐｐｍ）を測定した。これをシリカゾル中のシリカ濃度で除して、メタノール分散シリカゾル中に遊離してなる硫酸イオンSO_4量（ｐｐｍ／SiO_2）を算出した。

[0083] [真球度測定方法]

メタノール分散シリカゾルをＴＥＭ（日本電子（株）製　ＪＥＭ－１４００Ｆｌａｓｈ）でシリカ粒子の個数で５００個以上測定し、画像解析装置（（株）ニレコ製　ＬＵＺＥＸ－ＡＰ）で測定を行った。そして、其々の粒子

の最大径と最小径を測定し、［最小径／最大径］の平均を測定した。

[0084] 実施例１

スノーテックス（登録商標）Ｏ－４０（平均一次粒子径２２ｎｍ、ｐＨ２～３、シリカ濃度４０質量％、日産化学（株）製）を準備した。

上記シリカゾル１４０００ｇを限外ろ過法でメタノールによる水の置換を行った。ゾル中の水分量が０．５％に到達したところで置換を終了し、メタノール分散シリカゾル１、１４０００ｇを得た。得られたメタノール分散シリカゾル１は、SiO_2濃度４０．６質量％、水分量０．５質量％、粘度５．４ｍＰａ・ｓ、シリカ粒子内のＮａ含有量２２１０ｐｐｍ／SiO_2、メタノール分散シリカゾル中に遊離してなる$SO_4$０．７ｐｐｍ／SiO_2であった。また平均一次粒子径は２１．４ｎｍ、真球度は０．８９であった。

上記メタノールゾル１０００ｇを２Ｌナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを撹拌しながら、超純水を２４．７ｇ添加した。その後、フェニルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名ＫＢＭ－１０３）４９．６ｇを添加した後、液温を６０℃で２時間保持した。その後、撹拌しながらジイソプロピルエチルアミンを０．５７ｇ添加し、液温６２℃で２時間保持した。

その後、ロータリーエバポレーターにて減圧度５００～４５０Ｔｏｒｒ、浴温度８０℃で溶媒を蒸発留去させながらＭＥＫを供給し、ゾルの分散媒をＭＥＫに置換することにより、透明のＭＥＫ分散シリカゾル１（$SiO_2$４０．４質量％、粘度（２０℃）２．０ｍＰａ・ｓ、ｐＨ（１＋１＋１）７．５、水分量０．１質量％、メタノール含有量０．１質量％、動的光散乱法による平均粒子径３０ｎｍ、シリカ粒子へのメトキシ基結合量１．２個／nm^2）を得た。

メタノール分散シリカゾル１及びＭＥＫ分散シリカゾル１の各種物性を表１及び表２に示す。

[0085] 比較例１

実施例１に記載のスノーテックス（登録商標）Ｏ－４０（平均一次粒子径

２２ｎｍ、ｐＨ２～３、シリカ濃度４０質量%、日産化学（株）製）１０００ｇを撹拌機、コンデンサー、温度計及び注入口２個を備えた内容積２Ｌのガラス製反応器に仕込み、反応器内のゾルを沸騰させたままの状態で、別のボイラーで発生させたメタノールの蒸気を反応器内のシリカゾル中に連続的に吹き込んで、液面徐々に上昇させながらメタノールによる水の置換を行った。留出液の体積が９Ｌになったところで置換を終了して、メタノール分散シリカゾル２を１１００ｇ得た。得られたメタノール分散シリカゾル２は、SiO_2濃度４０．７質量%、水分量２．１質量%、粘度２．２ｍＰａ・ｓ、シリカ粒子内のＮａ含有量２２００ｐｐｍ／SiO_2、メタノール分散シリカゾル中に遊離してなる$SO_4$４５０ｐｐｍ／SiO_2であった。また平均一次粒子径は２１．９ｎｍ、真球度は０．８９であった。

上記メタノールゾル１０００ｇを２Ｌナスフラスコに仕込み、マグネチックスターラーでゾルを撹拌しながら、超純水を添加しない以外は実施例１と同様に、フェニルトリメトキシシランの添加、ジイソプロピルエチルアミンの添加、ゾルの分散媒の置換等の一連の操作を実施し、透明のＭＥＫ分散シリカゾル２（$SiO_2$４０．７質量%、粘度（２０℃）２．１ｍＰａ・ｓ、ｐＨ（１＋１＋１）６．７、水分量０．１質量%、メタノール含有量０．１質量%、動的光散乱法による粒子径３２ｎｍ、シリカ粒子へのメトキシ基結合量２．２個／nm^2）を得た。

メタノール分散シリカゾル２及びＭＥＫ分散シリカゾル２の各種物性を表１及び表２に示す。

[0086] ［エポキシ硬化物の作製］

ＭＥＫ分散シリカゾル１（２０ｇ）と、エポキシ樹脂（ｊＥＲ８２８）１８．１ｇをナスフラスコに入れて溶解させた後、エバポレーターにて脱溶媒を行い（浴温８０℃、３００～３０Ｔｏｒｒ）、エポキシ樹脂分散モノマーゾルを得た。得られたエポキシ樹脂分散モノマーゾル１０ｇと、酸無水物硬化剤（ＭＨ－７００、新日本理化（株）製）５．３ｇと、ホスホニウム塩系の硬化促進剤（ＰＸ－４ＥＴ、日本化学工業（株）製）０．０７ｇを容器に

入れ、真空脱泡機（Ｖ－ｍｉｎｉ３００、（株）ＥＭＥ製）にてこれらを撹拌・混合し、ワニス（無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物）を得た。得られたワニスを注型板（フッ素系離型剤で処理されたガラス板２枚の間に１ｍｍ厚のフッ素ゴム製スペーサーを挿入）に流し込み、７０℃２時間、９０℃２時間、１５０℃８時間の加熱処理を行い、エポキシ樹脂硬化物を得た。

比較例１のＭＥＫ分散シリカゾル２についても上記と同様の操作を行い、エポキシ樹脂硬化物を得た。

シリカ粒子を配合しない参考例：Ｎｅａｔとして、エポキシ樹脂（ｊＥＲ８２８）１０ｇ、酸無水物硬化剤（ＭＨ－７００）７．９ｇ、ホスホニウム塩系の硬化剤（ＰＸ－４ＥＴ）０．１０ｇを用いた以外は、実施例１と同様にエポキシ樹脂硬化物を得た。

各硬化物の組成を表３に示す。

[0087] ［エポキシ樹脂硬化物の引張試験］

各エポキシ樹脂硬化物を幅１０ｍｍ、長さ７０ｍｍにカットし、卓上型万能試験機（ＡＧＳ－５ｋＮＸＳＴＤ、（株）島津製作所製）を用いて引張試験を行い、弾性率（ＧＰａ）を評価した。引張試験は引張速度１０ｍｍ／ｍｉｎ、引張治具は金属板（１ｋＮ）、つかみ具間距離１０ｍｍとした。

得られた結果を表３に示す。

[0088] （表１メタノール分散シリカゾル物性値）

[表1]

	実施例１	比較例１
	メタノール分散シリカゾル１	メタノール分散シリカゾル２
平均一次粒子径（ｎｍ）	21.4	21.9
SiO_2（%）	40.6	40.7
オストワルド粘度（ｍＰａ・ｓ）	5.4	2.2
水分（%）	0.5	2.1
Ｎａ（ｐｐｍ／SiO_2）	2210	2200

[0089] （表２ＭＥＫ分散シリカゾル物性値）

[表2]

	実施例１ ＭＥＫ分散 シリカゾル１	比較例１ ＭＥＫ分散 シリカゾル２
オストワルド粘度（ｍＰａ・ｓ）	2	2.1
ｐＨ（１＋１＋１）	7.5	6.7
SiO_2（％）	40.4	40.7
水分（％）	0.1	0.1
メタノール（％）	0.1	0.1
平均粒子径（動的光散乱）（ｎｍ）	29.6	31.8
メトキシ基結合量（個／nm^2）	1.2	2.2
粒子付着SO_4（ｐｐｍ）	13.7	89.4

[0090] （表３エポキシ樹硬化物脂組成、引張試験）

[表3]

硬化物組成	実施例１	比較例１	Ｎｅａｔ
エポキシ樹脂分散モノマーゾル（ｇ）	10	10	なし
エポキシ樹脂（ｊＥＲ８２８）（ｇ）	なし	なし	10
ＭＨ－７００（ｇ）	5.3	5.3	7.9
ＰＸ－４ＥＴ（ｇ）	0.07	0.07	0.1
SiO_2固形分（％）	19.5	19.5	0
引張試験			
弾性率（ＧＰａ）	1.4	1.2	1.1

[0091] 表３の結果から明らかなように、シリカ粒子に付着した硫酸イオンが３０ｐｐｍ以下であるシリカ粒子を含むエポキシ樹脂分散モノマーゾルを用いた実施例１の硬化物は、付着硫酸イオン含有量が多いシリカ粒子を含む比較例１の硬化物及びエポキシ樹脂のみ（シリカ粒子不使用）を用いたＮｅａｔの硬化物に比較して、弾性率が向上していることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 下記成分（Ａ）～（Ｃ）を含有し、２３０℃以下にて焼成後、自己支持性のある樹脂薄膜が得られる無溶媒系有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

（Ａ）平均一次粒子径が１５～１００ｎｍであるシリカ粒子であって、下記の（式１）から算出される該シリカ粒子に付着した硫酸イオンが３０ｐｐｍ以下である、シリカ粒子

（Ｂ）２個以上のエポキシ基を有し、数平均分子量が１５０以上３０００以下のエポキシ樹脂

（Ｃ）硬化剤

粒子付着硫酸イオン（ｐｐｍ）＝燃焼イオンクロマト（ｐｐｍ）－遊離イオンクロマト（ｐｐｍ）・・・（式１）

[請求項2] （Ａ）シリカ粒子は、該シリカ粒子内のナトリウム含有量が５０ｐｐｍ／SiO_2乃至３０００ｐｐｍ／SiO_2である、請求項１に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項3] （Ａ）シリカ粒子は、該シリカ粒子の真球度が０．８以上である、子請求項１又は２に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項4] （Ａ）シリカ粒子は、前記樹脂組成物の全質量に対して１０質量％以上含有される、請求項１～３のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項5] （Ｂ）エポキシ樹脂が、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂及び脂環式エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも一つの液状エポキシ樹脂である、請求項１～４のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項6] （Ｃ）硬化剤が、酸無水物系硬化剤及びアミン系硬化剤からなる群から選択されるいずれか一つの硬化剤である、請求項１～５のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項7] （Ａ）シリカ粒子が、限外濾過法の溶媒置換によって得られる有機溶

媒分散シリカゾルを原料とする、請求項１～６のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項8] （Ａ）シリカ粒子が、有機ケイ素化合物で表面修飾されたシリカ粒子である、請求項１～７のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項9] （Ａ）シリカ粒子が、フェニルトリメトキシシランで表面修飾されたシリカ粒子である、請求項１～８のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物

[請求項10] （Ａ）シリカ粒子の粒子表面に結合したメトキシ基が０．５～２．５個／ｎｍ^{2}である、請求項１～９のうち何れか一項に記載の有機無機ハイブリッド樹脂組成物。

[請求項11] 請求項１～１０のうち何れか一項に記載のハイブリッド樹脂組成物から得られる硬化膜。

[請求項12] 請求項１～１０のうち何れか一項に記載のハイブリッド樹脂組成物を焼成する工程を含む、硬化膜の製造方法。

[請求項13] 平均一次粒子径が１５～１００ｎｍであるシリカ粒子であって、下記の（式１）から算出される該シリカ粒子に付着した硫酸イオンが３０ｐｐｍ以下であり、該シリカ粒子内のナトリウム含有量が５０ｐｐｍ／SiO_2乃至３０００ｐｐｍ／SiO_2であるシリカ粒子が、有機溶媒に分散したシリカゾル。

粒子付着硫酸イオン（ｐｐｍ）＝燃焼イオンクロマト（ｐｐｍ）－遊離イオンクロマト（ｐｐｍ）・・・（式１）

[請求項14] 前記シリカ粒子は０．８以上の真球度を有する、請求項１３に記載のシリカゾル。

[請求項15] 自己支持性を有する樹脂薄膜形成用組成物の形成材料である、請求項１３又は１４に記載のシリカゾル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/000072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 63/00(2006.01)i; ***C01B 33/18***(2006.01)i; ***C08G 59/18***(2006.01)i; ***C08K 3/36***(2006.01)i; ***C08K 5/09***(2006.01)i; ***C08K 5/17***(2006.01)i
FI: C08L63/00 C; C08K3/36; C08K5/09; C08K5/17; C01B33/18 C; C08G59/18

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)

C08L63/00; C01B33/18; C08G59/18; C08K3/36; C08K5/09; C08K5/17

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	WO 2014/188934 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 November 2014 (2014-11-27) claims 1-14, paragraphs [0004], [0013], [0031], [0046], [0052], example 12	1-2, 4-13, 15
Y		3, 14
Y	JP 2012-131946 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 12 July 2012 (2012-07-12) claim 1, paragraphs [0007], [0017], examples 1-5	3, 14
A	JP 2001-213617 A (JSR CORPORATION) 07 August 2001 (2001-08-07) entire text	1-15
A	JP 2017-212400 A (SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) 30 November 2017 (2017-11-30) entire text	1-15
A	WO 2020/230823 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 19 November 2020 (2020-11-19) entire text	1-15

☑ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
25 January 2024	**06 February 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/000072

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-200294 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 28 July 2005 (2005-07-28) entire text	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/000072

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2014/188934 A1	27 November 2014	US 2016/0068664 A1 claims 15-33, paragraphs [0004], [0013], [0046], [0061], [0067], example 12 EP 3000784 A1 CN 105263860 A KR 10-2016-0010556 A TW 201509809 A	
JP 2012-131946 A	12 July 2012	(Family: none)	
JP 2001-213617 A	07 August 2001	US 2003/0035888 A1 entire text WO 2001/055030 A2 EP 1252095 A1 TW 524772 B CN 1429178 A KR 10-0716853 B1	
JP 2017-212400 A	30 November 2017	(Family: none)	
WO 2020/230823 A1	19 November 2020	US 2021/0309834 A1 entire text EP 3845490 A1 KR 10-2021-0046072 A CN 112888657 A TW 202106624 A	
JP 2005-200294 A	28 July 2005	US 2005/0154124 A1 entire text EP 1544257 A2	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/000072

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08L 63/00(2006.01)i; C01B 33/18(2006.01)i; C08G 59/18(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08K 5/09(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i
FI: C08L63/00 C; C08K3/36; C08K5/09; C08K5/17; C01B33/18 C; C08G59/18

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））

C08L63/00; C01B33/18; C08G59/18; C08K3/36; C08K5/09; C08K5/17

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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	WO 2014/188934 A1 (日産化学工業株式会社) 27.11.2014 (2014-11-27) [請求項1]-[請求項14],段落[0004],[0013],[0031],[0046],[0052],実施例12	1-2,4-13,15
Y		3,14
Y	JP 2012-131946 A (住友ベークライト株式会社) 12.07.2012 (2012-07-12) [請求項1],段落[0007],[0017],実施例1-5	3,14
A	JP 2001-213617 A (ジェイエスアール株式会社) 07.08.2001 (2001-08-07) 全文	1-15
A	JP 2017-212400 A (住友ベークライト株式会社) 30.11.2017 (2017-11-30) 全文	1-15
A	WO 2020/230823 A1 (日産化学株式会社) 19.11.2020 (2020-11-19) 全文	1-15
A	JP 2005-200294 A (日産化学工業株式会社) 28.07.2005 (2005-07-28) 全文	1-15

☐ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
25.01.2024	06.02.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
小森　勇 4J 4770

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/000072

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2014/188934 A1	27.11.2014	US 2016/0068664 A1 請求項15-33,段落[0004],[0013],[0046],[0061],[0067],実施例12 EP 3000784 A1 CN 105263860 A KR 10-2016-0010556 A TW 201509809 A	
JP 2012-131946 A	12.07.2012	（ファミリーなし）	
JP 2001-213617 A	07.08.2001	US 2003/0035888 A1 全文 WO 2001/055030 A2 EP 1252095 A1 TW 524772 B CN 1429178 A KR 10-0716853 B1	
JP 2017-212400 A	30.11.2017	（ファミリーなし）	
WO 2020/230823 A1	19.11.2020	US 2021/0309834 A1 全文 EP 3845490 A1 KR 10-2021-0046072 A CN 112888657 A TW 202106624 A	
JP 2005-200294 A	28.07.2005	US 2005/0154124 A1 全文 EP 1544257 A2	