

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122617 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/32 (2006.01) H01L 33/56 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/057795
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011)
- (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 2010-084573 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 前田 幸勇 (MAEDA, Yukio) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 高柳 麗 (TAKAYANAGI, Urara) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 至郎 (TAKAHASHI, Jiro) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 篠原 宣康 (SHINOHARA, Noriyasu) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 衡田 直行 (HIRATA, Naoyuki); 〒1020072 東京都千代田区飯田橋四丁目 1 番 1 号 飯田橋 1 S ビル 8 階 リード国際特許事務所 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, 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, RO, RS, RU, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION AND LIGHT EMITTING DEVICE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物および発光装置

(57) Abstract: Disclosed is a curable resin composition which has high refractive index, excellent transparency, excellent heat resistance and the like. Specifically disclosed is a curable resin composition which contains (A) a siloxane polymer that is obtained from a silane compound containing a compound represented by general formula (1): $(R^1)_pSi(X)_{4-p}$ (wherein R^1 represents a polymerizable organic group having 2-12 carbon atoms; X represents a hydrolyzable group; and p represents an integer of 1-3), (B) metal oxide particles, and (C) an organic solvent. The curable resin composition contains 50-2,000 parts by mass of the component (B) per 100 parts by mass of the component (A). The curable resin composition is a material for a cured film (2) that covers a light emitting element (1).

(57) 要約: 屈折率が高く、透明性、耐熱性等にも優れた硬化性樹脂組成物を提供する。(A) 一般式 (1): $(R^1)_pSi(X)_{4-p}$ [一般式 (1) 中、 R^1 は炭素数が 2~12 である重合性の有機基、X は加水分解性基、および p は 1~3 の整数である。] で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体、(B) 金属酸化物粒子、および、(C) 有機溶媒を含み、(B) 成分の配合量が、(A) 成分 100 質量部に対して 50~2,000 質量部である、硬化性樹脂組成物。該硬化性樹脂組成物は、発光素子 1 を被覆する硬化膜 2 の材料である。



WO 2011/122617 A1

明 細 書

発明の名称： 硬化性樹脂組成物および発光装置

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物およびそれを用いて得られる発光装置に関する。

背景技術

[0002] 発光ダイオード（ＬＥＤ）等の発光装置は、通常、発光ダイオード（ＬＥＤ）素子等の発光素子の保護や発色変更のために、発光素子を封止材で被覆して構成されている。また、発光素子を高屈折率の材料で被覆することによって光の取り出し効率が高くなることが知られている。

[0003] 従来、この封止材の材料として、エポキシ樹脂が一般的に用いられている。しかし、発光素子として青色ＬＥＤ素子や紫外線ＬＥＤ素子を含むＬＥＤは、発光素子の近傍のエポキシ樹脂（封止材）が、青色ＬＥＤ素子から発せられる近紫外光や紫外線ＬＥＤ素子から発せられる紫外光によって黄変したり、発光素子の発熱によって熱劣化したりするという問題があった。特に、電灯などの高輝度が要求される用途では、青色ＬＥＤ素子や紫外線ＬＥＤ素子からの発光量が多く、黄変や熱劣化が起こり易かった。

[0004] このため、高輝度が要求される用途においても、近紫外光や紫外光による黄変が発生せず、かつ熱劣化し難い封止材として、例えば、ジメチルシロキサンからなるシリコーン樹脂からなる封止材が開発されている。しかし、この封止材は、屈折率が低く、ＬＥＤ素子から発せられた光を効率的に取り出すことが難しいという問題がある。

[0005] 特許文献１および２には、ケイ素原子に結合したアルケニル基を有するシリコーンレジンとＳｉ－Ｈ結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含有するシリコーン樹脂組成物が開示されている。このシリコーン樹脂組成物をヒドロシリル化反応により架橋させると、硬化物が得られる。しかしながら、この硬化物は屈折率が低いという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-186168号公報

特許文献2：特開2004-221308号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

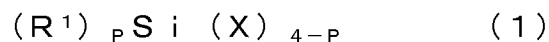
[0007] 本発明は、上記の従来技術の問題を解決するものであって、屈折率が高く、透明性に優れ、さらに耐熱性等にも優れた硬化性樹脂組成物、及び、発光効率に優れた発光装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するため、本発明者らは鋭意研究を行い、特定の構造を有するシロキサン系重合体及び酸化ジルコニウムなどの金属酸化物粒子を含有した硬化性樹脂組成物によれば、屈折率が高く、透明性および耐熱性も優れ、さらにはクラック耐性に優れた膜が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] すなわち、本発明は、以下の〔1〕～〔9〕を提供するものである。

〔1〕 (a) (A) 下記の一般式(1)で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体、



〔一般式(1)中、R¹は炭素数が2～12である重合性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは1～3の整数である。〕、

(B) 金属酸化物粒子、および、

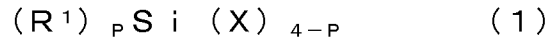
(C) 有機溶媒

を含み、上記(B)成分の配合量が、上記(A)成分100質量部に対して50～2,000質量部である硬化性樹脂組成物によって、発光素子を被覆する工程、および、(c)上記発光素子を加熱する工程、を含む、発光装置の製造方法。

[2] 上記(c)の工程の前に、(b)上記硬化性樹脂組成物の被覆に紫外線を照射する工程、を含む、前記[1]に記載の発光装置の製造方法。

[3] 発光素子と、

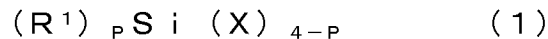
該発光素子の表面上に形成させた、(A)下記の一般式(1)で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体、



[一般式(1)中、 R^1 は炭素数が2～12である重合性の有機基、 X は加水分解性基、および p は1～3の整数である。]、及び、

(B)金属酸化物粒子、を含み、上記(B)成分の配合量が、上記(A)成分100質量部に対して50～2,000質量部である硬化性樹脂組成物の硬化体である硬化膜とを含む発光装置。

[4] (A)下記の一般式(1)で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体、

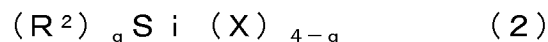


[一般式(1)中、 R^1 は炭素数が2～12である重合性の有機基、 X は加水分解性基、および p は1～3の整数である。]

(B)金属酸化物粒子、および、

(C)有機溶媒を含み、上記(B)成分の配合量が、上記(A)成分100質量部に対して50～2,000質量部である、硬化性樹脂組成物。

[5] 上記シラン化合物が、さらに下記の一般式(2)で示される化合物を含む、前記[4]に記載の硬化性樹脂組成物。



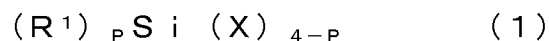
[一般式(2)中、 R^2 は炭素数が1～12である非重合性の有機基、 X は加水分解性基、および q は0～3の整数である。]

[6] 上記一般式(1)で示される化合物と上記一般式(2)で示される化合物との合計量中の上記一般式(1)で示される化合物の配合量の質量割合が、10～100質量%である、前記[4]又は[5]に記載の硬化性樹脂組成物。

[7] 上記(B)成分は、数平均1次粒子径が1～100nmの微粒子である、前記[4]～[6]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[8] 発光素子の被覆用であることを特徴とする、前記[4]～[7]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[9] (A) 下記の一般式(1)で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体および(B)金属酸化物粒子を(C)有機溶媒中で混合して、前記[4]～[8]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物を製造することを特徴とする、硬化性樹脂組成物の製造方法。



[一般式(1)中、R¹は炭素数が2～12である重合性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは1～3の整数である。]

発明の効果

[0010] 本発明の硬化性樹脂組成物は、屈折率が高く、透明性、耐熱性、クラック耐性および耐光性に優れている。

本発明の硬化性樹脂組成物は、発光素子の表面上に硬化膜を形成するための材料として好適に用いられる。

本発明の硬化性樹脂組成物の硬化体である硬化膜を発光素子の表面に形成させてなる発光装置は、高い発光効率を有する。

図面の簡単な説明

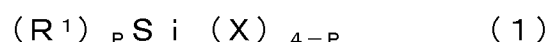
[0011] [図1] 図1は本発明の発光装置の一例を概念的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明に用いられる各成分について詳細に説明する。

[(A) 成分；特定のシロキサン系重合体]

(A) 成分のシロキサン系重合体は、下記の一般式(1)で示される化合物と、必要に応じて配合される下記の一般式(2)で示される化合物とを含むシラン化合物から得られる。



[一般式(1)中、R¹は炭素数が2～12である重合性の有機基、Xは加水

分解性基、および p は 1 ～ 3 の整数である。]

$$(R^2)_q Si(X)_{4-q} \quad (2)$$

[一般式 (2) 中、 R^2 は炭素数が 1 ～ 12 である非重合性の有機基、 X は加水分解性基、および p は 0 ～ 3 の整数である。]

[0013] 一般式 (1)、(2) 中の X で表される加水分解性基は、通常、無触媒かつ過剰の水の存在下で室温 (25℃) ～ 100℃ の温度範囲内で加熱することにより、アルコキシ基が加水分解されてシラノール基を生成することができる基を指す。なお、加水分解性基は、加水分解後にさらに縮合してシロキサン縮合物を形成することができる。

一般式 (1) 中の添え字 p は、1 ～ 3 の整数、好ましくは 1 ～ 2 の整数である。

一般式 (2) 中の添え字 q は、0 ～ 3 の整数、好ましくは 0 ～ 2 の整数である。

シロキサン系重合体は、少なくとも 2 つの加水分解性シラン化合物が縮合したものであればよい。

シロキサン系重合体は、一部に未加水分解の加水分解性基が残っていても良い。また、シロキサン系重合体は、一部のシラノール基または加水分解性基同士が縮合した部分縮合物でも良い。

一般式 (1)、(2) における加水分解性基 X は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 12 のハロゲン化アルコキシ基、炭素数 2 ～ 12 のアシルオキシ基、炭素数 2 ～ 12 のハロゲン化アシルオキシ基などが挙げられる。炭素数 1 ～ 12 のアルコキシ基の好ましい例としては、メトキシ基、エトキシ基等が挙げられる。炭素数 1 ～ 12 のハロゲン化アルコキシ基の好ましい例としては、トリフルオロメトキシ基、トリクロロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、ペンタクロロエトキシ等が挙げられる。ハロゲン原子の好ましい例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。炭素数 2 ～ 12 のアシルオキシ基の好ましい例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチロイルオキシ基等が挙げら

れる。炭素数2～12のハロゲン化アシルオキシ基の好ましい例としては、トリフルオロアセトキシ基、トリクロロアセトキシ基、ペンタフルオロプロピオニルオキシ基、ペンタクロロプロピオニルオキシ基、ヘプタフルオロブチロイルオキシ基、ヘプタクロロブチロイルオキシ基等が挙げられる。

[0014] 一般式(1)中の重合性の有機基 R^1 は、非加水分解性であって、好ましくは、分子中にラジカル重合性の官能基とカチオン重合性の官能基のいずれか一方または両方を有する有機基である。

なお、非加水分解性とは、加水分解性基Xが加水分解される条件において、そのまま安定に存在する性質であることを意味する。

ラジカル重合性の官能基としては、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数2～10のアルキニル基を有する等が挙げられる。カチオン重合性の官能基としては、オキシラニル基、オキセタニル基等のエポキシ基が挙げられる。このような官能基を有機基 R^1 中に導入することにより、ラジカル重合やカチオン重合を併用して、硬化性樹脂組成物をより速く硬化させることができる。

[0015] 一般式(1)の化合物としては、2-(メタ)アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロキシエチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)ア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)アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、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、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-[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、3-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)プロピルトリメトキシシラン、オキサシクロヘキシルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

[0016] 一般式(2)中の重合性の有機基 R^2 は、非加水分解性であって、炭素数が

1～12である非重合性の有機基である。

有機基 R^2 としては、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12のハロゲン化炭化水素基などが挙げられる。有機基 R^1 は、直鎖状、分岐状、環状あるいはこれらの組み合わせであっても良い。また、有機基 R^1 は、ヘテロ原子を含む構造単位でも良い。そのような構造単位としては、エーテル結合、エステル結合、スルフィド結合等を例示することができる。

有機基 R^1 において炭素数1～12の炭化水素基としては、反応性および得られる膜のクラック耐性の観点から、炭素数1～8の炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～4の炭化水素基であることがより好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの脂肪族炭化水素基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの脂環族炭化水素基、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基などの芳香族炭化水素基を挙げることができ、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、フェニル基、メチルフェニル基であることが好ましく、メチル基、エチル基であることがより好ましい。

また、有機基 R^1 においてハロゲン原子で置換された炭素数1～12の炭化水素基としては、フッ素化炭化水素基、塩素化炭化水素基、臭素化炭化水素基が挙げられ、フッ素化炭化水素基であることがより好ましい。該炭化水素基の炭素数は、反応性および得られる膜のクラック耐性の観点から、好ましくは1～4である。

具体的にはクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペルフルオロ*n*-プロピル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロ*n*-ブチル基、ペルフルオロイソブチル基、ペルフルオロ*t*-ブチル基を挙げることができ、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ペルフルオロ*n*-プロピ

ル基、ペルフルオロイソプロピル基、ペルフルオロ *t*-ブチル基であることが好ましく、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基であることがより好ましい。

[0017] 一般式 (2) で表される加水分解性シラン化合物の具体例を説明する。

4 個の加水分解性基を有するシラン化合物としては、テトラクロロシラン、テトラアミノシラン、テトラアセトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシラン、テトラベンジロキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン等が挙げられる。

[0018] 3 個の加水分解性基を有するシラン化合物としては、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ペンタフルオロフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、*d*₃-メチルトリメトキシシラン、ノナフルオロブチルエチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0019] 2 個の加水分解性基を有するシラン化合物としては、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジアミノシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン等が挙げられる。

1 個の加水分解性基を有するシラン化合物としては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、トリメチルシラン、トリブチルシラン、トリメチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等が挙げられる。

[0020] (A) 成分であるシロキサン系重合体の分子量について説明する。かかる分子量は、移動相にテトラヒドロフランを使用したゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCと略記する。）を用い、ポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。

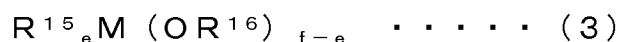
シロキサン系重合体の重量平均分子量は、好ましくは500～100,000、より好ましくは800～30,000、さらに好ましくは1,000～5,000である。該値が500未満では、硬化膜の形成時のクラック耐性が低下する傾向がある。該値が100,000を超えると、(B)成分である金属酸化物粒子の分散性が低下する傾向がある。

[0021] 一般式(1)で示される化合物と一般式(2)で示される化合物との合計量中の一般式(1)で示される化合物の配合量の質量割合は、好ましくは10～100質量%、より好ましくは20～100質量%、特に好ましくは30～100質量%である、該割合が10質量%未満では、クラック耐性が劣る場合がある。

[0022] 上記シロキサン系重合体は、通常、触媒存在下で、上記一般式(1)で示される化合物と、必要に応じて配合される下記の一般式(2)で示される化合物とを含むシラン化合物を、加水分解及び縮合して得られる。シロキサン系重合体を得る際の触媒は、金属キレート化合物、酸性化合物、および塩基性化合物から選ばれた少なくとも1種の化合物であることが好ましく、酸性化合物であることがより好ましい。

[0023] (a) 金属キレート化合物

触媒として使用可能な金属キレート化合物は、下記一般式(3)で表される。



(式中、 R^{15} はキレート剤、Mは金属原子、 R^{16} はアルキル基またはアリール基を示し、fは金属Mの原子価を示し、eは1～fの整数を示す。)

ここで、金属Mとしては、I I I B族金属(アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム)およびI V A族金属(チタン、ジルコニウム、ハフニウム)より選ばれる少なくとも1種の金属であることが好ましく、チタン、アルミニウム、ジルコニウムがより好ましい。

R^{15} で表されるキレート剤としては、 $CH_3COCH_2COCH_3$ 、 $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ 等を挙げることができる。

R¹⁶で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基が挙げられ、またアリール基としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ベンジル基などを挙げるができる。

[0024] 金属キレート化合物の好適な具体例としては、 $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{4-t}\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{CH}_3(\text{CH}_3)\text{HCO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_t$, $(\text{C}_2\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{CO})_{3-t}\text{Al}(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)_t$ 等が挙げられる。

[0025] 金属キレート化合物の量は、前記シラン化合物の合計量100質量部（完全加水分解縮合物換算）に対して、好ましくは0.0001～10質量部、より好ましくは0.001～5質量部である。該量が0.0001質量部未満では、塗膜の塗布性が劣る場合があり、10質量部を超えると、ポリマー成長を制御できず、ゲル化を起こす場合がある。

金属キレート化合物の存在下で加水分解性シラン化合物を加水分解縮合させる場合、シラン化合物の合計量1モル当たり0.5～20モルの水を用い

ることが好ましく、1～10モルの水を用いることが特に好ましい。水の量が0.5モル未満であると、加水分解反応が十分に進行せず、塗布性および保存安定性に問題が生じる場合があり、20モルを超えると、加水分解および縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。また、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。

[0026] (b) 酸性化合物

触媒として使用可能な酸性化合物としては、有機酸または無機酸が例示でき、有機酸が好ましい。

有機酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、マロン酸、グルタル酸の加水分解物、無水マレイン酸の加水分解物、無水フタル酸の加水分解物等を挙げることができる。

無機酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸等を挙げることができる。

中でも、加水分解縮合（加水分解及びそれに続く縮合）の反応中のポリマーの析出やゲル化のおそれが少ない点で有機酸が好ましく、このうち、カルボキシル基を有する化合物がより好ましい。

カルボキシル基を有する化合物の中でも、酢酸、シュウ酸、マレイン酸、ギ酸、マロン酸、フタル酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、メサコン酸、シトラコン酸、リンゴ酸、マロン酸、グルタル酸、無水マレイン酸の加水分解物などの有機酸が特に好ましい。

これらの酸性化合物は1種を単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0027] 酸性化合物の量は、シラン化合物の合計量100質量部（完全加水分解縮合物換算）に対して、好ましくは0.0001～10質量部、より好ましくは0.001～5質量部である。該量が0.0001質量部未満では、塗膜の塗布性が劣る場合があり、10質量部を超えると、急激に加水分解縮合反応が進行しゲル化を起こす場合がある。

酸性化合物の存在下で加水分解性シラン化合物を加水分解縮合させる場合、シラン化合物の合計量1モル当たり0.5～20モルの水を用いることが好ましく、1～10モルの水を用いることが特に好ましい。水の量が0.5モル未満では、加水分解反応が十分に進行せず、塗布性および保存安定性に問題が生じる場合があり、20モルを超えると、加水分解縮合反応中のポリマーの析出やゲル化が生じる場合がある。また、水は断続的あるいは連続的に添加されることが好ましい。

[0028] (c) 塩基性化合物

触媒として使用可能な塩基性化合物としては、例えば、メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、N-メチルメタノールアミン、N-エチルメタノールアミン、N-プロピルメタノールアミン、N-ブチルメタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ジメチルメタノールアミン、N,N-ジエチルメタノールアミン、N,N-ジプロピルメタノールアミン、N,N-ジブチルメタノールアミン、N-メチルジメタノールアミン、N-エチルジメタノールアミン、N-プロピルジメタノールアミン、N-ブチルジメタノールアミン、N-(アミノメチル)メタノールアミン、N-(アミノメチル)エタノールアミン、N-(アミノメチル)プロパノールアミン、N-(アミノメチル)ブタノールアミン、メトキシメチルアミン、メトキシエチルアミン、メトキシプロピルアミン、メトキシブチルアミン、N,N-ジメチルアミン、N,N-ジエチルアミン、N,N-ジプロ

ロピルアミン、N，N－ジブチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、テトラプロピルエチレンジアミン、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ－n－プロピルアンモニウム、水酸化テトラ－n－ブチルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウムが挙げられる。

塩基性化合物の量は、シラン化合物中の加水分解性基の合計量 1 モルに対して、好ましくは 0.00001～10 モル、より好ましくは 0.00005～5 モルである。

[0029] [(B) 成分；金属酸化物粒子]

本発明では、高屈折率を有する硬化体を得るために、高屈折率を有する金属酸化物粒子を使用する。このような微粒子は、25℃における波長 400 nm の光の屈折率が好ましくは 1.55 以上、より好ましくは 1.60 以上、特に好ましくは 1.70 以上の微粒子であれば特に制限されないが、例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化インジウム、酸化ハフニウム、酸化スズ、酸化ニオブおよびこれらの複合体などの金属酸化物粒子が挙げられる。中でも、酸化ジルコニウム (ZrO_2) の微粒子が好ましい。

上記酸化チタンは、 TiO_2 構造を有するものであれば特に限定されず、例えばアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型が挙げられる。

これらの金属酸化物粒子は、1 種単独で、または 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

[0030] (B) 成分である金属酸化物粒子の数平均 1 次粒子径は、好ましくは 1～100 nm、より好ましくは 3～70 nm、特に好ましくは 5～50 nm で

ある。金属酸化物粒子の数平均 1 次粒子径は、例えば、透過型電子顕微鏡観察による数平均粒径として測定することができる。粒子が球形でない場合は、長軸と短軸の平均を粒径とし、長軸／短軸の比が 2 以上の場合は短軸を粒径とする。数平均 1 次粒子径が上記範囲内であると、透明性に優れた硬化体を得ることができる。

[0031] (B) 成分である金属酸化物粒子は、(A) 成分および (C) 成分との混合前に、粉体状であってもよいし、溶媒分散ゾルであってもよい。溶媒としては、例えば有機溶媒が用いられる。有機溶媒としては、例えば、2-ブタノール、メタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン、プロピレングレコールモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0032] (B) 成分の配合量は、(A) 成分 100 質量部に対して、50～2,000 質量部、好ましくは 100～1,500 質量部、より好ましくは 150～1,000 質量部である。該量が 2,000 質量部を超えると、十分なクラック耐性が得られないおそれがあり、該量が 50 質量部未満では、硬化膜（組成物の硬化体）の屈折率が低下し、発光装置の発光効率が低下するおそれがある。

なお、(B) 成分が溶媒分散ゾルである場合、(B) 成分の配合量は、溶媒を含まない質量をいう。また、(B) 成分が溶媒分散ゾルである場合、(B) 成分の溶媒としての有機溶媒の量は、(C) 成分である有機溶媒の配合量の一部を構成するものとする。

[0033] [(C) 成分；有機溶媒]

本発明では、有機溶媒を配合することによって、組成物の保存安定性を向上させ、かつ適当な粘度を付与することができる。

有機溶媒としては、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、炭化水素系有機溶媒、アルコール系有機溶媒等が挙げられる。有機溶媒としては、大気圧下（1,013 hPa）での沸点が 50～250℃ の範囲内であり、各成分を均一に分散させることのできる有機溶媒を用いる

ことが、好ましい。

このような有機溶媒としては、例えば脂肪族炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、モノアルコール系溶媒、多価アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒、含窒素系溶媒、含硫黄系溶媒等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで用いられる。

[0034] 有機溶媒の中では、組成物の保存安定性をより向上させる観点から、モノアルコール系溶媒、多価アルコール系溶媒、およびケトン系溶媒が好ましい。これらの溶媒の好ましい化合物の例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン、メタノール、エタノール、2-ブタノール等が挙げられる。これらの好ましい化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせで用いられる。

[0035] 本発明において、有機溶媒の種類は、好ましくは、組成物の塗布方法を考慮して選択される。例えば、均一な厚さを有する硬化膜（組成物の硬化体）を容易に得るために、スピンコート法を用いる場合、有機溶媒としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；乳酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等のエステル類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル等のジエチレングリコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルアミルケトン等のケトン類； γ -ブチロラクトン等を使用することが好ましい。

特に好ましい有機溶媒は、エチルセロソルブアセテート、プロピ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メチルエーテルアセテ-

ト、乳酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等である。

[0036] (C) 成分 (有機溶媒) の配合量は、当該有機溶媒を除く組成物の成分の全量 100 質量部に対して、好ましくは 50 ~ 200 質量部、より好ましくは 100 ~ 1,000 質量部である。前記の好ましい範囲内であると、組成物の保存安定性を向上させ、かつ適当な粘度を付与することができ、均一な厚さを有する高屈折率の硬化膜を容易に形成することができる。

(C) 成分の添加方法は、特に制限されるものではないが、例えば、(A) 成分を製造する際に添加してもよいし、(B) 成分を含む分散液を調製する際に添加してもよいし、(A) 成分と (B) 成分を混合する際に添加してもよい。

[0037] [(D) 成分 ; 分散剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、金属酸化物粒子の分散性を向上させるために、各種の分散剤を用いることができる。

分散剤としては、例えば、アルミニウム化合物を用いることができる。アルミニウム化合物の例としては、アルミニウムアルコキシド、アルミニウム β -ジケトナート錯体などを挙げることができる。具体的には、トリエトキシアルミニウム、トリ (*n*-プロポキシ) アルミニウム、トリ (*i*-プロポキシ) アルミニウム、トリ (*n*-ブトキシ) アルミニウム、トリ (*sec*-ブトキシ) アルミニウム等のアルコキシド化合物、アルミニウムトリス (メチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス (エチルアセトアセテート)、トリス (アセトアセトナト) アルミニウム、アルミニウムモノアセチルアセトナトビス (メチルアセテート)、アルミニウムモノアセチルアセトナトビス (エチルアセテート) 等の β -ジケトナート錯体を挙げることができる。

アルミニウム化合物の市販品としては、AIPD、PADM、AMD、ASBD、アルミニウムエトキサイド、ALCH、ALCH-50F、ALCH-75、ALCH-TR、ALCH-TR-20、アルミキレートM、ア

アルミキレートD、アルミキレートA（W）、表面処理剤OL-1000、アルゴマー、アルゴマー800AF、アルゴマー1000SF（以上、川研ファインケミカル社製）等を使用することができる。

分散剤としては、ノニオン型分散剤を用いることもできる。ノニオン型分散剤を用いることによって、分散性を高めることができる。本発明に使用するノニオン型分散剤は、好ましくは、ポリオキシエチレンアルキル構造を有するリン酸エステル系ノニオン型分散剤である。

分散剤の配合量は、特に限定されないが、分散剤を含む場合には、有機溶剤を除く組成物の成分全量100質量%に対して、例えば0.1～20質量%である。

[0038] [（E）成分；分散助剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、分散性を高めるために、さらに分散助剤を含むことができる。分散助剤としては、アセチルアセトン、N，N-ジメチルアセトアセトアミドなどから選択される1種以上を好適に使用することができる。

分散助剤の配合量は、特に限定されないが、分散助剤を含む場合には、有機溶剤を除く組成物の成分全量100質量%に対して、例えば0.1～10質量%である。

[0039] [（F）成分；界面活性剤]

本発明の硬化性樹脂組成物をスピンコートによって基材等に塗布する場合には、均一な厚さを有する塗膜を得る観点から、界面活性剤を配合することが好ましい。

本発明で用いられる界面活性剤としては、シリコーン系の界面活性剤、フッ素系の界面活性剤等が挙げられる。中でも、シリコーン系の界面活性剤が好ましい。

[0040] シリコーン系の界面活性剤の例としては、例えば、SH28PA（東レダウコーニング社製、ジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体）、ペインタッド19、54（東レダウコーニング社製、ジメチルポリシロ

キサンポリオキシアルキレン共重合体)、FM0411(サイラプレーン、チッソ社製)、SF8428(東レダウコーニング社製、ジメチルポリシロキサンポリオキシアルキレン共重合体(側鎖OH含有))、BYKUV3510(ビックケミー・ジャパン社製、ジメチルポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体)、DC57(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、ジメチルポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体)、DC190(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製、ジメチルポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体)、サイラプレーンFM-4411、FM-4421、FM-4425、FM-7711、FM-7721、FM-7725、FM-0411、FM-0421、FM-0425、FM-DA11、FM-DA21、FM-DA26、FM0711、FM0721、FM-0725、TM-0701、TM-0701T(チッソ社製)、UV3500、UV3510、UV3530(ビックケミー・ジャパン社製)、BY16-004、SF8428(東レ・ダウコーニング・シリコーン社製)、VPS-1001(和光純薬製)等が挙げられる。特に好ましい例としては、サイラプレーンFM-7711、FM-7721、FM-7725、FM-0411、FM-0421、FM-0425、FM0711、FM0721、FM-0725、VPS-1001等を挙げることができる。また、エチレン性不飽和基を有するシリコーン化合物の市販品としては、例えば、Tegorad2300、2200N(テゴ・ケミー社製)等を挙げることができる。

- [0041] フッ素系の界面活性剤の例として、例えば、メガファックF-114、F410、F411、F450、F493、F494、F443、F444、F445、F446、F470、F471、F472SF、F474、F475、R30、F477、F478、F479、F480SF、F482、F483、F484、F486、F487、F172D、F178K、F178RM、ESM-1、MCF350SF、BL20、R08、R61、R90(DIC社製)が挙げられる。

[0042] (F) 成分の配合割合は、有機溶剤を除く組成物の成分全量 100 質量% に対して、好ましくは 0 ~ 10 質量%、より好ましくは 0.1 ~ 5 質量%、特に好ましくは 0.5 ~ 3 質量% である。該量が 10 質量% を超えると、組成物の硬化体の屈折率が低下するおそれがある。

[0043] [(G) 成分；脱水剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、脱水剤を含むこともできる。脱水剤を添加することによって、組成物の放射線硬化反応を促進させるとともに、組成物の保存安定性をより向上させることができる。

本発明で使用される脱水剤は、化学反応によって水を水以外の物質に変換する化合物、または、物理吸着または包接によって、水を放射線硬化性および保存安定性に影響を与えない物質に変換する化合物と定義される。脱水剤を含有することによって、組成物の耐光性や耐熱性を損なうことなく、保存安定性と放射線硬化性の相反する 2 つの特性を向上させることができる。この理由として、外部から侵入してくる水を、脱水剤が有効に吸収することによって、組成物の保存安定性が向上する一方、放射線硬化反応である縮合反応においては、生成した水を脱水剤が順次吸収することによって、組成物の放射線硬化性が向上することによると考えられる。

[0044] [(H) 成分；重合開始剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、重合開始剤を含むこともできる。重合開始剤とは成分 (A) を重合しうる活性種（ラジカルまたは酸）を光照射または加熱によって発生することのできる化合物と定義される。

ここで光照射とは、例えば赤外線、可視光線、紫外線、及び X 線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線の照射を意味する。

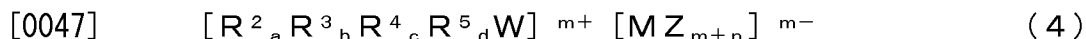
光照射によってラジカルを発生することのできる光ラジカル重合開始剤としては、例えばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルア

セトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド等が挙げられる。中でも1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等は、透明性、重合速度、溶液安定性の観点から好ましく用いられる。

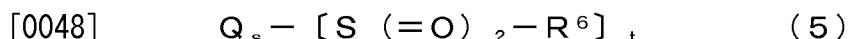
[0045] 市販品としては、例えば、I r g a c u r e 1 2 7、1 8 4、3 6 9、3 7 9、6 5 1、5 0 0、8 1 9、9 0 7、7 8 4、2 9 5 9、C G I - 1 7 0 0、- 1 7 5 0、- 1 8 5 0、C G 2 4 - 6 1、D a r o c u r 1 1 1 6、1 1 7 3（以上、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）；L u c i r i n T P O、L R 8 8 9 3、L R 8 9 7 0（以上、B A S F社製）；ユベクリルP 3 6（UCB社製）等が挙げられる。光ラジカル重合開始剤は、1種を単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いられる。

[0046] 硬化性樹脂組成物中、光ラジカル重合開始剤の配合割合は、硬化性樹脂組成物の固形分の全量を100質量%として、好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.2～7質量%、さらに好ましくは0.5～5質量%である。上記配合割合が0.1質量%未満では、硬化が十分に進行せず、十分な信頼性を有する硬化物が得られないことがある。また、上記配合割合が10質量%を超えると、光重合開始剤が、硬化物の長期の特性に悪影響を及ぼす可能性がある。

また、光照射によって酸を発生することのできる光酸発生剤としては、一般式（４）で表される構造を有するオニウム塩（第１群の化合物）や、一般式（５）で表される構造を有するスルホン酸誘導体（第２群の化合物）を挙げることができる。



[一般式（４）中、カチオンはオニウムイオンであり、WはS、Se、Te、P、As、Sb、Bi、O、I、Br、Clまたは $-N \equiv N$ であり、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は同一または異なる有機基であり、a、b、cおよびdはそれぞれ0～3の整数であって、 $(a+b+c+d)-n$ はWの価数に等しい。また、Mはハロゲン化物錯体 $[MX_{m+n}]$ の中心原子を構成する金属またはメタロイドであり、例えばB、P、As、Sb、Fe、Sn、Bi、Al、Ca、In、Ti、Zn、Sc、V、Cr、Mn、またはCoである。Zは、例えばF、Cl、Br等のハロゲン原子またはアリール基であり、mはハロゲン化物錯体イオンの正味の電荷であり、nはMの原子価である。]



[一般式（５）中、Qは１価もしくは２価の有機基、 R^6 は炭素数１～１２の１価の有機基、添え字sは０又は１、添え字tは１又は２である。]

[0049] まず、第１群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより酸性活性物質を放出することができる化合物である。このような第１群の化合物のうち、より有効なオニウム塩は芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式（６）で表されるジアリールヨードニウム塩である。



[一般式（６）中、 R^7 および R^8 は、それぞれ１価の有機基であり、同一でも異なってもよく、 R^7 および R^8 の少なくとも一方は炭素数が４以上のアルキル基を有しており、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なってもよく、 Y^- は１価の陰イオンであり、周期律表３族、５族のフッ化物陰イオンもしくは、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ から選ばれる陰イオンである。]

[0050] また、第2群の化合物としての一般式(5)で表されるスルホン酸誘導体の例を示すと、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシ-2-ヒドロキシ-3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類を挙げることができる。また、一般式(5)で表されるスルホン酸誘導体のうち、より好ましくはイミドスルホネート類であり、さらに好ましくはイミドスルホネートのうち、トリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

[0051] 光酸発生剤の添加量(含有割合)について説明する。光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、硬化性樹脂組成物の固形分全量を100質量部として、通常15質量部以内の値とするのが好ましい。該添加量が15質量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。

[0052] [(I)成分; その他の添加剤]

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内で、上記以外の各種の添加剤を含むことができる。このような添加剤としては、例えば、上記成分以外の硬化性化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤等が挙げられる。

[0053] [硬化性樹脂組成物の製造方法]

本発明の硬化性樹脂組成物は、上記成分(A)~(C)、および必要に応じて配合される他の任意成分を混合することによって調製される。通常、成分(A)特定のシロキサン系重合体と成分(B)金属酸化物粒子ならびに任意的に添加されるその他の成分を(C)有機溶媒中で所定の割合で混合することにより硬化性樹脂組成物を調製することができる。

[0054] [硬化膜]

本発明の組成物の硬化体である硬化膜の屈折率は、好ましくは1.6以上である。該屈折率が1.6以上であると、発光装置の発光効率が高くなる。

硬化膜の膜厚は、特に限定されないが、発光素子の種類により、例えば50 nm～100 μmの範囲内で適宜定めることができる。

[0055] [用途]

本発明の硬化性樹脂組成物は、特に制限されず、例えば、発光ダイオード、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、エレクトロルミネセンス素子などの発光素子、CCD、CMOSイメージセンサーなどに用いられる光学部材、太陽電池の反射防止膜などに用いることができ、好適には、発光ダイオード、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、エレクトロルミネセンス素子などの発光素子に用いられる。

[0056] [発光装置およびその製造方法]

本発明の発光装置は、特に制限されず、例えば、発光ダイオード、半導体レーザー、フォトダイオード、フォトトランジスタ、エレクトロルミネセンス素子、CCD、CMOS、太陽電池等が挙げられる。

本発明の発光装置は、本発明の硬化性樹脂組成物を被覆して硬化させて硬化膜を形成し、さらに必要に応じて封止材で封止することによって製造することができる。

本発明の硬化性樹脂組成物を被覆（コート）する方法は、特に限定されず、発光装置の形状等を考慮して、スピコート、ディップコート、ポッティング、インクジェット等の中から適宜選択することができる。

硬化方法としては、公知の方法を適用することができる。具体的には、30～250℃で、1分～24時間加熱する方法が挙げられる。本発明の硬化性樹脂組成物が光酸発生剤を含有する場合は、上記加熱工程の前に光照射を行うことが好ましい。そのときの光照射は、例えば紫外線を100～5,000 mJ/cm²のエネルギー量で照射することが好ましい。

図1に示す発光装置は、発光素子1の表面に、本発明の硬化性樹脂組成物からなる硬化膜2を形成させ、かつ、封止材5により封止された構造を含むものである。図1中、符号3a、3bは電極部、4a、4bは金属細線、6は絶縁基板を示す。

- [0057] 発光装置が発光ダイオードの場合は、例えば、GaAs、GaAlAs、AlGaInP、GaP、GaAsP、ZnSe、ZnS、GaN、InGaN等の化合物を用いて製造された発光ダイオード素子を用いることができる。また、発光ダイオードの発光色も、特に限定されず、例えば、赤、緑、青、黄、橙、黄緑、白などが挙げられる。

実施例

- [0058] 以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

〔（A）成分の調製〕

〔合成例1〕

攪拌機、還流管付のフラスコに、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（47.52 g）、テトラエトキシシラン（10.47 g）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（27.49 g）、およびシュウ酸（0.04 g）を添加、攪拌した後、溶液の温度を60℃に加熱した。次いで、蒸留水（14.48 g）を滴下し、滴下終了後、溶液を80℃にて2時間攪拌した。そして、減圧下で濃縮を行い、最終的に固形分を30質量%に調整した（A）成分のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液を得た。これを「A-1」とする。

また、「A-2」～「A-5」は東亜合成社製のものを用いた。

- [0059] 〔組成物の調製1〕

（B）成分として酸化ジルコニウム（数平均一次粒子径：15 nm）を21.0 g、「A-1」を29.7 g（固形分8.9 g）、有機溶媒の総重量が70 gになるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルを容器に入れ、これに粒径0.1 mmのジルコニアビーズ（ニッカトー社製）350 gを加えて、ビーズミルにより、1500 rpm、10時間攪拌して、酸化ジルコニウムの微粒子（（B）成分）を分散させた。

得られた酸化ジルコニウムの微粒子の分散液に、ジメチルポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体を0.10 g加え、組成物「J-1」を得

た。

また、表 1 に示すように成分組成を変えたこと以外は「J-1」と同様に
して、組成物「J-2」、「J-3」、「J-6」、「J-7」を調製した
。

[0060] [組成物の調製 2]

(B) 成分として、酸化ジルコニウムの微粒子（数平均一次粒子径：15 nm）を 15.91 g、PLADD ED-151（化合物名：ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル）を 1.91 g、トリ（sec-ブトキシ）アルミニウム 2.20 g、アセチルアセトン 0.85 g、2-ブタノール 2.30 g、メチルエチルケトン 70.00 g を容器に入れ、これに粒径 0.1 mm のジルコニアビーズ（ニッカトー社製）350 g を加えて、ビーズミルにより、1500 rpm、10 時間攪拌して、酸化ジルコニウムの微粒子（(B) 成分）を分散させた。

得られた酸化ジルコニウムの微粒子の分散液 93.18 g に、「A-4」を 6.73 g、ジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体 0.1 g を添加し、組成物「J-4」を得た。

[0061] [組成物の調製 3]

(B) 成分として酸化ジルコニウム微粒子（数平均一次粒子径：15 nm）を 15.91 g、PLADD ED-151 を 1.91 g、トリ（sec-ブトキシ）アルミニウム 2.20 g、アセチルアセトン 0.85 g、2-ブタノール 2.30 g、メチルエチルケトン 70.00 g を容器に入れ、これに粒径 0.1 mm のジルコニアビーズ（ニッカトー社製）350 g を加えて、ビーズミルにより、1500 rpm、10 時間攪拌して酸化ジルコニウム微粒子（B）を分散させた。

得られた酸化ジルコニウムの微粒子の分散液 93.18 g に、「A-5」を 5.73 g、光重合開始剤として Irgacure 184（BASF 社製）を 1.0 g、ジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体 0.1 g を添加し、組成物「J-5」を得た。

[0062] [表1]

成分	単位:質量部						
	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7
A-1 (固形分)	8.90						23.90
A-2		8.90				29.90	
A-3			8.90				
A-4				6.73			
A-5					5.73		
B 酸化ジルコニウム	21.00	21.00	21.00	15.91	15.91		6.00
1-メトキシ-2-プロパノール	70.00	70.00	70.00			70.00	70.00
2-ブタノール				2.30	2.30		
メチルエチルケトン				70.00	70.00		
PLAAD ED-151				1.91	1.91		
トリ(sec-ブトキシ)アルミニウム				2.20	2.20		
アセチルアセトン				0.85	0.85		
ジメチルポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体 ¹⁾	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Irgacure184					1.00		
合計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

A-2: 東亜合成社製OX-SQ ME-20

A-3: 東亜合成社製OX-SQ SI-20

A-4: 東亜合成社製OX-SQ

A-5: 東亜合成社製AC-SQ

1) 東レ・ダウコーニング製

[0063] 前記の組成物「J-1」～「J-7」の各々について、以下のように評価した。

＜組成物の特性評価＞

(1) 分散粒径

得られた組成物中の微粒子について、25℃での体積平均粒径を堀場製作所製の動的光散乱式粒径分布測定装置により測定した。体積平均粒径が50nm未満のものを「○」、50nm以上で100nm未満のものを「△」、100nm以上のものを「×」とした。結果を表2に示す。

<硬化膜の作製>

- ・組成物「J-1」～「J-4」、「J-6」、「J-7」

4インチ径の熔融石英またはシリコン基板上に、形成用組成物をディスペンスし、厚さ約1μmになるようにスピコート塗布し、120℃で1分間、及び150℃で60分間加熱して、硬化膜を作製した。

- ・組成物「J-5」

4インチ径の熔融石英またはシリコン基板上に、形成用組成物をディスペンスし、厚さ約1μmになるようにスピコート塗布し、120℃で1分間加熱した。その後、コンタクトマスクアライナーを用いて、大気中で露光量が2000mJ/cm²となるように紫外線を照射し、次いで、150℃で60分間加熱して、硬化膜を作製した。

[0064] <硬化膜の特性評価>

上記のようにして作製した硬化膜について、下記特性を測定し評価した。結果を表2に示す。

(2) 硬化性

上記で得られた硬化膜表面を指で触り、べとつきがないものを「○」、べとつきがあるものを「×」とした。

(3) クラック耐性

上記で得られた硬化膜の外観を目視で観察し、クラックのないものを「○」、クラックがあるものを「×」とした。

(4) 透明性

日本分光社製の分光光度計を使用して、上記で得られた硬化膜（膜厚1μm）の波長400nmにおける透過率（%）をそれぞれ測定した。透過率が

90%以上の場合を「○」、90%未満の場合を「×」とした。

(5) 屈折率

メトリコン社製のプリズムカップラーを使用して、23℃、波長633nmにおける屈折率を測定した。屈折率が1.6以上の場合を「○」、1.6未満の場合を「×」とした。

(6) 耐熱性

オーブンを用いて、上記硬化膜を温度200℃で60分間処理を行った。処理前後の硬化膜の透過率の低下（透過率の減少の割合）が10%未満の場合を「○」、10%を超える場合を「×」とした。

(7) 耐光性

朝日分光社製の光源システム（REX-1000）を使用して、上記で得られた硬化膜の耐光性を評価した。同光源を用いて10時間の光照射（放射照度1.5W/cm²、波長405nm以外の光をカット、試験温度23℃）を行い、試験前後の硬化膜の外観を目視で観察し、変化ないものを「○」、わずかに変色したものを「△」、黄変したものを「×」とした。

[0065] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
組成物の種類	J-1	J-2	J-3	J-4	J-5	J-6	J-7
評価							
分散粒径	○	○	○	△	△	○	○
硬化性	○	○	○	○	○	○	○
クラック耐性	○	○	○	○	○	○	○
透明性	○	○	○	○	○	○	○
屈折率	○	○	○	○	○	×	×
耐熱性	○	○	○	○	○	○	○
耐光性	○	○	○	○	○	○	○

[0066] 表2から、本発明の組成物の硬化物は、優れた透明性、高い屈折率、高い耐熱性、及び高い耐光性を有し、LED素子等の発光素子を備えた発光装置からの放射光の有効利用を期待しうることがわかる。

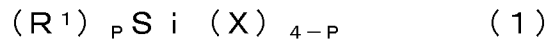
符号の説明

[0067] 1 発光素子

- 2 硬化膜
- 3 a 電極部
- 3 b 電極部
- 4 a 金属細線
- 4 b 金属細線
- 5 封止材
- 6 絶縁基板

請求の範囲

[請求項1] (a) (A) 下記の一般式 (1) で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体、



[一般式 (1) 中、 R^1 は炭素数が 2 ～ 12 である重合性の有機基、 X は加水分解性基、および p は 1 ～ 3 の整数である。]、

(B) 金属酸化物粒子、および、

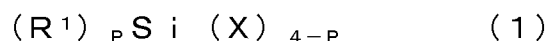
(C) 有機溶媒

を含み、上記 (B) 成分の配合量が、上記 (A) 成分 100 質量部に対して 50 ～ 2,000 質量部である硬化性樹脂組成物で、発光素子を被覆する工程、および、(c) 上記発光素子を加熱する工程、を含む、発光装置の製造方法。

[請求項2] 上記 (c) の工程の前に、(b) 上記硬化性樹脂組成物の被覆に紫外線を照射する工程、を含む、請求項 1 に記載の発光装置の製造方法。

[請求項3] 発光素子と、

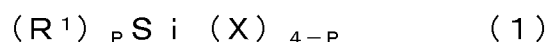
該発光素子の表面上に形成させた、(A) 下記の一般式 (1) で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体、



[一般式 (1) 中、 R^1 は炭素数が 2 ～ 12 である重合性の有機基、 X は加水分解性基、および p は 1 ～ 3 の整数である。]、および、

(B) 金属酸化物粒子、を含み、上記 (B) 成分の配合量が、上記 (A) 成分 100 質量部に対して 50 ～ 2,000 質量部である硬化性樹脂組成物の硬化体である硬化膜とを含む発光装置。

[請求項4] (A) 下記の一般式 (1) で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体、



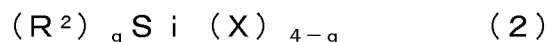
[一般式 (1) 中、 R^1 は炭素数が 2 ～ 12 である重合性の有機基、

Xは加水分解性基、およびpは1～3の整数である。]

(B) 金属酸化物粒子、および、

(C) 有機溶媒を含み、上記(B)成分の配合量が、上記(A)成分100質量部に対して50～2,000質量部である、硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 上記シラン化合物が、さらに下記の一般式(2)で示される化合物を含む、請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。



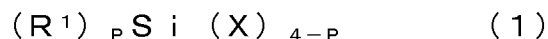
[一般式(2)中、R²は炭素数が1～12である非重合性の有機基、Xは加水分解性基、およびqは0～3の整数である。]

[請求項6] 上記一般式(1)で示される化合物と上記一般式(2)で示される化合物との合計量中の上記一般式(1)で示される化合物の配合量の質量割合が、10～100質量%である、請求項4又は5に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 上記(B)成分は、数平均1次粒子径が1～100nmの微粒子である、請求項4～6のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

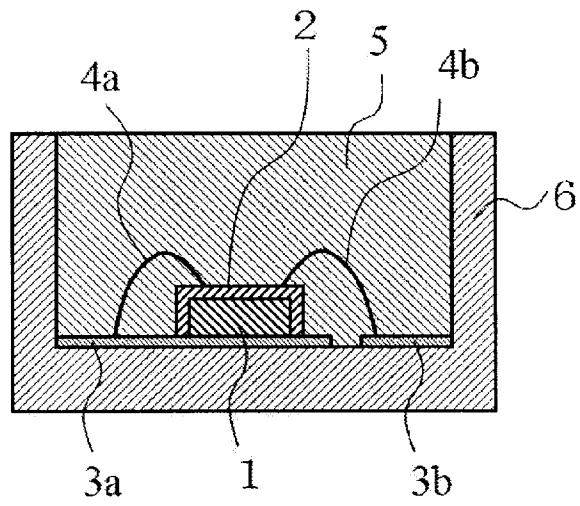
[請求項8] 発光素子の被覆用であることを特徴とする、請求項4～7のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物。

[請求項9] (A) 下記の一般式(1)で示される化合物を含むシラン化合物から得られるシロキサン系重合体および(B)金属酸化物粒子を(C)有機溶媒中で混合して請求項4～8のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物を製造することを特徴とする、硬化性樹脂組成物の製造方法。



[一般式(1)中、R¹は炭素数が2～12である重合性の有機基、Xは加水分解性基、およびpは1～3の整数である。]

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/32 (2006.01) i, H01L33/56 (2010.01) 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)

C08G59/32, H01L33/56

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 2008-202008 A (Nagase Chemtex Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims 1, 5, 7; paragraphs [0035], [0064], [0069], [0070] (Family: none)	1-9
X	JP 2008-179756 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 07 August 2008 (07.08.2008), claims 1, 3, 4; paragraphs [0014], [0049], [0052], [0057], [0058] & US 2009/0256171 A1 & WO 2008/081836 A1	1-9

☒ 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
25 April, 2011 (25.04.11)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057795

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-256662 A (Nagase Chemtex Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0052], [0061], [0079], [0111], [0122], [0126] (Family: none)	1-3, 7-9 4-6
A	JP 2008-084986 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), claims 1, 2 (Family: none)	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057795

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 invention in claim 1 and the invention in claim 4 have such a common technical feature as "curable resin composition containing (A) a siloxane-based polymer, (B) a metal oxide particle, and (C) an organic solvent, which contains the component (B) of 50 - 2,000 parts by mass relative to the component (A) of 100 parts by mass".

(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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/057795

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since said technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the document 1 (JP 2008-202008 A (Nagase Chemtex Corp.), 4 September 2008 (04.09.2008), claims 1 and 7, [0069], [0070]). Furthermore, there is no other same or corresponding special technical feature between the inventions.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. C08G59/32 (2006.01)i, H01L33/56 (2010.01)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. C08G59/32, H01L33/56

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 2008-202008 A（ナガセケムテックス株式会社）2008.09.04 請求項 1、5、7、【0035】、【0064】、【0069】、【0070】 （ファミリーなし）	1-9
X	JP 2008-179756 A（昭和電工株式会社）2008.08.07 請求項 1、3、4、【0014】、【0049】、【0052】、【0057】、【0058】 & US 2009/0256171 A1 & WO 2008/081836 A1	1-9

☒ 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

2 5 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 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

4 7 7 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 A	JP 2009-256662 A (ナガセケムテックス株式会社) 2009. 11. 05 【0052】、【0061】、【0079】、【0111】、【0122】、【0126】 (ファミリーなし)	1-3、7-9 4-6
A	JP 2008-084986 A (松下電工株式会社) 2008. 04. 10 請求項 1、2 (ファミリーなし)	1-9

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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ 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。

請求項1に係る発明、請求項4に係る発明は、「(A) シロキサン系重合体、(B) 金属酸化物粒子、(C) 有機溶媒を含み、上記(B)成分が、上記(A)成分100質量部に対して50～2,000質量部である硬化性樹脂組成物」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら当該技術的特徴は、文献1（JP 2008-202008 A（ナガセケムテックス株式会社）2008.09.04、請求項1、7、【0069】、【0070】）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

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はあったが、異議申立てはなかった。