

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2012 年 4 月 12 日(12.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/046552 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 59/00 (2006.01) H01L 23/31 (2006.01)  
H01L 23/29 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070989
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 14 日(14.09.2011)
- (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 2010-226221 2010 年 10 月 6 日(06.10.2010) 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]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目 4 番 5 号毎日インテシオ Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平川裕之(HIRAKAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒7390695 広島県大竹市東栄二丁目 1 番 4 号ダイセル化学工業株式会社内 Hiroshima (JP). 巽淳郎(TATSUMI, Atsuo) [JP/JP]; 〒7390695 広島県大竹市東栄二丁目 1 番 4 号ダイセル化学工業株式会社内 Hiroshima (JP). 佐藤篤志(SATO, Atsushi) [JP/JP]; 〒7390695 広島県大竹市東栄二丁目 1 番 4 号ダイセル化学工業株式会社内 Hiroshima (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町 2 番 1 8 号南森町共同ビル 2 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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: METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 硬化物の製造方法及び硬化物

(57) Abstract: Provided is a method that is for producing a cured product and that is characterized by curing a curable epoxy resin composition, which contains an alicyclic epoxy compound (A) as a curable component, a curing agent (B), and a curing accelerator (C), the amount of the alicyclic epoxy compound (A) contained being at least 60 wt% of the total quantity of the curable component, said curing taking place in curing conditions that are a temperature between 95°C and 135°C inclusive and a time of at least 4.5 hours. As a result of this method of production, by means of optimizing the temperature and time in the curing conditions, it is possible to form a cured product having superior transparency and, for example when used as a sealing material of an optical semiconductor device, having excellent light resistance and cracking resistance in a heat cycle test.

(57) 要約: 硬化性成分として脂環式エポキシ化合物 (A) と、硬化剤 (B) と、硬化促進剤 (C) とを含み、該脂環式エポキシ化合物 (A) の含有量が硬化性成分全量に対して 60 重量%以上である硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度 95°C 以上 135°C 以下かつ 4.5 時間以上の硬化条件で硬化することを特徴とする硬化物の製造方法を提供する。この製造法によれば、硬化条件における温度、時間を最適化することにより、透明性に優れ、例えば、光半導体装置の封止材として用いた場合に、耐光性、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物を形成することができる。



WO 2012/046552 A1

## 明 細 書

発明の名称：硬化物の製造方法及び硬化物

### 技術分野

[0001] 本発明は、硬化物の製造方法及び硬化物、その硬化物を含む封止材、ならびにその封止材を含む光半導体装置に関する。

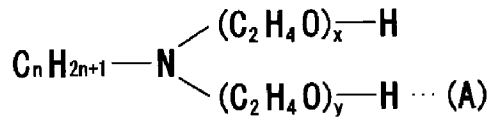
### 背景技術

[0002] 光半導体装置に用いられる樹脂、特に光半導体の封止材には、高い光線透過率、光度保持率、ならびにヒートサイクル試験における優れた耐クラック性が要求される。従来、脂環式エポキシ樹脂によれば高い光線透過率、光度保持率が実現されるが、ヒートサイクル試験においてクラックが生じやすいという問題があった。この問題を解決するため、硬化触媒を用い硬化温度を何段階にも分けて段階的に硬化を進める方法や、脂環式エポキシ樹脂に芳香族環を有するビスフェノールA型のエポキシ樹脂などを混合する方法が採られている。しかしながら、前者の方法では作業性が悪く、十分な耐クラック性が得られず、後者の方法では、芳香族環に起因して光度保持率が低下するという欠点があった。

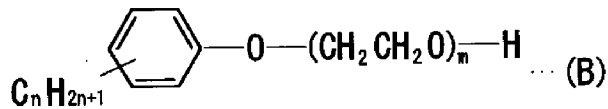
[0003] 特許文献1には、硬化触媒を含み、エポキシ樹脂として3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートからなる脂環式エポキシ樹脂及び2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物からなる脂環式エポキシ樹脂の両方を含むとともに、下記式(A)又は(B)で示される化合物の少なくとも一方を、上記透光性封止材料全質量に対して0.01質量%~1質量%含有してなる組成物を硬化させた硬化物が記載されている。この硬化物は、120℃で1時間の後、150℃で1時間の条件で硬化されており、耐クラック性が劣っている。

[0004]

[化1]



(式中、n:12~18の整数、x+y:1~10の整数を表す)



(式中、n:8又は9、m:2~15の整数を表す)

[0005] 特許文献2には、エポキシ樹脂としてビスフェノールAジグリシジルエーテルを、酸無水物系硬化剤と硬化促進剤を用いて熱硬化したエポキシ樹脂が記載されている。特許文献2には、硬化物の内部応力を低減したい場合には、80℃~130℃程度で0.5時間~5時間程度の条件で前硬化した後、130℃~180℃程度で0.1時間~1.5時間程度の条件で後硬化することが好ましいとの記載があり、実施例では、120℃で1時間の前硬化後、150℃で3時間の後硬化により硬化物を作成しているが、このような条件では、得られた硬化物の耐クラック性は劣っている。また、上記エポキシ樹脂では、5mm厚の場合、150℃5日間熱処理後のイエローインデックスは15.2増加しており、熱黄変が観られる。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4366934号公報

特許文献2：特開2008-179733号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物であり、例えば、光半導体装置の封止材などとして適した硬化物の硬化方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、該硬化方法により硬化した、透明性、耐光性に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、該硬化物を含む、透明性、耐光性に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた封止材、及び光半導体装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、脂環式エポキシ化合物を硬化性成分全量に対して60重量%以上と、酸無水物などの硬化剤と、硬化促進剤とを含む硬化性樹脂組成物を、特定の硬化方法で硬化した場合に、透明性、耐光性に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物、封止材、並びに光半導体装置が得られることを見出し、本発明に至った。

[0009] すなわち、本発明は、硬化性成分として脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含み、該脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が硬化性成分全量に対して60重量%以上である硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95℃以上135℃以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化することを特徴とする硬化物の製造方法を提供する。

また、本発明は、上記硬化物の製造方法で製造された硬化物を提供する。

また、本発明は、上記硬化物を含む封止材を提供する。

さらに、本発明は、上記封止材を含む光半導体装置を提供する。

### 発明の効果

[0010] 本発明の硬化物の製造方法によれば、硬化条件における温度、時間を最適化することで、透明性に優れ、例えば光半導体装置の封止材として用いた場合に、耐光性、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物、封止材、ならびに半導体装置を得ることができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] <硬化物の製造方法>

本発明の硬化物の製造方法は、硬化性成分として脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含み、該脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が硬化性成分全量に対して60重量%以上である硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95℃以上135℃以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化することを特徴とする。

[0012] <硬化条件>

本発明の硬化物の製造方法では、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95℃以上135℃以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化する。本明細書において硬化は、硬化性エポキシ樹脂組成物を、例えば、所定の型に入れ、又は入れずに、所定温度で所定時間載置することにより行うことができる。硬化は、インターバルを置かずに続けて所定時間行ってもよいし、途中でインターバルを取ってもよい。インターバルを取る場合、硬化時間としては、インターバル前後で所定温度で処理した硬化時間の総合計の時間を指す。

[0013] 硬化温度は温度95℃以上135℃以下であり、好ましくは100℃以上130℃未満、さらに好ましくは100℃以上120℃以下である。硬化温度は上記温度範囲内であればよく、一定であっても、異なる数種類の温度でも良い。上記インターバルは、温度が95℃を下回る温度となった時間を指し、室温付近（例えば25℃程度）となってもよい。このインターバルにおいて、硬化性エポキシ樹脂組成物を型から外し、この型から外した硬化性エポキシ樹脂組成物をさらに上記硬化温度で硬化してもよい。硬化温度は、一定でもよく、温度95℃以上135℃以下の範囲で変動してもよい。なかでも、硬化温度は、インターバルの有無に拘わらず一定であることが好ましい。

[0014] 硬化時間は4.5時間以上（例えば4.5時間以上24時間以下）であり、好ましくは5時間以上20時間以下、さらに好ましくは5時間以上16時間以下である。インターバルは、30分以上（例えば30分以上～30日）取ることができる。インターバルとしては、30分～10日が好ましく、30分～3日がさらに好ましい。インターバルを取る場合、例えば、硬化性エ

ポキシ樹脂組成物を所定の型に入れ、所定の温度で1時間～2時間硬化し、続いて硬化性エポキシ樹脂組成物を室温付近まで放冷後、型から取り出し、続いて所定の温度で残りの時間を硬化することができる。本発明の硬化物の製造方法では、硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の硬化条件で硬化することにより、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物が得られる。

[0015] <硬化性エポキシ樹脂組成物>

本発明の硬化物の製造方法に使用する硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化性成分として脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含み、該脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が硬化性成分全量に対して60重量%以上である。

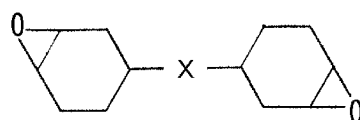
[0016] <脂環式エポキシ化合物（A）>

本発明で用いられる脂環式エポキシ化合物（A）としては、脂肪族環を有する化合物であれば特に限定されないが、（i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物、及び（ii）脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物であることが好ましい。

[0017] （i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物としては、周知慣用のものの中から任意に選択して使用することができる。脂環エポキシ基としては、シクロヘキセンオキシド基が好ましい。

[0018] （i）脂環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基を有する化合物としては、特に、透明性、耐熱性の点で下記式（I）で表される脂環式エポキシ樹脂が望ましい。

[化2]



( I )

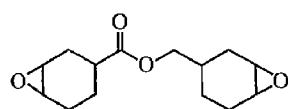
式(1)中、Xは連結基(1以上の原子を有する2価の基)を示し、例えば、単結合、2価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート基、アミド基、及びこれらが複数個連結した基等が挙げられる。

[0019] 2価の炭化水素基としては、炭素数が1~18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、2価の脂環式炭化水素基等が挙げられる。炭素数が1~18の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、例えば、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、トリメチレン基等が挙げられる。2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、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等の2価のシクロアルキレン基(シクロアルキリデン基を含む)などが挙げられる。

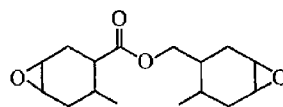
[0020] 連結基Xとしては、酸素原子を含有する連結基が好ましく、具体的には、 $-CO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CONH-$ ；これらの基が複数個連結した基；これらの基の1又は2以上と2価の炭化水素基の1又は2以上とが連結した基などが挙げられる。2価の炭化水素基としては前記の基が挙げられる。

[0021] 式(1)で表される脂環式エポキシ化合物の代表的な例としては、下記式(1-1)~(1-8)で表される化合物などが挙げられる。例えば、セロキサイド2021P、セロキサイド2081(ダイセル化学工業製)等の市販品を使用することもできる。なお、下記式中、l、mは、1~30の整数を表す。Rは炭素数1~8のアルキレン基であり、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン、ブチレン、イソブチレン、s-ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン基等の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が挙げられる。これらのなかでも、メチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピレン基等の炭素数1~3の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基が好ましい。

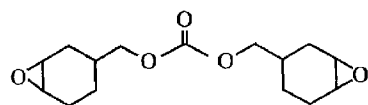
[0022] [化3]



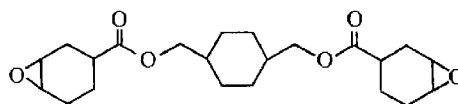
(I-1)



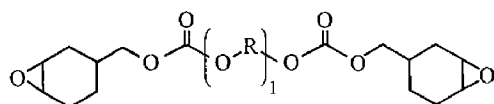
(I-2)



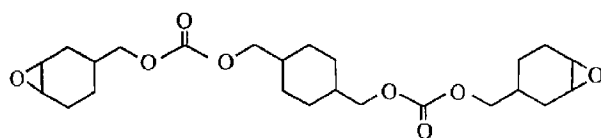
(I-3)



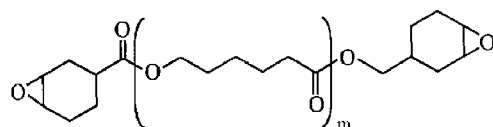
(I-4)



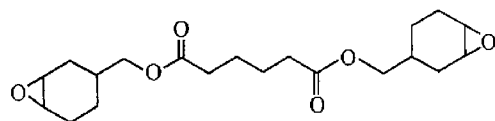
(I-5)



(I-6)



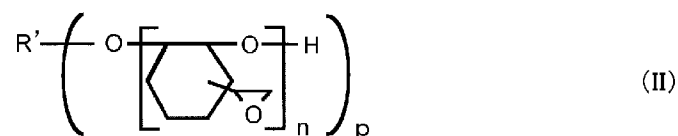
(I-7)



(I-8)

[0023] (i i) 脂環にエポキシ基が直接単結合で結合している化合物としては、例えば下記式 (I I) で表される化合物が挙げられる。

[0024] [化4]



式 (I I) 中、 $R'$  は  $p$  価のアルコールから  $p$  個の  $-OH$  を除した基； $p$ 、 $n$  は自然数を表す。 $p$  価のアルコール  $[R'-(OH)_p]$  としては、2, 2

ービス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノール等の多価アルコールなど（炭素数１～１５のアルコール等）が挙げられる。pは１～６が好ましく、nは１～３０が好ましい。pが２以上の場合、それぞれの（ ）内の基におけるnは同一でもよく異なってもよい。上記化合物としては、具体的には、  
２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－  
４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物、EHPE ３１５０（ダイセル化学工業製）などが挙げられる。

[0025] 脂環式エポキシ化合物（Ａ）としては、上記例示の化合物を、単独で又は２種類以上を組み合わせ使用することができ、例えば、セロキサイド２０２１Ｐ、セロキサイド２０８１、EHPE ３１５０（ダイセル化学工業製）等の市販品を好ましく使用できる。

[0026] 脂環式エポキシ化合物（Ａ）の含有量は、硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれる硬化性成分全量に対して６０重量％以上（例えば６０～１００重量％）である。硬化性成分とは、熱または放射線により硬化する硬化性化合物である。脂環式エポキシ化合物（Ａ）の含有量は、好ましくは、硬化性成分の全量に対して７０重量％（７０～１００重量％）、さらに好ましくは８０重量％以上（８０～１００重量％）とすることができる。なお、上記含有量は、脂環式エポキシ化合物（Ａ）を２種以上使用する場合には、その合計の含有量である。脂環式エポキシ化合物（Ａ）の含有量を上記範囲とすることにより、硬化性エポキシ樹脂組成物を硬化した場合に、光線透過率及び光度保持率に優れた硬化物が得られる。

[0027] 本発明の硬化物の製造方法で用いる硬化性エポキシ樹脂組成物中の硬化性成分の合計含有量は、例えば３０～９０重量％、好ましくは４０～８０重量％、さらに好ましくは４０～７０重量％である。硬化性エポキシ樹脂組成物中の硬化性成分の含有量を上記範囲とすることにより、硬化性に優れた樹脂組成物を得ることができる。

[0028] ＜脂環式エポキシ化合物（Ａ）以外の硬化性成分＞

本発明で用いられる硬化性エポキシ樹脂組成物は、脂環式エポキシ化合物

(A) 以外のエポキシ化合物を含んでいても良い。脂環式エポキシ化合物 (A) 以外のエポキシ化合物としては、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ビス (2-エチルヘキシル)、1, 4-ブ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、グリセリンのトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンのトリグリシジルエーテル、ソルビトールのテトラグリシジルエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルポリオールのパリグリシジルエーテル、脂肪族長鎖二塩基酸脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール、ブチルフェノール、またこれらにアルキレンオキサイドを付加することによって得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル、高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸オクチル、エポキシステアリン酸ブチル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化ポリブタジエン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、スチレンオキサイド、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、エチレングリコールグリシジルフェニルエーテル、エチレングリコールベンジルグリシジルエーテル、ジエチレングリコールグリシジルテトラヒドロピラニルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアセテート等、または、これらのエポキシ化合物の水素原子の一部又は全てがフッ素で置換されたものも使用できる。

[0029] また、上記に加えて、内部にエポキシ基を持つオリゴマータイプの放射線硬化性樹脂を使用することもできる。例えば、エポキシ化ポリブタジエン (製品名: エポリードPB3600、PB4700、ダイセル化学工業株式会社)、エポキシ化スチレンブタジエンテレブロック共重合体 (製品名 エポフレンドAT501、ダイセル化学工業株式会社) 等が挙げられる。また、

ノボラック型エポキシ樹脂、例えば、フェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノールおよびアルキルフェノール等のフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応して得られるノボラック類とエピクロルヒドリンおよび／またはメチルエピクロルヒドリンとを反応して得られるもの（製品名：EOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S、日本化薬株式会社、製品名：DEN-431、DEN-439、ダウ・ケミカル社、および製品名：N-73、VH-4150、大日本インキ化学工業株式会社）等がある。また、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS及びテトラブロムビスフェノールA等のビスフェノール類とエピクロルヒドリンとを反応させて得られるビスフェノール型エポキシ樹脂、或いは、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物とエピクロルヒドリンとを反応させ得られるビスフェノール型エポキシ樹脂（製品名：エピコート1004、エピコート1002、油化シェル株式会社、製品名：DER-330、DER-337、ダウ・ケミカル社）等がある。

[0030] 脂環式エポキシ化合物（A）以外のエポキシ化合物としては、上記例示の化合物を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。脂環式エポキシ化合物（A）以外のエポキシ化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などの芳香族環を有するエポキシ化合物が好ましく使用できる。脂環式エポキシ化合物（A）以外のエポキシ化合物は使用しなくても良い。

[0031] <硬化剤（B）>

本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化剤（B）を含有する。硬化剤（B）は、エポキシ基を有する化合物を硬化させる働きを有する。本発明における硬化剤（B）としては、エポキシ樹脂用硬化剤として周知慣用の硬化剤を使用することができる。本発明における硬化剤（B）としては、なかでも、25℃で液状の酸無水物であることが好ましく、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

無水フタル酸などを挙げることができる。また、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などの常温（25℃）で固体状の酸無水物は、常温（25℃）で液状の酸無水物に溶解させて液状の混合物とすることで、本発明における硬化剤（B）として使用することができる。また、本発明においては、硬化剤（B）として、リカシッド MH-700（新日本理化製）、HN-5500（日立化成製）等の市販品を使用することもできる。

[0032] 硬化剤（B）は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量としては、例えば、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有するエポキシ基を有する化合物の総量100重量部に対して、50～150重量部、好ましくは100～145重量部、より具体的には、上記硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有する全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5当量となる割合で使用することが好ましい。硬化剤（B）の使用量が50重量部を下回ると、効果が不十分となり、硬化物の強靱性が低下する傾向があり、一方、硬化剤（B）の使用量が150重量部を上回ると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。なお、上記使用量は、硬化剤（B）を2種以上使用する場合には、その合計の使用量である。

[0033] 本発明においては、硬化剤（B）を、好ましくは硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有する全てのエポキシ基を有する化合物におけるエポキシ基1当量当たり、0.5～1.5当量となる割合で使用するため、硬化の際の反応点が多く、また、硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95℃以上135℃以下という低温で硬化するため、穏やかに且つ均一に硬化が進行し、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物が製造されることが考えられる。

[0034] <硬化促進剤（C）>

本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は硬化促進剤（C）を含有する。硬化促進剤（C）は、エポキシ基を有する化合物が硬化剤により硬化する際に、硬化速度を促進する機能を有する化合物であ

る。本発明の硬化性エポキシ樹脂組成物に含まれていてもよい硬化促進剤（C）としては、周知慣用の硬化促進剤を使用することができ、例えば、1，8－ジアザビシクロ〔5．4．0〕ウンデセン－7（DBU）、及びその塩（例えば、フェノール塩、オクチル酸塩、p－トルエンスルホン酸塩、ギ酸塩、テトラフェニルボレート塩）；1，5－ジアザビシクロ〔4．3．0〕ノネン－5（DBN）、及びその塩（例えば、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、4級アンモニウム塩、ヨードニウム塩）；ベンジルジメチルアミン、2，4，6－トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、N，N－ジメチルシクロヘキシルアミンなどの3級アミン；2－エチル－4－メチルイミダゾール、1－シアノエチル－2－エチル－4－メチルイミダゾールなどのイミダゾール；リン酸エステル、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類；テトラフェニルホスホニウムテトラ（p－トリル）ボレートなどのホスホニウム化合物；オクチル酸スズ、オクチル酸亜鉛などの有機金属塩；金属キレートなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

[0035] また、本発明においては、硬化促進剤（C）として、U-CAT SA 506、U-CAT SA 102、U-CAT 5003、U-CAT 18X、12XD（開発品）（いずれもサンアプロ製）、TPP-K、TPP-MK（いずれも北興化学工業製）、PX-4ET（日本化学工業製）等の市販品を使用することもできる。

[0036] 硬化促進剤（C）は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。その使用量としては、例えば、硬化性エポキシ樹脂組成物中に含有するエポキシ基を有する化合物の総量100重量部に対して、0.05～5重量部、好ましくは0.1～3重量部、特に好ましくは0.2～3重量部、最も好ましくは0.25～2.5重量部程度である。硬化促進剤（C）の使用量が0.05重量部を下回ると、硬化促進効果が不十分となる場合があり、一方、硬化促進剤（C）の使用量が5重量部を上回ると、硬化物が着色して色相が悪化する場合がある。なお、上記使用量は、硬化促進剤（C）を

2種以上使用する場合には、その合計の使用量である。

[0037] <無機フィラー>

本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は、さらに、無機フィラーを含んでいてもよい。無機フィラーとしては、特に限定するものではないが、シリカ、アルミナ、マイカ、合成マイカ、タルク、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、チタン酸バリウム、カオリン、ベントナイト、珪藻土、窒化ホウ素、窒化アルミ、炭化ケイ素、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、ガラスビーズ、ガラス繊維、グラファイト、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、セルロースなどを1種類以上使用することができる。また、無機フィラーとしては、ナノシリカ、ナノチタニア、ナノジルコニア、カーボンナノチューブ等を挙げることができる。

[0038] これらの無機フィラーは、例えば国際公開第96/31572号に記載されている火炎加水分解法や、火炎熱分解法、プラズマ法等の公知の方法で製造することができる。好ましい無機フィラーとしては、安定化されたコロイド状無機粒子のナノ分散ゾル類等を用いることができ、市販品としては、BAYER社製のシリカゾル、Goldschmidt社製の $\text{SnO}_2$ ゾル類、MERCK社製の $\text{TiO}_2$ ゾル類、Nissan Chemicals社製の $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ゾルまたはDEGUSSA社製のAerosil分散物類などの市販品が入手可能である。

[0039] 無機フィラーは、表面の改質によりこれらの粘度挙動を変化させることができる。粒子の表面改質は、公知の表面改質剤を用いて行うことができる。このような表面改質剤としては、例えば、無機フィラーの表面に存在する官能基と共有結合や錯形成等の相互作用が可能な化合物や、重合体マトリックスと相互作用可能な化合物を用いることができる。このような表面改質剤としては、例えば、分子内にカルボキシル基、（第1級、第2級、第3級）アミノ基、4級アンモニウム基、カルボニル基、グリシジル基、ビニル基、（メタ）アクリロキシ基、メルカプト基等の官能基を有する化合物等を用いることができる。このような表面改質剤としては、通常、標準温度および圧力

条件下で液体であり、分子内の炭素数が例えば15以下、好ましくは10以下、特に好ましくは8以下の低分子有機化合物で構成される。前記低分子有機化合物の分子量は、例えば500以下、好ましくは350以下、特に200以下である。

[0040] 好ましい表面改質剤としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、クエン酸、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、シュウ酸、マレイン酸およびフマル酸などの炭素数1～12の飽和または不飽和モノおよびポリカルボン酸類（好ましくは、モノカルボン酸類）；及びこれらのエステル類（好ましくはメタクリル酸メチル等のC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルエステル類）；アミド類；アセチルアセトン、2，4-ヘキサジオン、3，5-ヘプタジオン、アセト酢酸およびC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルアセト酢酸類などのβ-ジカルボニル化合物等が挙げられる。また、特に限定されないが、公知慣用のシランカップリング剤を表面改質剤として使用することもできる。

[0041] 無機フィラーの粒径は、通常0.01nm～200μm程度、好ましくは0.1nm～100μm、特に0.1nm～50μm程度である。

[0042] 無機フィラーの含有量は、硬化性成分の合計含有量を100重量部とすると、1～2000重量部であることが好ましく、さらに好ましくは10～1000重量部である。また、硬化性エポキシ樹脂組成物の全量に対する、無機フィラーの含有量は、例えば、5～95wt%、好ましくは10～90wt%である。なお、上記含有量は、無機フィラーを2種以上使用する場合に、その合計の含有量である。

[0043] <ゴム粒子>

本発明で使用する硬化性エポキシ樹脂組成物にはゴム粒子が含まれていても良い。ゴム粒子としては、例えば、粒子状NBR（アクリロニトリルブタジエンゴム）、反応性末端カルボキシル基NBR（CTBN）、メタルフリーNBR、粒子状SBR（スチレンブタジエンゴム）等が挙げられる。ゴム粒子は、ゴム弾性を有するコア部分と、該コア部分を被覆する少なくとも

も1層のシェル層とから成る多層構造（コアシェル構造）を有し、表面に脂環式エポキシ樹脂と反応し得る官能基としてヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有し、平均粒子径が10nm～500nm、最大粒子径が50nm～1000nmであるゴム粒子であって、該ゴム粒子の屈折率と当該硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物の屈折率との差が±0.02以内であるゴム粒子で有っても良い。ゴム粒子は、一種でも、二種以上任意の割合で混合使用してもかまわない。ゴム粒子の含有量は、硬化性成分の合計100重量部に対して、例えば、0.5～30重量部であり、好ましくは1～20重量部、さらに好ましくは1～10重量部である。配合量が0.5重量部を下回ると、耐クラック性が低下する傾向があり、30重量部を上回ると、耐熱性及び透明性が低下する傾向がある。なお、上記含有量は、ゴム粒子を2種以上使用する場合には、その合計の含有量である。

[0044] <添加剤>

本発明にかかる硬化性エポキシ樹脂組成物は、上記以外にも、本発明の効果を損なわない範囲内で各種添加剤を使用することができる。添加剤として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの水酸基を有する化合物を使用すると、反応を緩やかに進行させることができる。その他にも、粘度や透明性を損なわない範囲内で、シリコーン系やフッ素系消泡剤、レベリング剤、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、界面活性剤、難燃剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体、顔料、蛍光体、離型剤などの慣用の添加剤を使用することができる。

[0045] 本発明の硬化物の製造方法で使用される硬化性エポキシ樹脂組成物は上記各成分を均一に混合することにより得られる。上記硬化性エポキシ樹脂組成物を得るには、各成分を自公転式攪拌脱泡装置、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、3本ロールミル、ビーズミル等の一般的に知られる混合用機器を使用してなるべく均一になるように、攪拌、溶解、混合、分散等を行うことが望ましい。

[0046] <硬化物>

本発明では、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を上記の硬化条件で硬化させることにより、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れた硬化物が得られる。

[0047] <封止材>

本発明の封止材は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物を封止剤として使用し、上記の硬化条件で硬化させることにより、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れる。

[0048] <光半導体装置>

本発明の光半導体装置は、上記硬化性エポキシ樹脂組成物で光半導体素子を封止し、上記の硬化条件で硬化させることにより得られる。光半導体素子の封止は、前述の方法で調製された硬化性エポキシ樹脂組成物を所定の成型型内に注入し、上記の硬化条件で加熱硬化して行う。本発明の光半導体装置は、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れている。

[0049] 本発明の硬化物の製造方法によれば、透明性、耐光性（光度保持性など）に優れ、かつヒートサイクル試験における耐クラック性などの諸物性に優れた光半導体封止材、接着材、電気絶縁材、積層板、コーティング、インク、塗料、シーラント、レジスト、複合材料、透明基材、透明シート、透明フィルム、光学素子、光学レンズ、光学部材、光造形、電子ペーパー、タッチパネル、太陽電池基盤、光導波路、導光板、ホログラフィックメモリなどが得られる。

## 実施例

[0050] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0051] 製造例 1

（エポキシ樹脂 A 剤）

2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラル)シクロヘキサン付加物(ダイセル化学工業製 EHP E 3 1 5 0)と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(ダイセル化学工業製 セロキサイド2021P)もしくはビスフェノールA型エポキシ樹脂(新日鐵化学製 YD-128)を表1に示す配合処方(単位:重量部)に従って混合し、80℃、1時間攪拌することで2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物を溶解させ、エポキシ樹脂(混合物)を得た。

[0052] 製造例2

(硬化剤と硬化促進剤と添加剤、可とう性付与剤の混合物、以下B剤と記載する)

B剤として、硬化剤(新日本理化製 リカシッド MH-700; 4-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=70/30): 100重量部、硬化促進剤(サンアプロ製 18X): 0.5重量部、添加剤(和光純薬工業製 エチレングリコール): 1重量部、可とう性付与剤(新日本理化製 リカシッド HF-08): 3重量部を、自公転式攪拌装置(あわとり練太郎AR-250 シンキー製)を使用して均一に混合し、脱泡してB剤を得た。

[0053] 実施例1~7、比較例1~7

製造例1にて得たエポキシ樹脂A剤と製造例2にて得たB剤を表1に示す配合処方(単位:重量部)に従って、各成分を自公転式攪拌装置(あわとり練太郎AR-250 シンキー製)を使用して均一に混合し、脱泡して硬化性エポキシ樹脂組成物を得た。

[0054] 硬化条件(1)

実施例1、3で得た樹脂組成物を型(形状:ランプ形状、大きさ:φ3)に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オーブン(エスベック社製 GPHH-201)で100℃で15時間加

熱硬化させ、樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

[0055] 硬化条件 (2)

実施例 2、4～7 で得た樹脂組成物を型（形状：ランプ形状、大きさ： $\phi$  3）に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オーブン（エスベック社製 G P H H - 2 0 1）で 1 2 0 °C で 7 時間加熱硬化させ、樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

[0056] 硬化条件 (3)

比較例 1、4 で得た樹脂組成物を型（形状：ランプ形状、大きさ： $\phi$  3）に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オーブン（エスベック社製 G P H H - 2 0 1）で 1 2 0 °C で 4 時間加熱硬化させ、樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

[0057] 硬化条件 (4)

比較例 2、5～7 で得た樹脂組成物を型（形状：ランプ形状、大きさ： $\phi$  3）に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オーブン（エスベック社製 G P H H - 2 0 1）で 1 0 0 °C で 2 時間加熱硬化した後、1 4 0 °C で 3 時間加熱硬化することで、硬化した樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

[0058] 硬化条件 (5)

比較例 3 で得た樹脂組成物を型（形状：ランプ形状、大きさ： $\phi$  3）に注入し、青色の発光ダイオード素子を実装したリードフレームを挿した後、オーブン（エスベック社製 G P H H - 2 0 1）で 1 5 0 °C で 7 時間加熱硬化することで、硬化した樹脂で素子を封止した光半導体装置を得た。

[0059] 光線透過率

実施例及び比較例の配合処方による硬化前の硬化性エポキシ樹脂組成物を所定の型に注型し、上記硬化条件にて熱硬化して、厚さ 3 mm のプレートを作製した。分光光度計（島津製作所製 分光光度計 U V - 2 4 5 0）を用いて 4 5 0 nm の光線透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0060] 光度保持率

実施例及び比較例から得られた光半導体装置の全光束を全光束測定機（米国オプトロニックラボラトリーズ社製 マルチ分光放射測定システム OL771）を用いて測定した。さらに、23℃、60%RHの恒温恒湿槽内で300時間、光半導体装置に100mAの電流を流した後の全光束を測定した。次式から、光度保持率を算出した。結果を表1に示す。

$$\{\text{光度保持率}(\%) \} = \{\text{300時間後の全光束}(\text{lm}) \} / \{\text{0時間の全光束}(\text{lm}) \} \times 100$$

[0061] 耐クラック性試験

実施例及び比較例から得た光半導体装置に、−40℃・15分及び120℃・15分を1サイクルとした熱衝撃を、熱衝撃試験機（小型冷熱衝撃装置 TSE-11-A エスペック社製）を用いて400サイクルの試験を行った。その後、クラックの長さをデジタルマイクロスコープ（VHX-900 キーエンス製）を使用して観察し、光半導体装置5個のうち、発生したクラックの長さが90μm以上のものを有する光半導体装置の個数を計測した。結果を表1に示す。

[0062]

[表1]

| 表1                   |                    | 実施例 |     |     |     |     |     |     | 比較例 |     |     |     |     |     |     |
|----------------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                      |                    | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   |
| A<br>剤<br>配<br>合     | CEL2021P           | 100 | 100 | -   | -   | 50  | 70  | 60  | 100 | 100 | 100 | -   | -   | 50  | 40  |
|                      | EHPE3150           | -   | -   | 100 | 100 | 50  | -   | -   | -   | -   | -   | 100 | 100 | 50  | -   |
|                      | YD-128             | -   | -   | -   | -   | -   | 30  | 40  | -   | -   | -   | -   | -   | -   | 60  |
| A剤                   |                    | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B剤                   |                    | 110 | 110 | 110 | 100 | 100 | 100 | 100 | 110 | 110 | 110 | 110 | 100 | 100 | 100 |
| 硬<br>化<br>条<br>件     | ①100°C×5h          | ○   | -   | ○   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
|                      | ②120×7h            | -   | ○   | -   | ○   | ○   | ○   | ○   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   |
|                      | ③120°C×4h          | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | ○   | -   | -   | ○   | -   | -   | -   |
|                      | ④100°C×2h、140°C×3h | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | ○   | -   | -   | ○   | ○   | ○   |
|                      | ⑤150°C×7h          | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | -   | ○   | -   | -   | -   | -   |
| 光線透過率(%)             |                    | 91  | 91  | 90  | 89  | 89  | 90  | 89  | 90  | 91  | 90  | 90  | 89  | 89  | 90  |
| 光度保持率(%)             |                    | 98  | 98  | 96  | 97  | 96  | 91  | 89  | 99  | 98  | 99  | 95  | 96  | 98  | 83  |
| 耐クラック性試験<br>(クラック個数) |                    | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 4   | 5   | 5   | 5   | 5   | 4   | 1   |

## 産業上の利用可能性

[0063] 本発明の製造方法によれば、硬化条件における温度、時間を最適化することにより、透明性に優れ、例えば、光半導体装置の封止材として用いた場合に、耐光性、ヒートサイクル試験における耐クラック性に優れた硬化物を形成することができる。

### 請求の範囲

- [請求項1]           硬化性成分として脂環式エポキシ化合物（A）と、硬化剤（B）と、硬化促進剤（C）とを含み、該脂環式エポキシ化合物（A）の含有量が硬化性成分全量に対して60重量%以上である硬化性エポキシ樹脂組成物を、温度95℃以上135℃以下かつ4.5時間以上の硬化条件で硬化することを特徴とする硬化物の製造方法。
- [請求項2]           請求項1記載の製造方法で製造された硬化物。
- [請求項3]           請求項2記載の硬化物を含む封止材。
- [請求項4]           請求項3記載の封止材を含む光半導体装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070989

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G59/00, H01L23/29, H01L23/31

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                    | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2007-16063 A (San-Apro Ltd.),<br>25 January 2007 (25.01.2007),<br>claims; paragraph [0014]; examples 1 to 4;<br>paragraph [0041]<br>(Family: none) | 1-4                   |
| X         | JP 2003-26763 A (New Japan Chemical Co., Ltd.),<br>29 January 2003 (29.01.2003),<br>claims; paragraphs [0001], [0044]<br>(Family: none)               | 1-4                   |
| A         | JP 2010-53199 A (Daicel Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>11 March 2010 (11.03.2010),<br>the entire specification<br>(Family: none)                   | 1-4                   |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 October, 2011 (13.10.11)Date of mailing of the international search report  
25 October, 2011 (25.10.11)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/070989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                            | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| P, X      | JP 2011-174023 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.),<br>08 September 2011 (08.09.2011),<br>paragraph [0047]<br>(Family: none) | 1-4                   |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/00(2006.01)i, H01L23/29(2006.01)i, H01L23/31(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G59/00, H01L23/29, H01L23/31

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2007-16063 A（サンアプロ株式会社）2007.01.25,<br>特許請求の範囲、[0014]、実施例 1-4、[0041]<br>（ファミリーなし） | 1-4            |
| X               | JP 2003-26763 A（新日本理化株式会社）2003.01.29,<br>特許請求の範囲、[0001]、[0044]<br>（ファミリーなし）         | 1-4            |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 0 . 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

4 J

9 3 4 2

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

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                      |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2010-53199 A (ダイセル化学工業株式会社) 2010. 03. 11,<br>明細書全体<br>(ファミリーなし)   | 1-4            |
| PX                    | JP 2011-174023 A (ダイセル化学工業株式会社) 2011. 09. 08,<br>[0047]<br>(ファミリーなし) | 1-4            |